

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DE SCIENCES CHIMIQUES

Par **Pierre BAUDRY**

Ingénieur E.N.S.C.P.B.

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Etude du résidu carboné et de la liaison fibre/matrice
lors de la pyrolyse de composites carbone/phénolique.

Soutenue le 8 Décembre 2004

Après avis de : Mme S. BONNAMY Rapporteurs
 M. G. FANTOZZI

Devant la commission d'examen formée de :

M.	A. GUETTE	Président
M.	J. LAMON	Rapporteur
Mme	S. BONNAMY	Examineurs
M.	G. FANTOZZI	
M.	R. PAILLER	
M.	G. SAVIGNAT	
Mme	M.-A. DOURGES	Invités
M.	E. PHILIPPE	

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Composites Thermo-Structuraux (UMR CNRS/UB1/Snecma/CEA). Je tiens à remercier M. Naslain, dont j'ai été un étudiant et qui m'a ensuite accueilli au sein du LCTS qu'il dirigeait.

Je remercie M. Guette qui a présidé mon jury de thèse, et qui en tant que directeur du LCTS depuis 2002 s'est impliqué personnellement dans le suivi de ce projet.

Les avis de Mme Bonnamy et de M. Fantozzi, qui m'ont fait l'honneur de juger ce mémoire, m'ont été d'une grande utilité et je tiens à leur exprimer toute ma gratitude. Leur expérience m'a permis de prendre le recul nécessaire sur ces travaux après trois années de forte implication personnelle.

Ce sujet de thèse a été dirigé au LCTS par R. Pailler et M.-A. Dourges. Je les remercie de m'avoir fait profiter de leur expérience, et de la confiance qu'ils m'ont témoignée dans l'orientation et la poursuite de ces travaux.

Ce projet est le résultat d'une collaboration active avec les partenaires que sont le CEA et Snecma Propulsion Solide. Je remercie Guillaume Savignat (CEA- Le Ripault) dont les conseils m'ont permis de progresser dans cette mission, ainsi que Antonio Cosculluela et Jean-Marc Goyenhèche qui ont assuré au LCTS l'interface avec le CEA. Je remercie également Martine Dauchier, Sylvie Loison, Eric Philippe, Hervé Plaisantin (SPS), partie prenante dans l'élaboration des matériaux étudiés, pour leur disponibilité et leur implication dans ces travaux.

Le nombre important de données produites au cours de ce projet de recherche est le fruit de plusieurs collaborations dont je remercie les acteurs : Jacques Lamon et Eric Martin (LCTS) m'ont aidé à explorer les aspects « mécanique » du sujet et les ont validés; Christine Labrugère (CECaMa) est à l'origine des résultats en XPS ; Xavier Bourrat, Jean-Marie Vallerot et Marie-Paule Kovacs (LCTS) ont apporté leurs contributions à ce projet en TEM ; Christian Robin-Brosse et Mohamed Boutar (LCTS) ont collaboré à l'application du test micromécanique présenté au chapitre 1. Plusieurs stages ont favorisé ce projet : celui de Julien Lignac, et celui d'Alexandre Beugnet chargé de la caractérisation des matériaux présentés au chapitre 3.

Les informations et la qualité des résultats obtenus sur les matériaux étudiés s'appuient sur l'expérience et la compétence des personnels techniques du LCTS (B. Humez, M. Alrivie, V. Boutin), du CEA (Le Ripault) et de SPS (J.-F. Moreau).

Je tiens également à remercier le personnel de recherche permanent du LCTS pour sa disponibilité, le personnel administratif (Cécile, Josette, Florence, Christian...) pour sa gentillesse et son efficacité, et l'ensemble des chercheurs non permanents que j'ai eu le bonheur de côtoyer au cours de ce contrat pour leur dynamisme.

Je profite de cette occasion pour ré-exprimer toute mon affection et ma gratitude à ma famille pour leur exemple et leur soutien inconditionnel, ainsi qu'aux amis qui ont partagé de près ou de loin cette expérience. Merci également aux différentes associations sportives officielles du laboratoire.

Merci enfin à Satya pour l'essentiel.

Sommaire

Introduction générale /p.1

Synthèse bibliographique /p.3

Chapitre 1: /p.37

Etude de la liaison fibre/matrice lors de la carbonisation de composites fibre de carbone/résine phénolique.

Communication [1] : “ Caractérisation de la morphologie de surface de fibres de carbone par microscopie à force atomique (AFM) et microscopie électronique à balayage (MEB)” /p.81

Communication [2] : “Influence of PAN-based carbon fibres surface properties on the interfacial bonding to a phenolic matrix. “ /p.87

Chapitre 2: /p.95

Carbonisation des composites 2D fibre de carbone ex-cellulose/résine phénolique.

Communication [3] : “Porosity and structure of carbon fibres reinforced phenolic matrix composites during carbonization. “ /p.129

Chapitre 3: /p.149

Influence des liaisons interfaciales sur le comportement mécanique de composites à matrice mixte C-SiC renforcés par des fibres de carbone ex-PAN.

Conclusion générale /p.169

Annexe

Introduction générale

Les matériaux composites peuvent être définis comme des associations de phases combinant les propriétés spécifiques de leurs constituants. S'inspirant de composites naturels aux propriétés mécaniques exceptionnelles, des matériaux artificiels ont été imaginés, élaborés et améliorés afin d'obtenir la combinaison optimale des propriétés recherchées. Des composites alliant des niveaux de résistance et de rigidité supérieurs à ceux des matériaux naturels connus ont ainsi été créés. Ces composites utilisés en tant que matériaux structuraux s'adaptent aux besoins de domaines de pointe aussi divers que les industries aérospatiales, aéronautiques, nautiques et de loisirs voire médicale pour les composites biocompatibles.

Les applications structurales dans les domaines aéronautique et aérospatial nécessitent, outre les performances mécaniques optimales, des qualités en terme de légèreté et de stabilité des propriétés à haute température. Le carbone représente un constituant de choix pour ces applications thermo-structurales exigeantes, et des matériaux produits à partir d'un renfort de carbone disposé dans une matrice elle-même en carbone ont atteint un ensemble de propriétés inégalé de faible densité, résistance mécanique et aux chocs thermiques, stabilité dimensionnelle et comportementale à haute température, etc... Les composites carbone/carbone (C/C) constituent une famille de matériaux dont les propriétés peuvent être dans une certaine mesure ajustées aux besoins en modulant les caractéristiques du renfort, de la matrice et de l'arrangement des constituants, mais dont le coût d'élaboration reste élevé.

Une méthode relativement peu coûteuse d'obtention de ces composites carbone/carbone est la disposition d'un renfort en carbone dans une matrice en résine phénolique, suivie d'un traitement thermique transformant cette matrice polymère en carbone. Ce procédé peut être utilisé pour élaborer directement des composites C/C, ou pour consolider des structures fibreuses par une fine couche de carbone matriciel avant une mise en œuvre supplémentaire. Dans ce cas, certains paramètres de l'élaboration, comme la pression, la température ou la nature de l'atmosphère peuvent être contrôlés. Les composites à matrice phénolique renforcés par des fibres de carbone sont d'autre part utilisés pour les applications de type « ablatives ». Ainsi, les divergents de tuyères des propulseurs spatiaux, élaborés à partir de renfort carbone et d'une matrice phénolique, vont être soumis lors du décollage à des flux thermiques élevés conduisant à la pyrolyse de la matrice.

L'efficacité du matériau dépend pour cette application de sa résistance aux sollicitations thermo-mécaniques et de sa capacité à dissiper la chaleur par les réactions endothermiques de carbonisation pour isoler thermiquement les composants adjacents. Pour ce second type d'application, les températures et vitesses de chauffe ainsi que les environnements sont extrêmement sévères.

La maîtrise de l'élaboration des C/C pour le premier type d'application et la maîtrise du comportement du matériau pour la seconde requièrent une bonne connaissance de l'état intermédiaire pendant lequel se produisent les phénomènes physico-chimiques concomitant à la pyrolyse de la résine. Cette transformation de la matrice modifie les propriétés du composite. Les études antérieures suggèrent de plus que la liaison entre le renfort en carbone et la matrice constitue un paramètre pouvant influencer le comportement du C/C final. La maîtrise de la mise en œuvre de ce type de composite implique la compréhension et l'évaluation des relations entre les propriétés mécaniques du composite, l'évolution physico-chimique de la matrice et les interactions entre les constituants par l'intermédiaire des interfaces.

L'objet de cette thèse est l'étude de l'évolution du résidu carboné et des interactions liant ce dernier au renfort carbone au sein d'un composite C/C obtenu par pyrolyse d'un composite renfort carbone/matrice phénolique. La bibliographie rappellera dans un premier temps les paramètres et méthodes à considérer pour l'étude de ces systèmes. Une technique originale d'évaluation de la liaison interfaciale dans des composites unidirectionnels à matrice phénolique renforcés par des fibres de carbone et au cours de leur pyrolyse sera proposée dans le premier chapitre, où seront également discutées les importances respectives des paramètres des systèmes étudiés, et en particulier les propriétés de surface des fibres. Le chapitre deux traitera de l'évolution des propriétés structurales de la matrice phénolique lors de sa pyrolyse au sein d'un composite 2D en relation avec les phénomènes interfaciaux et le comportement mécanique des matériaux. Dans la troisième partie, les conséquences de ces relations structure/interfaces seront étudiées sur de nouveaux matériaux à matrice mixte carbone/carbure de silicium consolidés par voie liquide et infiltrés par voie gazeuse. Les interprétations originales sur ces composites, les techniques novatrices mises en jeu et les perspectives ouvertes au cours de ce projet seront exposées en conclusion.

Synthèse bibliographique

I. Composites carbone/carbone élaborés par voie liquide	5
I.1. Fibres de carbone	5
I.1.a. Classification des fibres de carbone	5
I.1.b. Elaboration des fibres de carbone	6
Fibres de carbone ex-PAN	6
Fibres de carbone ex-Cellulose	8
Fibres de carbone ex-Brai isotropes	8
I.1.c. Structure des fibres de carbone	9
Aspect général	9
Microstructure	9
Porosité	11
I.1.d. Propriétés mécaniques et thermiques des fibres de carbone	12
Propriétés mécaniques	12
Propriétés thermiques	14
I.1.e. Propriétés et traitements de surface des fibres de carbone	15
Rugosité et surface développée	15
Fonctions de surface des fibres de carbone	16
Energie de surface des fibres	16
Principaux traitements de surface	16
I.2. Charges de carbone	18
Structure et porosité	18
Réactivité de surface	18
Propriétés mécaniques des résines chargées	18
i.3. Précurseur matriciel phénolique	19
I.3.a. Les résines phénoliques	19
I.3.b. Pyrolyse de la résine phénolique	20
Modèle chimique	20
Variations dimensionnelles	23
Propriétés mécaniques	23
Microstructure et porosité	24
II. Composites C/C ex-C/phénoliques	24
II.1. Exemple de voie d'élaboration	24
II.2. Conséquences de la pyrolyse de la matrice	25
Variations dimensionnelles des fibres	25
Structure de la matrice	26
Porosité	27
Liaison interfaciale	29

II.3. Propriétés mécaniques des C/C.....	30
II.4. Dépendance vis-à-vis de la liaison interfaciale	31
<i>Conclusion</i>	32
<i>Références</i>	34

I. Composites carbone/carbone élaborés par voie liquide.

Une matrice en carbone peut être obtenue par infiltration chimique en phase vapeur (CVI), ou par imprégnation/pyrolyse d'un précurseur liquide ou polymérisé (procédé PIP), voire d'une suspension contenant des charges de carbone. Cette dernière technique peut présenter des avantages de coût, de facilité de mise en œuvre et de rapidité. L'élaboration de composites carbone/carbone consiste à imprégner une architecture fibreuse en carbone par une résine pour obtenir après un cycle de polymérisation adapté un composite à matrice polymère. L'application d'un traitement thermique à ces composites conduit par transformation de la matrice en carbone à un composite carbone/carbone⁽¹⁾. Les propriétés de la matrice peuvent être modifiées par la dispersion de charges telles que des poudres de carbone.

I.1. Fibres de carbone

Le développement des renforts en carbone depuis les années 1950 a conduit à la mise au point de fibres aux propriétés mécaniques élevées. La croissance continue des besoins dans le domaine aérospatial ont conduit à une réduction des coûts de production (de l'ordre de 90% entre 1972 et 1982 pour les fibres de type « ex-PAN »), rendant possible la généralisation de leur emploi dans les domaines industriels des transports.

I.1.a. Classification des fibres de carbone

L'adaptation aux applications particulières des matériaux intégrant ce type de renfort a exigé le développement d'un grand nombre de type de fibres aux caractéristiques et propriétés diverses, et la nécessité d'une classification des fibres de carbone s'est imposée. Le premier type de classification proposé, basé sur les conditions d'élaboration des fibres (et en particulier les traitements thermiques subis) a rapidement montré ses limites au vu de la variété des techniques d'obtention mises au point. Un second classement des fibres de carbone utilise comme critère le type de précurseur. Enfin, la communauté scientifique internationale s'est accordée par l'intermédiaire du comité international sur la nomenclature des carbones et graphite (IUPAC) sur une classification basée sur les propriétés mécaniques des fibres^(2,3).

Type de fibre de carbone	Description	Caractéristiques
UHM	Fibres ultra haut module	$E > 500$ GPa
HM	Fibres haut module	$E > 300$ GPa ; $\sigma_{\text{traction}}/E_{\text{traction}} < 0,01$
IM	Fibres moyen module	$E < 300$ GPa ; $\sigma_{\text{traction}}/E_{\text{traction}} > 0,01$
Low-modulus	Fibres bas module isotropes	$E < 100$ GPa ; σ faible
HT / HS	Fibres haute résistance	$\sigma > 3$ GPa ; $0,02 < \sigma/E < 1,5$

Tableau 1 : Classification IUPAC des fibres de carbone (1987)

I.1.b. Elaboration des fibres de carbone

Les précurseurs utilisés pour la production de fibres de carbone à grande échelle sont à ce jour limités au polyacrylonitrile (PAN), aux précurseurs cellulosiques et aux brais. Un grand nombre de précurseurs potentiels ont été étudiés sans pouvoir égaler globalement les performances et coûts de production des trois cités précédemment : polymères linéaires (polyéthylène, polypropylène, polyvinyl chloride, polyamide...), aromatiques hétérocycliques (polyimides, ...) ou non-hétérocycliques (phénoliques, phénol-formaldéhydes, polyamides, polyphénylènes...). Des voies d'élaboration à partir de précurseurs hydrocarbures gazeux ont également été étudiées.

Les méthodes d'élaboration de fibres de carbone à partir de fibres de PAN, fibres de cellulose ou brai sont techniquement différentes mais intègrent les mêmes étapes :

- (i) traitement de stabilisation pour éviter la fusion de la fibre,
- (ii) carbonisation destinée à transformer le précurseur en carbone par élimination majoritaire des atomes autres que le carbone,
- (iii) traitement haute température complémentaire éventuel afin d'accroître les propriétés mécaniques de la fibre par l'amélioration de l'organisation structurale. Une structure pseudo-graphitique se développe autour de 2000°C, les fibres de carbone étant généralement non graphitables à des températures inférieures à 3000°C.

La mise en œuvre industrielle des fibres de carbone requiert généralement un ensimage facilitant leur manipulation.

Fibres de carbone ex-PAN⁽⁴⁾

Ce type de fibre est le plus répandu en raison du haut rendement en carbone du précurseur, de son point de fusion élevé, de son existence sous forme de fibres textiles et de la possibilité d'orienter fortement les molécules de PAN lors de l'étape

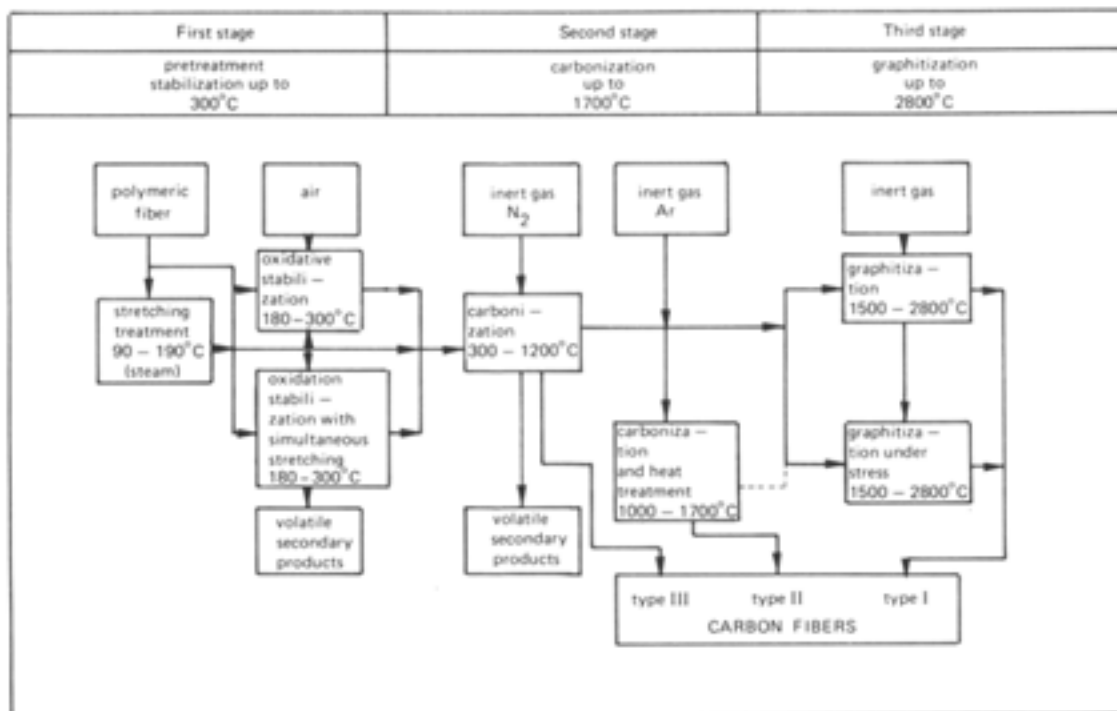


Figure 1 : Procédé d'élaboration des fibres ex-PAN.

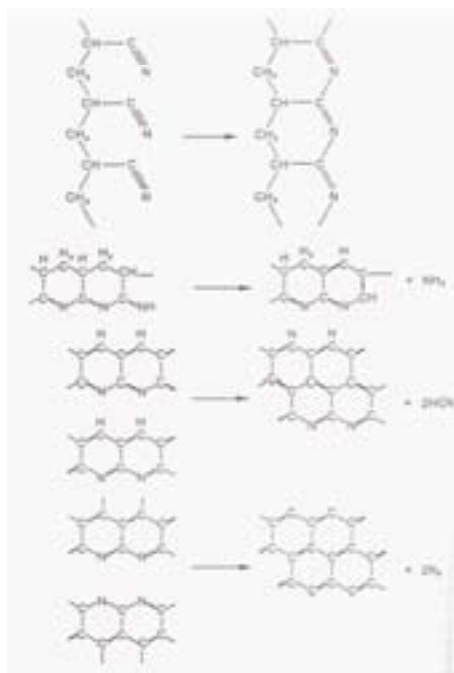


Figure 2 : Exemple de schéma réactionnel simplifié d'élaboration des fibres ex-PAN.

de stabilisation. Cette stabilisation consiste en un traitement à 200-300°C sous atmosphère oxydante et sous tension. La carbonisation s'opère sous atmosphère contrôlée vers 1300-1400°C. Un traitement thermique complémentaire à haute température peut être effectué pour renforcer les propriétés structurales de la fibre (Figure 1 et Figure 2).

Fibres de carbone ex-Cellulose

Les fibres de cellulose naturelles discontinues conduisent en présence d'impureté (lignine) à des fibres de carbone discontinues aux propriétés mécaniques faibles. Les fibres de cellulose artificielles continues (rayonne) produisent des fibres aux caractéristiques supérieures. Ces fibres de carbone sont obtenues par pyrolyse ($T < 400^\circ\text{C}$) puis carbonisation ($T < 1500^\circ\text{C}$). Un traitement haute température ($T > 2500^\circ\text{C}$) peut être effectué selon les caractéristiques finales recherchées (Figure 3).

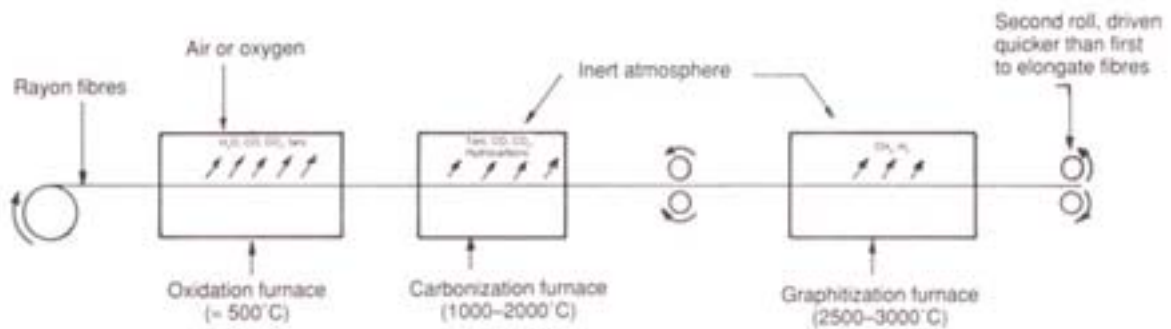


Figure 3 : Exemple de procédé d'élaboration des fibres ex-rayonne.

Fibres de carbone ex-Brai isotropes

Les brais les plus courants sont obtenus à partir de pétrole, asphalte et houille. Ce précurseur est disponible en grande quantité et généralement peu coûteux. A la stabilisation de ce précurseur (250-400°C) s'ajoute une phase de purification qui vient tempérer l'attrait économique de cette voie d'élaboration. La carbonisation s'opère entre 1000 et 1500°C, et la pseudo-graphitisation entre 2000 et 3000°C (Figure 4). Les fibres élaborées à partir de brais usuels sont isotropes.

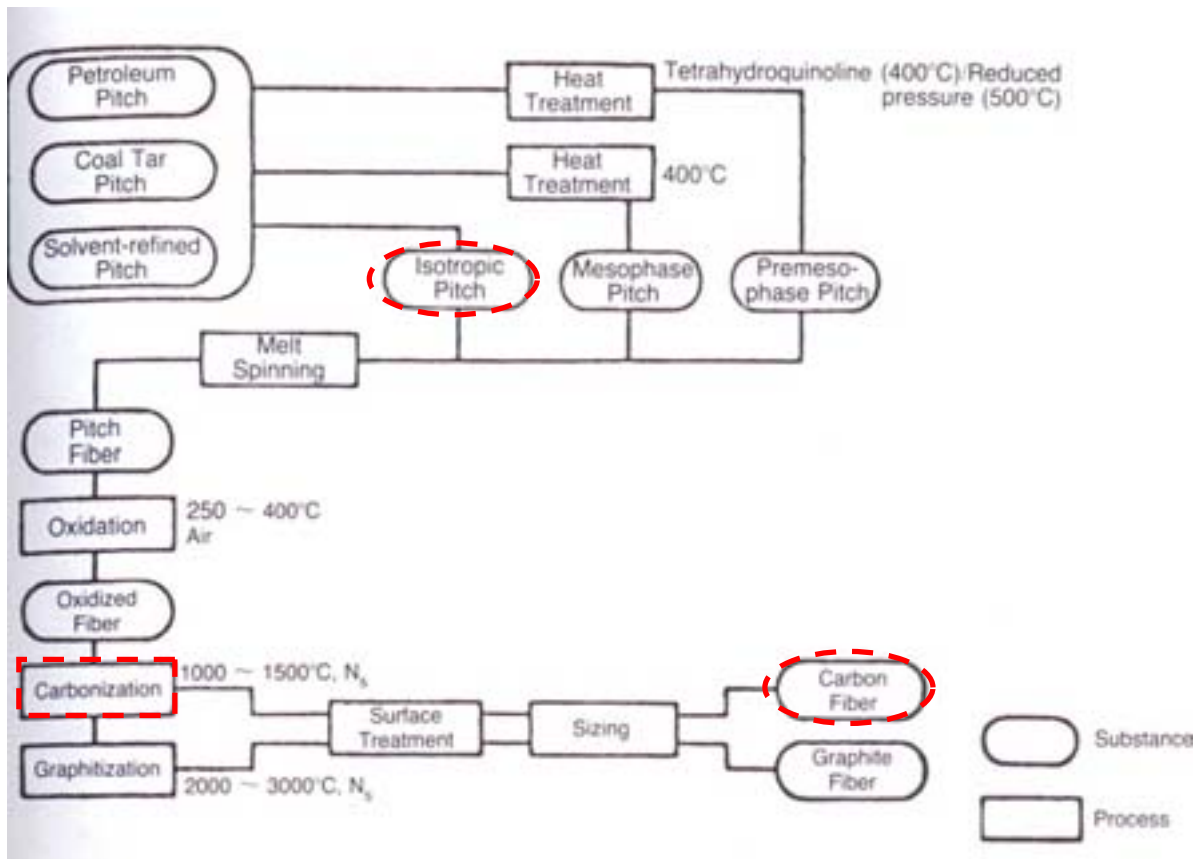


Figure 4 : Procédé d'élaboration des fibres ex-brai (les étapes pour obtenir une fibre de carbone ex-brai isotrope sont surlignées).

I.1.c. Structure des fibres de carbone

Aspect général

Suivant le précurseur, l'aspect des fibres de carbone diffère. Les fibres ex-brai isotropes présentent une section circulaire (Figure 5). Les fibres ex-PAN sont caractérisées par des stries longitudinales en surface (Figure 6). Quant aux fibres ex-rayonne, elles sont généralement reconnaissables à leurs sections polylobées (Figure 7).

Microstructure

La microscopie électronique en transmission permet d'obtenir par mesure directe les valeurs des paramètres structuraux L_c et L_a caractérisant les unités texturales de base (Figure 8). Les fibres de carbone ex-cellulose et ex-brai isotropes, possèdent des domaines cohérents de faibles dimensions. Les fibres ex-PAN possèdent une structure hétérogène (structure transverse), avec un cœur moins organisé (feuillet de graphène plus petits et plus plissés) que leur surface.

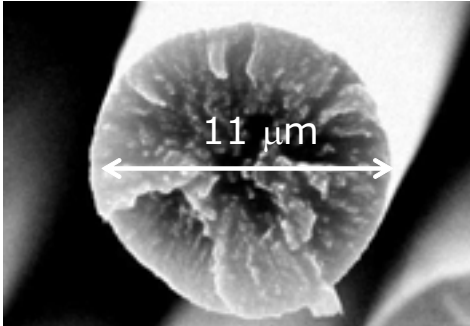


Figure 5 : Fibre ex-brai isotrope observée en MEB.

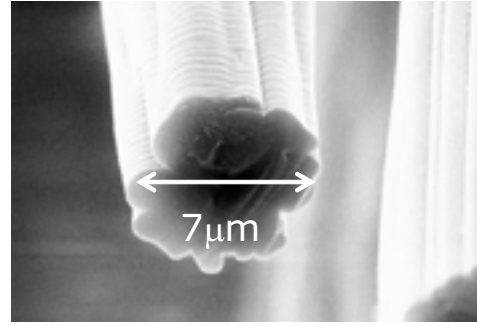


Figure 7 : Fibre ex-cellulose observée en MEB.

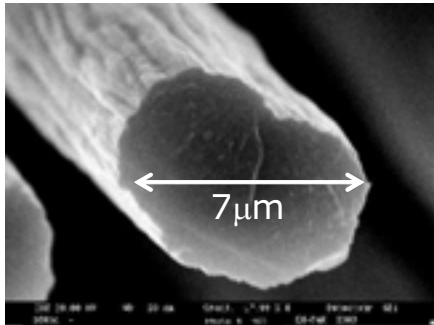


Figure 6: Fibre ex-PAN observée en MEB.

Les longueurs de domaines cohérents sont plus importantes à la périphérie de la fibre (Figure 9). L'observation des fibres ex-PAN à l'échelle atomique a été effectuée par microscopie à champ proche^(5,6). L'orientation des cristallites semble être majoritairement parallèle à la surface, mais on peut noter quelques plans de graphène émergeant perpendiculairement à la surface. Les fibres ex-PAN possèdent une structure en carbone turbostratique dont les feuillets s'orientent préférentiellement suivant l'axe de la fibre (structure longitudinale). L'anisotropie des fibres de carbone peut être améliorée par élaboration sous tension, ou par un traitement thermique haute température permettant la réorganisation des plans de graphène et l'augmentation de la taille des domaines cohérents (Figure 10).

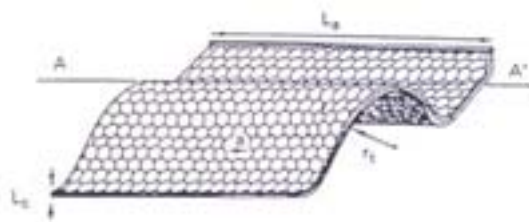


Figure 8 : Longueurs caractéristiques L_a et L_c d'une unité texturale de base (d'après Guigon⁽⁷⁾)

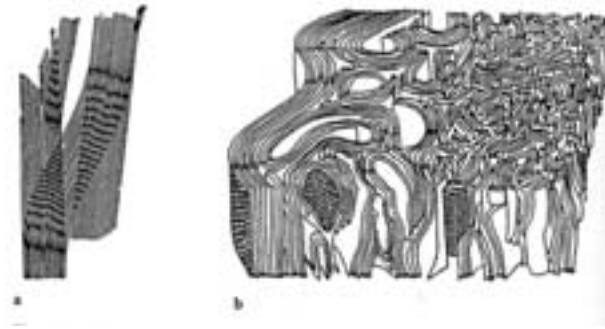


Figure 9 : Représentation de la structure d'une fibre de carbone ex-PAN (Johnson,1987). Structure longitudinale avec interconnection des couches de graphène (a) et coupe transverse (b).

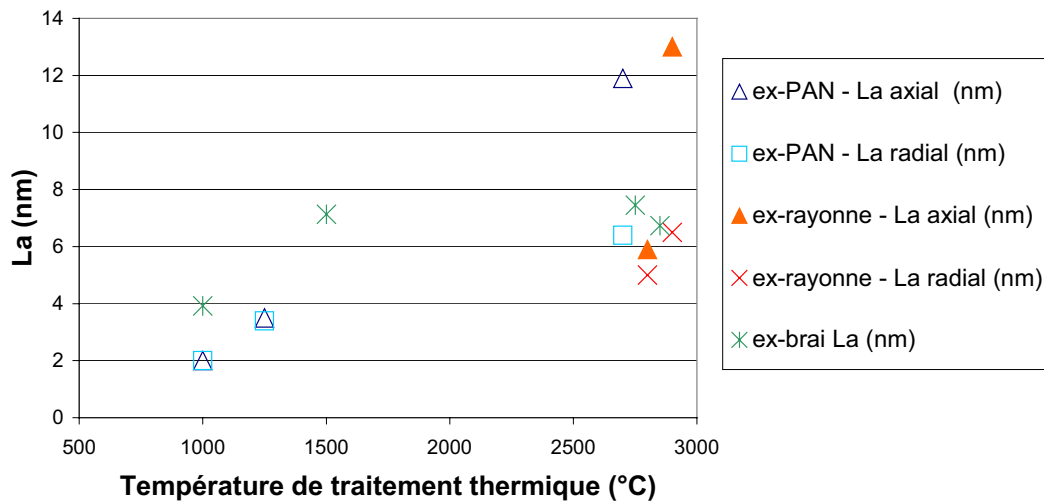


Figure 10 : Evolution de la taille des unités texturales de base de fibres de carbone avec la température de traitement thermique (d'après Johnson, p.52 ; Fourdeux et al.,p.57 ;Hawthorne,p.81 – Ref.⁽⁸⁾).

Porosité

La porosité des fibres de carbone a été mise en évidence par les techniques de densimétrie, adsorption de gaz, diffraction des rayons X aux petits angles, microscopies électroniques, à force atomique et à effet tunnel. Il apparaît que la majorité des pores présents sur les fibres ex-PAN (Figure 11) et ex-rayonne se présentent sous la forme d'aiguilles (~2-3nm, longueur >20-50nm) orientées suivant l'axe de la fibre⁽⁹⁾. L'application d'une contrainte sur les fibres conduit à la réduction de la porosité par effondrement des pores de faible diamètre. Lors d'un traitement haute température, le diamètre des pores augmente légèrement, mais la réorganisation structurale du carbone peut entraîner la disparition des pores de plus

faibles dimensions. L'étude de la porosité de fibre ex-PAN par adsorption de gaz a démontré que les pores ouverts en surface se refermaient progressivement lors d'un traitement thermique, pour n'être plus accessibles à l'hélium à 1200°C. Le même phénomène est observé sur les fibres ex-cellulose à plus haute température. La porosité des fibres ex-cellulose a été caractérisée comme un réseau interconnecté de pores dont le diamètre augmente avec la température d'élaboration jusqu'à 1000°C environ.

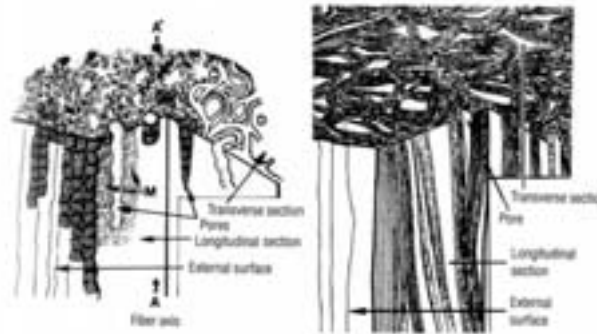


Figure 11 : Modèles structuraux de fibres ex-PAN. (a) fibre HT, (b) fibre HM. (d'après Guigon⁽¹⁰⁾).

I.1.d. Propriétés mécaniques et thermiques des fibres de carbone

Propriétés mécaniques

Les Figure 12 et Figure 13 démontrent qu'il existe une relation étroite entre la structure des fibres de carbone et leur module d'élasticité. Les fibres anisotropes (fibres ex-PAN) possèdent un module d'élasticité d'autant plus fort (Tableau 2) que les domaines cohérents sont susceptibles de se réaligner suivant l'axe de la fibre (Figure 14). Cette théorie explique également la tendance de ces fibres à se rigidifier sous contrainte⁽¹¹⁾. Les fibres isotropes présentent des modules d'Young plus faibles en raison de leur désorganisation structurale.

Le niveau de contrainte à rupture d'un type de fibres est relié à la taille des populations de défauts critiques répartis statistiquement dans la fibre. De ce fait, la température d'élaboration, le type de précurseur vont être déterminants pour cette caractéristique. L'hétérogénéité structurale surface/cœur joue également un rôle important lorsque les populations de défauts sont différentes en surface et en cœur des fibres⁽¹²⁾. Les défauts de surface sont généralement critiques pour les fibres ex-PAN n'ayant pas été traitées au delà de 1200°C, ils peuvent consister en des porosités de surface ou des inclusions d'impuretés provenant du précurseur. La

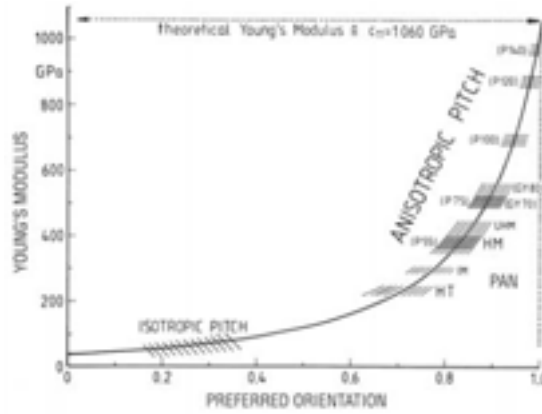


Figure 12 : Module d'Young des fibres de carbone ex-PAN et ex-brai en fonction de l'orientation moyenne des unités texturales de base avec l'axe de la fibre (d'après Fitzer⁽¹³⁾).

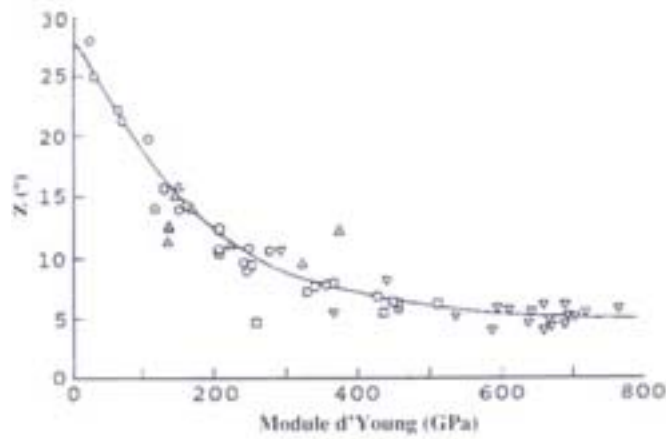


Figure 13 : Angle d'orientation moyen entre les unités texturales de base et l'axe de la fibre (Z , °) en fonction du module de fibres de carbone (d'après Bacon⁽¹⁴⁾).

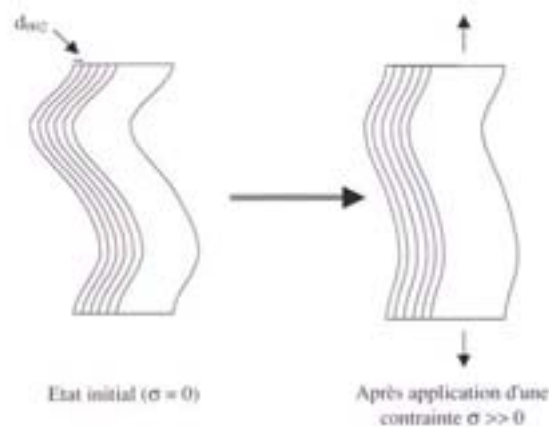


Figure 14 : Alignement sous contrainte des plans de graphène avec l'axe de la fibre. (d'après Sauder⁽¹⁶⁾)

disparition de ces défauts -obtenue par exemple par bombardement ionique- conduit les fibres à rompre au niveau de défauts internes⁽¹⁵⁾, à des contraintes à ruptures plus élevées que celles correspondant aux défauts externes.

Fibres	Diamètre des monofilament (μm)	Densité	Module Longitudinal E_f' (Gpa)	Module transverse E_f (GPa)	Contrainte à rupture σ_R (MPa)	Déformation à rupture ε_R (%)	Module de Weibull m
PANEX33 (ex-PAN)	~7 (3)	1,79 à 1,85 (3)	~235 (3)		3100 (3)	1,05 (3)	5,9 (3)
HTA-12K (ex-PAN)	6,95 (3)	1,77 (2)	300 (1) 238,8 (2)	20 (1)	3959 (2)		
T300 (ex-PAN)			225 (4) 220 (5)	13,8 (5)	2406 (4) 3102 (5)	1,21 (4)	
XN05 (ex-brai)	~10 (3)	1,65 (3)	54 (3)		1180 (3)	2,07 (3)	7,2 (3)
FC2 (ex-rayonne)	~6,5 (6)	1,99 (3)	34 (3) ~30 (6)		880 (3) ~1200 (6)	2,6 (3)	7,2 (3)

Tableau 2. Propriétés mécaniques de fibres de carbone commerciales¹.

Propriétés thermiques

La conductivité thermique des fibres de carbone est une propriété très importante dans la perspective de l'intégration de ces renforts dans des composites aux applications thermo-structurales. La valeur de conductivité thermique croît globalement d'un ordre de grandeur environ entre les fibres ex-cellulose ou ex-brai isotrope et les fibres ex-PAN. L'évolution des conductivités thermiques des fibres de carbone à haute température a fait l'objet d'études récentes⁽¹⁶⁾.

¹ Ref : (1) C.Y. Hui, D. Shia, L.A. Berglund, *Compos. Sci. And Technol.* 59 (1999) 2037-2046 & J. Varna, R. Joffé, L.A. Berglund, *Compos. Sci. And Technol.* 56 (1996) 1105-1109 (2) G.Lüdenbach, P.W.M. Peters, D. Ekenhorst, B.R. Müller, *J. Europ. Cer. Soc.* 18 (1998) 1531-1538C. (3) Sauder C., Relation microstructure/propriétés à haute température dans les fibres et matrices de carbone, Thèse UBI (N°2477) (2001) (4) Yuanxin Zhou, Yuanming Xia, *Compos. Sci. And Technol.* 61 (2001) 2017-2023. (5) P. Tan *et al*, *Composite Structures* 47 (1999) 797-804. (6) Données fournisseur.

Fibres	Dilatation thermique longitudinale	Conductivité thermique
	$\Delta L/L_0$ (%) à 1000°C	($\omega \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
PANEX33 (ex-PAN)	0,07-0,12	12-16
XN05 (ex-brai isotrope)	0,23	4,3 –5,4
FC2 (ex-rayonne)	0,25	3-6

Tableau 3. Conductibilités et dilatation thermique des fibres de carbone.

I.1.e. Propriétés et traitements de surface des fibres de carbone

Les excellentes propriétés mécaniques des fibres de carbone doivent être efficacement conférées aux composites dans lesquels elles sont intégrées. Ceci s'opère par l'intermédiaire des interfaces fibre/matrice, et met en jeu la surface des fibres. Les facteurs déterminant de ce transfert de performance au niveau des fibres sont : la morphologie de surface des fibres (surface d'échange développée avec la matrice, rugosité), la chimie de surface des fibres (capacité d'interactions chimiques) et les énergies de surface de ces fibres (capacité d'interactions physiques, mouillage).

Rugosité et surface développée

Les fibres ex-Brai et ex-PAN ont des sections et des surfaces généralement plus régulières que celles des fibres ex-cellulose à l'échelle microscopique.

Les fibres ex-PAN et ex-Brai possèdent une surface spécifique beaucoup plus faible que les fibres ex-cellulose (Tableau 4). Les surfaces spécifiques des fibres de carbone décroissent lorsque la température d'élaboration augmente, conséquence de la fermeture progressive de la microporosité et des réorganisations structurales⁽³⁾.

Fibres	Surface spécifique (m^2/g)
PANEX33 (ex-PAN)	0,4-0,6
TC2 (ex-rayonne)	100-300

Tableau 4. Surfaces spécifiques des fibres de carbone.

La rugosité est supposée entrer en jeu au niveau des interfaces dans des composites testés en traction⁽⁸²⁾.

Fonctions de surface des fibres de carbone

Les éléments (C, O, N et impuretés) et les fonctions de surface des fibres de carbone varient en fonction des précurseurs et de la température d'élaboration, ainsi que de la capacité de la fibre finale à capter l'oxygène ambiant⁽³⁾. Les taux d'oxygène et d'azote en surface des fibres diminuent lorsque la température d'élaboration augmente. Des études portant sur la composition chimique de fibres de carbone ex-PAN et ex-rayonne ont montré l'existence de groupes fonctionnels oxygénés de types carboxylique, carbonyle et phénolique en surface de ces fibres⁽³⁾.

Energie de surface des fibres

L'énergie de surface élevée des fibres de carbone peut être divisée en ses deux composantes (polaire et dispersive) et mesurée par la méthode des deux liquides⁽¹⁷⁾ qui dérive des mesures d'angles de contact (évaluation de la mouillabilité). Le faible diamètre des fibres impose de plus une méthode tensiométrique. La mesure de la composante dispersive de l'énergie de surface peut être affinée en chromatographie inverse.

L'estimation du travail thermodynamique d'adhésion permet d'évaluer la liaison chimique interfaciale. Ramanathan⁽¹⁸⁾ *et al.* ont comparé l'estimation de ce travail par mesure de mouillabilités d'une part, et tests micromécaniques (pull-out) d'autre part. Les deux méthodes donnent les mêmes tendances pour des fibres de carbone HS, mais invalident la première technique pour des fibres HM.

Principaux traitements de surface

Différents traitements des fibres ont été étudiés pour adapter leurs propriétés de surface à la liaison interfaciale voulue avec une matrice donnée. D'une façon générale, ces traitements augmentent la surface développée et/ou la fonctionnalisation de surface des fibres (Figure 15, Tableau 5).

La modification des fonctions de surface d'une fibre de carbone (basique ou acide) peut renforcer la liaison interfaciale^(18,19). Les techniques de traitement de surface des fibres comprennent l'oxydation en phase gazeuse^(3,20), l'oxydation en phase liquide^(21,22,23,24), la whiskerisation²⁵, le coating carbone et le greffage de polymère^(26,27) ou le traitement anodique acide⁽²⁸⁾. Les résultats d'observations par microscopies⁽²⁹⁾ de fibres soumises au traitement de surface par oxydation anodique sont assez contradictoires : Qin⁽³⁰⁾ *et al.* n'observent aucune modification de la rugosité,

Hoffman⁽³¹⁾ *et al.* repèrent des piqûres à l'échelle micrométrique uniquement, tandis que Marshall⁽³²⁾ *et al.* puis Zhdan⁽³³⁾ *et al.* remarquent en plus des sillons à l'échelle nanométrique dus à l'enlèvement des débris mal attachés à la fibre.

Il est également établi que la contrainte de rupture interfaciale des composites C/C ex-C/Phénolique augmente avec le taux d'oxygène présent à la surface des fibres. Les fonctions chimiques C-OH, C=O et COOH sont en particulier identifiées⁽³⁴⁾ comme favorisant de façon importante la liaison fibre-matrice. Quelques techniques électrochimiques en présence d'électrolytes basiques permettent d'augmenter le rapport O/C à la surface des fibres de carbone^(35,36,37,38).

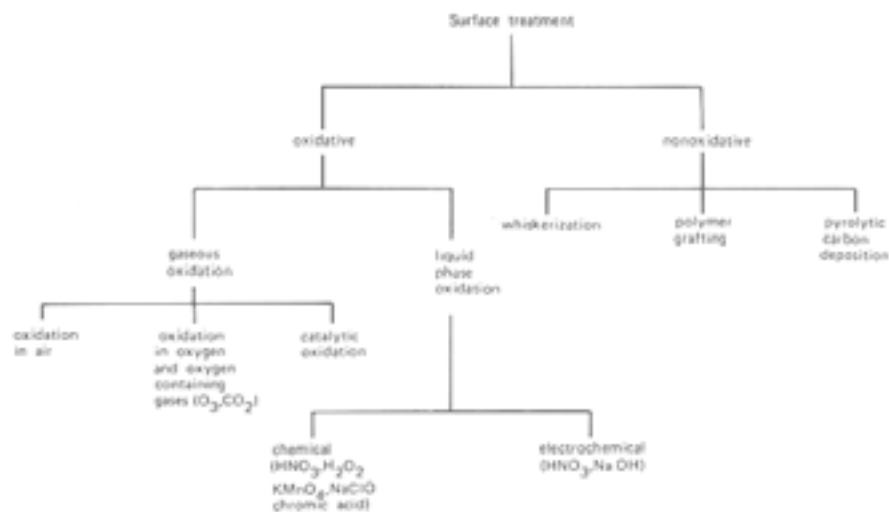


Figure 15 : Principaux traitements de surface appliqués industriellement aux fibres de carbone.

Table 1 Surface Treatment of Carbon Fiber and Improvement of Composite ILSS

Treatment	Improvement in ILSS (%)
Gaseous oxidation (air, ozone, RF plasma)	10-15
Liquid-phase oxidation (HNO ₃ , NaClO, electrolytic)	100-200
Whiskerization (Si ₃ N ₄ , TiO ₂ , SiC)	200-300
Pyrolytic carbon coating (CH ₄ , FeC, SiC)	60-100
Polymer grafting	80-100

Tableau 5 : Ordre de grandeur de modification de la liaison interfaciale fibre de carbone/résine organique (ILSS : InterLaminar Shear Strength ou contrainte en cisaillement interlaminaire) en fonction des traitement de surface appliqués aux fibres de carbone.

Les fibres de carbone présentent une variété de propriétés structurales, chimiques, mécaniques et thermiques qui dépend principalement du type de précurseur, des procédés d'élaboration, de la température d'élaboration et des traitements thermiques ou chimiques de finition (ensimage). Leurs propriétés de surface (chimie de surface et rugosité) sont mises en jeu lors de leur association avec une matrice dans un composite et peuvent déterminer l'intensité de la liaison fibre/matrice.

1.2. Charges de carbone

Les propriétés de la matrice peuvent être adaptées par l'adjonction d'une charge. La dispersion de noirs de carbone dans une matrice polymère peut entraîner une modification de ses propriétés mécaniques et de sa conductivité thermique.

Structure et porosité

Les noirs de carbone sont des solides finement divisés obtenus généralement par craquage thermique d'hydrocarbures. Leur granulométrie, leur forme et leur porosité varient principalement en fonction des conditions d'élaboration⁽³⁹⁾. Leur structure est amorphe et isotrope. De nombreuses études ont mis en évidence la microporosité présente en surface de noirs de carbone.

Réactivité de surface

Les techniques utilisées pour caractériser la surface des fibres de carbone s'appliquent également aux noirs de carbone. Les méthodes les plus utilisées sont l'adsorption de gaz^(40,41,42) et récemment la chromatographie inverse en phase gazeuse⁽⁴³⁾. Des corrélations ont été mises en évidence entre les deux techniques⁽⁴⁴⁾, mais le concept d'énergie de surface ne s'applique pas directement *a priori* pour les carbonés⁽⁴⁵⁾. La répartition des sites actifs en surface des noirs de carbone est hétérogène, et certains auteurs avancent une déconvolution de l'énergie globale de surface en quatre valeurs correspondant aux sites de surface sp², sp³, bords de plan émergents et entailles⁽⁴⁶⁾.

La réactivité de surface des noirs de carbone peut être modifiée comme pour les fibres par graphitisation, greffage polymère, traitement plasma et oxydation⁽⁴⁷⁾.

Propriétés mécaniques des résines chargées

La dispersion de charge de noir de carbone dans un polymère a pour conséquence de rigidifier la matrice. Une dispersion inhomogène peut entraîner une diminution de

la contrainte à rupture (Figure 16) du matériau en raison des défauts introduits par les inhomogénéités de dispersion et des concentrations de contraintes générées. Une dispersion peut augmenter la ténacité du matériau en favorisant la dissipation par microfissures de l'énergie des fissures se propageant. Les fractographies d'un matériau résine phénolique/noir de carbone (20%mass.) présentent un grand nombre de petites surfaces de ruptures fragiles. Ceci est dû à la propagation préférentielle des fissures aux interfaces charge/matrice⁽⁴⁸⁾. Les propriétés de conductivités thermiques et électriques sont également augmentées par l'ajout de ces charges.

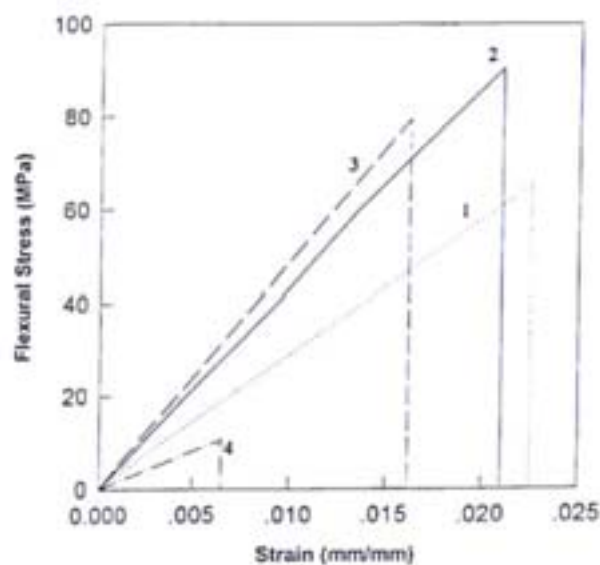


Figure 16 : Modification des propriétés mécaniques d'une résine phénolique par l'introduction de charges. (1 .résine non chargée 2.verre 3.noir de carbone 4.céramique)

i.3. Précurseur matriciel phénolique

i.3.a. Les résines phénoliques

La sélection du précurseur polymère de la matrice carbone se fait sur les critères

- (i) de haut rendement en carbone lors de la pyrolyse,
- (ii) de faible viscosité de la résine non polymérisée,
- (iii) de mouillage élevé des fibres constituant le renfort par cette résine,
- (iv) de retrait modéré de la résine à la polymérisation
- (v) et des propriétés microstructurales et mécaniques adaptées du carbone résiduel pour les C/C.

Les résines phénoliques satisfont les quatre premiers critères, tout comme les résines furaniques qui ont un rendement en carbone plus faible et les résines polyimides moins utilisées en raison de leur coût et difficulté d'emploi⁽⁴⁹⁾.

Les résines phénoliques sont constituées de chaînes de motifs phénoliques reliés par des ponts méthylènes, et sont obtenues par polycondensation de monomères polyfonctionnels phénol et formaldéhyde. Après polymérisation, elles constituent un réseau tridimensionnel amorphe et infusible. Aux propriétés décrites plus haut s'ajoutent des performances correctes en terme d'isolation thermique.

Le rendement en carbone lors de la pyrolyse est influencé par le taux de carbone initial et le mécanisme de pyrolyse du précurseur, la pression, la température, les vitesses et durées de traitement thermique⁽⁵⁰⁾.

I.3.b. Pyrolyse de la résine phénolique

Modèle chimique

La pyrolyse d'une résine phénolique polymérisée à 180°C met en jeu plusieurs réactions mises en évidence par les pertes de masses consécutives à l'élimination de différents produits. Ces étapes constatées lors de la pyrolyse de résines phénoliques jusqu'à 1000°C ont donné lieu à de nombreuses propositions de mécanismes. Ouchi⁽⁵¹⁾ et Jackson⁽⁵²⁾ ont proposé chacun un mécanisme, qui s'opposent sur de nombreux points, et en particulier sur la réaction générant l'eau à basse température. De plus, si H₂ intervient de manière continue pour Ouchi, Jackson considère que ce gaz n'est jamais disponible dans le milieu réactionnel, mais que O₂ est en revanche produit et réagit pour permettre l'oxydation de la résine. A la différence de ceux de ses prédécesseurs, le modèle de Parker⁽⁵³⁾ (Figure 17) prend en compte l'évolution des phénols et crésols au cours de la pyrolyse. Par ailleurs, ce dernier modèle considère que l'eau produite ne réagit pas avant les étapes ultimes du schéma réactionnel de pyrolyse. Trick & Saliba⁽⁵⁴⁾ ont étudié ces mécanismes appliqués au composite C/phénolique par spectrométrie FTIR (infrarouge à transformée de Fourier) et par analyse des gaz émis entre 300°C et 900°C. Ils en déduisent un mécanisme se déroulant sur trois zones de température principales pour une pyrolyse à 1°C/min.

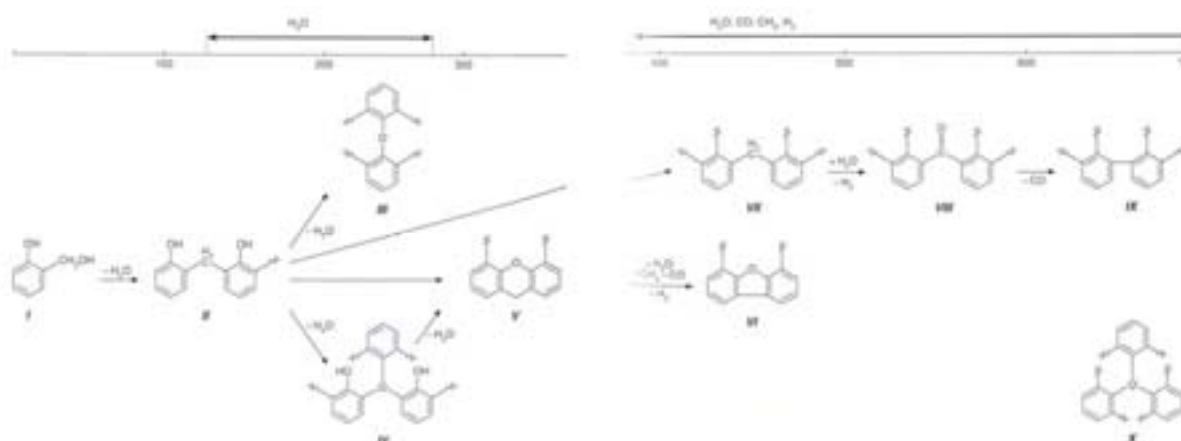


Figure 17 : Mécanismes de pyrolyse proposés antérieurs au modèle de Trick et Saliba (Parker).

La première étape (Figure 18) entre 300 et 550°C produit des phénols et crésols par rupture de ponts méthylène en bout de chaîne phénolique. Des molécules d'eau sont également formées lors de la condensation entre les ponts méthylènes et les fonctions hydroxyles de la résine. Ce mécanisme diffère des modèles antérieurs en considérant qu'il n'y a pas formation de ponts ou cycles éther à ces basses températures.

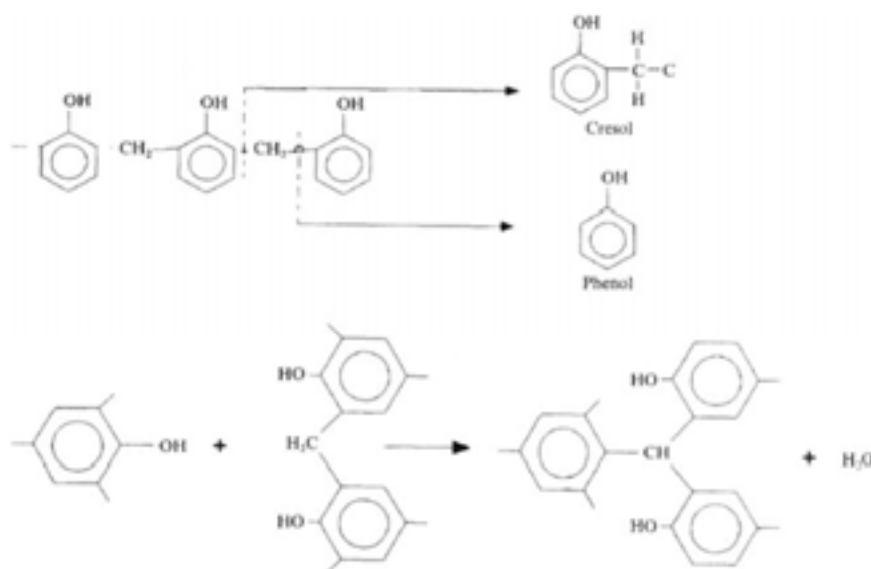


Figure 18 : Mécanisme de pyrolyse selon Trick et Saliba (étape 1). Rupture/condensation au niveau des ponts méthyléniques.

La seconde étape consiste en la suppression de ces liaisons entre 400 et 800°C. Les réactions identifiées sont la formation de cycles éthers par élimination d'une molécule d'eau entre deux fonctions hydroxyles des groupes phénoliques (Figure 19). De l'hydrogène est également produit suite à la déshydrogénation des ponts -CH- et -

CH₂- initialement présents dans la résine. Au cours de cette seconde étape, les produits des réactions précédentes (H₂O et H₂) commencent également à réagir avec les ponts méthyléniques. La structure de la résine évolue vers des cycles aromatiques directement reliés par une liaison C-C après élimination des ponts méthyléniques –CH₂- sous forme de H₂ et monoxyde de carbone CO par réaction avec l'eau d'une part, et sous forme de méthane CH₄ par réaction avec le dihydrogène H₂ d'autre part.

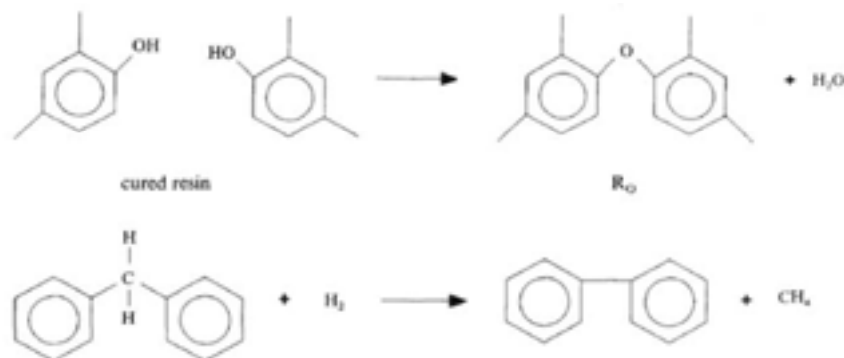


Figure 19 : Mécanisme de pyrolyse selon Trick et Saliba (étape 2). Formation des ponts éthers et déshydrogénation des ponts méthyléniques.

La troisième étape entre 560 et 900°C met en jeu la déshydrogénation de la structure carbonée qui entraîne la coalescence des cycles aromatiques avec formation de H₂.

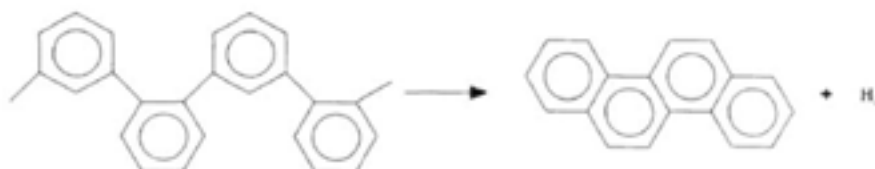


Figure 20 : Mécanisme de pyrolyse selon Trick et Saliba (étape 3). Déshydrogénation de la structure carbonée.

Cette étude de la pyrolyse a également été menée par Buffard⁽⁵⁵⁾ sur la résine phénolique Phéno101 jusqu'à 950°C à une vitesse de montée en température de 10 à 100°C/Min. Les techniques de caractérisation utilisées sont la spectrométrie FTIR et analyse thermo-gravimétrique couplée à la spectrométrie de masse (ATG-SM), et le modèle de Trick & Saliba a été qualitativement confirmé dans ces conditions. Les différences sur les domaines de température des trois étapes réactionnelles ont été reliées aux vitesses de traitement thermique différentes.

Dans le cas de modification chimique de la résine phénolique, des différences sur les domaines de température apparaissent mais les étapes fondamentales du modèle restent identiques. Ainsi, les modifications de fonction chimiques opérées par

Nairn⁽⁵⁶⁾ sur les résines phénoliques augmentent leur stabilité thermique mais ne bouleversent pas le schéma réactionnel de pyrolyse. De même, la présence d'une charge de carbone (noir de carbone ou graphite, 10%mass.) n'a pas d'influence sur le schéma réactionnel de la résine.

Pour des températures de traitement inférieures à 1000°C, on considèrera donc le mécanisme présenté ci-dessus. Ce mécanisme souligne l'importance de l'eau dans le schéma réactionnel, successivement produit et réactif. Il implique également un grand nombre de réorganisation des liaisons chimiques, en particulier au cours de la seconde étape (suppression des ponts éther et méthylène).

Variations dimensionnelles

La carbonisation d'une résine phénolique s'accompagne d'une contraction volumique isotrope (Figure 21).

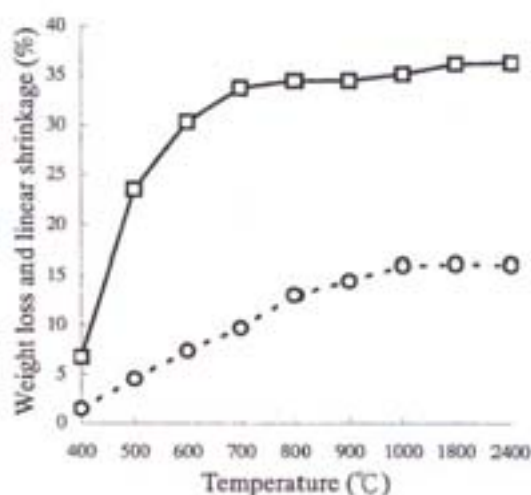


Figure 21 : Perte massique (□) et retrait linéaire (○) d'une résine phénolique en fonction de la température de traitement thermique (Ko et al.⁽⁵⁷⁾)

Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques (module en flexion) de la résine phénolique en cours de pyrolyse passent par un minimum⁽⁵⁸⁾ (conséquence de la fissuration et/ou de la porosité) avant d'augmenter de nouveau au delà de la température permettant le réarrangement de la structure carbonée résiduelle.

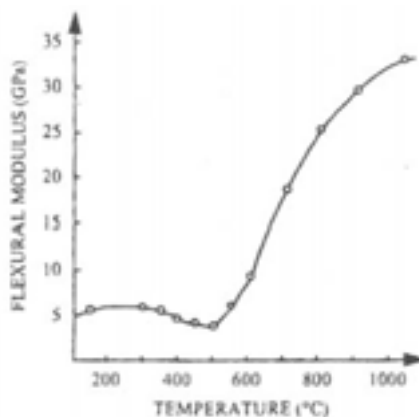


Figure 22. Module en flexion d'une résine phénolique en fonction du traitement thermique (Lausevic et al. Carbon 24 (1986)).

Microstructure et porosité

Le carbone résiduel formé lors de la pyrolyse de la matrice phénolique est turbostratique. Ce carbone isotrope possède des unités structurales de base de très faibles dimensions non graphitisables^(59,60) et présente une porosité fermée⁽⁶¹⁾. Krosonov *et al.*⁽⁶²⁾ rapportent qu'une charge appliquée sur le matériau lors de sa carbonisation entre 400 et 600°C entraîne une graphitisation de la matrice à des températures de 2800°C. Ceci résulterait d'un effet d'organisation sous contrainte lors de la phase déterminante que constitue la pyrolyse de la matrice.

La pyrolyse de matrices organiques de type phénolique s'accompagne de nombreux phénomènes concomitants : transformation chimique de la résine, dégagements gazeux importants, retrait volumique interagissant avec les propriétés du matériau (porosité, contraintes internes, propriétés mécaniques).

II. Composites C/C ex-C/phénoliques

II.1. Exemple de voie d'élaboration

Les fibres de carbone sont rassemblées sous forme de fils, puis peuvent être tissées en préformes. La dispersion de charges dans la matrice s'effectue au niveau du bain d'imprégnation. La résine chargée ou non est ensuite pré-polymérisée sous vide puis polymérisée avec un traitement thermique adapté.

Un traitement thermique jusqu'à 1000°C entraîne la pyrolyse de la résine polymère et produit un composite constitué d'une matrice carbonée (ex-résine phénolique) chargée ou non et renforcée par des fibres de carbone.

Les matériaux carbone/carbone nommés C/C dans la suite de l'étude sont implicitement obtenus par cette voie d'élaboration.

II.2. Conséquences de la pyrolyse de la matrice

Variations dimensionnelles des fibres

Lüdenbach *et al.*⁽⁶³⁾ (Figure 23) ont étudié la stabilité dimensionnelle et l'évolution entre 500 et 1600°C des paramètres structuraux de fibres HT Tenax (HTA 12K) seules ou associées à une matrice phénolique (60% massique en fibre). Lors d'une montée en température de 200°C/min, les fibres HTA isolées subissent un retrait correspondant à l'achèvement de leur organisation. Cette phase débute à une température (800°C) inférieure à leur température d'élaboration sous tension (1400°C). Associée à une matrice phénolique, cette fibre évolue différemment lors de la pyrolyse du composite. Une première phase de diminution de l'organisation de la fibre, associée par l'auteur à une relaxation des contraintes d'élaboration internes à la fibre débute à 400°C jusqu'à 1000°C. Le processus d'organisation a ensuite lieu comme dans la fibre isolée.

Ces mêmes auteurs ont rapporté⁽⁶⁴⁾ que si une contrainte en traction suffisante était appliquée sur un composite 2D du même type pyrolysé à 1000°C, le retrait du composite n'était pas effectif, mais se produisait lors d'un traitement ultérieur à 1000°C. Ils en déduisent que si la contrainte en traction prévient le retrait de la fibre, une contrainte en compression augmenterait son retrait. Le retrait de la matrice impliquant une contrainte axiale en compression, il est supposé influencer l'évolution dimensionnelle et structurale de la fibre.

Les variations thermiques anisotropes des fibres ont d'autres conséquences dans les composites 2D, où les zones de croisement ou les décrochements pourraient donner naissance à des contraintes locales supplémentaires⁽⁶⁵⁾.

Les fibres permettent de limiter les variations dimensionnelles d'un matériau composite C/phénolique au cours de sa carbonisation, mais la rigidification globale du système entraîne une augmentation proportionnelle du taux de contrainte résiduelle interne lors de la pyrolyse⁽⁶⁶⁾.

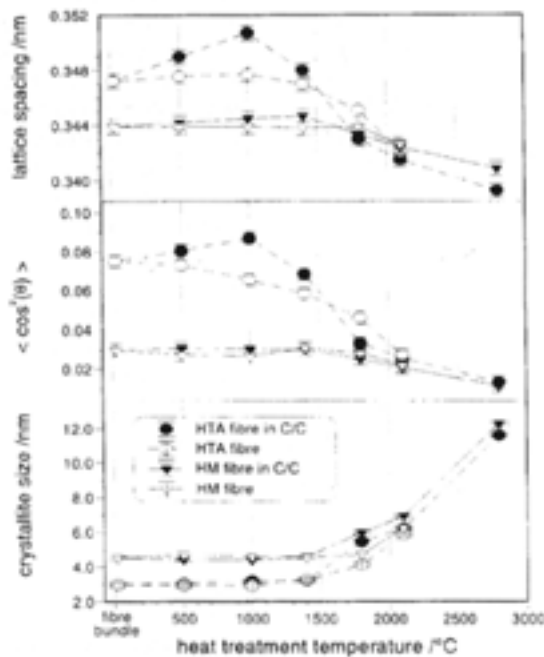


Figure 23 : Variations des paramètres structuraux de fibres de carbones isolées ou associées à une matrice phénolique en fonction de la température de traitement thermique.

Structure de la matrice

Peters *et al.*⁽⁶⁷⁾ ont étudié l'évolution structurale de l'interface fibre HTA/matrice au cours de la pyrolyse dans un composite C/C unidirectionnel (1D) obtenu après 4 cycles d'imprégnation-carbonisation à 1100°C. Une étude microscopique du C/C final a montré l'existence de structures de carbone dans la matrice vitreuse générée à partir des précurseurs phénoliques: une grande majorité de carbone poreux (\varnothing pores=4 nm) contenant des zones distinctes très minoritaires de porosité supérieure (\varnothing =40 nm) et une couche de carbone pseudo-graphitisée d'environ 1 μ m d'épaisseur autour de la fibre. Cette dernière serait produite à cause de l'impossibilité pour la fibre d'évacuer par déformation plastique les contraintes engendrées par la contraction de la matrice lors de la carbonisation. Ceci entraîne selon ces auteurs des pressions locales supérieures à 500 MPa conduisant à la "stress-graphitization" de la matrice suivant l'orientation des contraintes et à l'apparition de micro-fissures. Ce phénomène est renforcé dans le cas de liaisons fibre/matrice initiale forte et a pour conséquence la formation de défauts dans la fibre elle-même. Pour des vitesses de montée en température élevées (>20°C/h), les rejets gazeux de la carbonisation créent aussi des "chemins" dans la matrice. Enfin, lors du refroidissement d'un composite C/C ex-C/Phénolique, la différence de coefficients de dilatation thermique des divers types de carbone présents augmente la probabilité d'apparition de micro- et macro-fissures.

Porosité

La pyrolyse de la résine phénolique génère une perte de masse et un retrait volumique susceptibles de créer des contraintes aux interfaces. Elle s'accompagne d'émission de gaz qui peuvent endommager le matériau pour des vitesses de traitement thermiques supérieures à $20^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ^(68,69). Ces phénomènes causent une fissuration de la matrice dont l'importance, tout comme celle du retrait, dépend de l'intensité de la liaison fibre/matrice initiale et des caractéristiques thermo-mécaniques de la fibre.

Cette intensité varie en particulier avec le type et la nature des fonctions chimiques présentes en surface du renfort fibreux^(57,70). Ainsi, des fibres de carbone haut-module non traitées entraînent l'apparition dans ce type de composite de fissures parallèles à l'axe des fibres aux interfaces fibre/matrice. Des fibres de carbone traitées à haute température ($1800\text{-}2000^{\circ}\text{C}$) pour diminuer leur liaison avec la matrice polymère causent un retrait moindre lors de la carbonisation de la matrice et préservent l'intégrité structurale du composite. Des fibres haut-module traitées pour augmenter leur adhésion à la matrice conduisent à une fissuration parallèle et perpendiculaire aux fibres de plus grande ampleur, et dans le cas de liaisons fibre/matrice fortes, la fissuration se propage dans les fibres et entraîne leur rupture⁽⁵⁶⁾.

La réduction des variations volumiques du composite par le choix de l'architecture fibreuse (2D,3D...) entraîne le développement du réseau de fissuration en raison des contraintes internes créées (Figure 24 et Figure 25). Sur des composites 2D, des classifications de la porosité ont été proposées⁽⁷¹⁾. L'importance des zones d'accumulation de matrice (décochements de tissus par exemple) a également été mise en évidence : ces zones sont plus résistantes à la fissuration que la matrice inter-fils⁽⁷²⁾. Une dernière conséquence de l'utilisation d'architectures fibreuses 2D est l'apparition de délaminage suite à une vitesse de traitement thermique trop élevée, à des défauts d'infiltration ou de mouillage des fibres (porosité pré-existante), à une compaction incomplète du matériau ou à des cycles de polymérisation/carbonisation inadaptés. Sur des composites intégrant des préformes 3D, le nombre de zones d'accumulation de résine augmente, mais la préforme garantit la stabilité dimensionnelle du composite lors de la carbonisation. Une fissuration périodique due aux contraintes thermiques (résultant des différences de coefficients de dilatation thermique) apparaît en plus de celle découlant du retrait

volumique de la matrice. La fissuration causée par le retrait volumique reste stable lors de cycles thermiques ultérieurs, alors que les fissures dues aux contraintes thermiques se ferment lorsque la température augmente et s'ouvrent lorsqu'elle diminue^(73,74).

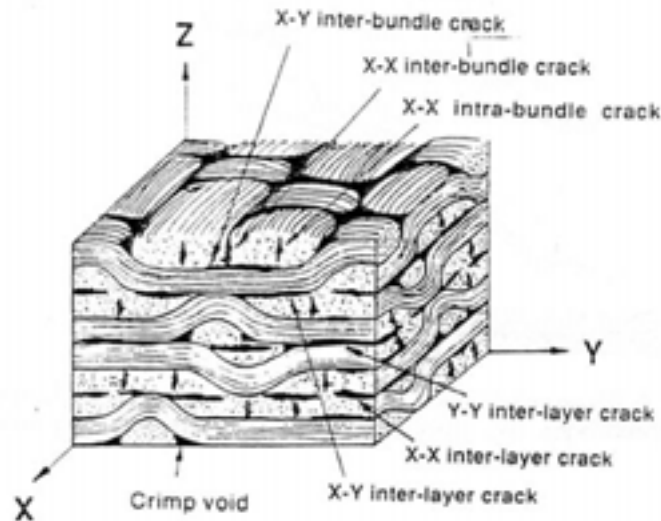


Figure 24 : Représentation des macro-fissures dans un composite 2D (satin) C/C.

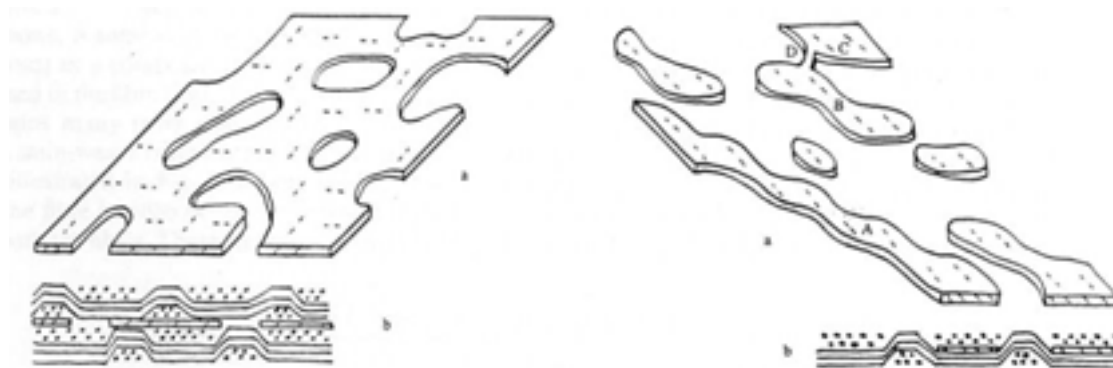


Figure 25 : Proposition de localisation des fissures inter-laminaire (à gauche) et inter-fil (à droite) dans un composite 2D (satin)

L'addition de charges dispersées dans la matrice phénolique (noir de carbone, graphite) est un moyen de contrôler le retrait matriciel en diminuant le taux global de résine et en favorisant l'adhésion préférentielle de la résine aux charges par rapport aux fibres^(75,76,77).

Des mesures de perméabilité ont été effectuées sur des composites carbone/phénolique au cours de leur pyrolyse par V. Ducamp⁽⁷⁸⁾ et indiquent que les matériaux initialement étanches voient leur perméabilité augmenter à partir de 400°C principalement dans la direction des fibres. Pour des températures plus élevées

jusqu'à 1200°C, les valeurs augmentent et s'homogénéisent dans toutes les directions au sein du matériau pyrolysé.

Liaison interfaciale

L'analyse de la microstructure de ces matériaux a été effectuée par différentes méthodes optiques^(79,80) et a montré que les propriétés initiales de surface des fibres de carbone contrôlent la microstructure aux interfaces même après carbonisation^(81,82) sur des composites unidirectionnels. Une forte liaison initiale donne après carbonisation une liaison forte dans le composite carbone/carbone et cause une micro- et macro-fissuration importantes. Hishiyama *et al.*⁽⁸³⁾ constatent que dans le composite, le carbone matriciel présente une anisotropie qui s'initie aux interfaces et s'atténue vers le cœur de la matrice. Ce phénomène est attribué aux contraintes de retrait aux interfaces et permet le développement local de structures graphitiques au-delà de 2000°C, la matrice éloignée des fibres restant isotrope. Les caractéristiques de surface des fibres de carbone qui influencent le retrait matriciel contrôlent de ce fait également la microstructure matricielle, en particulier aux interfaces. Une liaison initiale forte avec la matrice phénolique entraîne la formation à haute température (2000°C) de structures lamellaires entortillées (« kinked ») alors qu'une liaison faible cause une structure lamellaire à grande distance (« long range »)⁽⁸⁴⁾.

Rellick *et al.*⁽⁸⁵⁾ proposent une classification des contraintes générées lors du retrait de la matrice en trois catégories: contrainte en traction axiale, contrainte en compression radiale et contrainte en traction circonférentielle. Ce dernier type de contrainte favorise le développement d'une structure lamellaire.

L'addition de charges dans la matrice vient perturber cette orientation des unités structurales de base⁽⁸⁶⁾.

Lüdenbach⁽⁸⁷⁾ déduit de l'étude des propriétés mécaniques de composites unidirectionnels et 2D M40J/Phénolique et HTA/Phénolique une proposition d'allure de l'évolution de la liaison interfaciale lors de la pyrolyse de la matrice, qui passerait par un minimum vers 400-500°C avant de croître de nouveau à des températures supérieures.

La microstructure du carbone résiduel est fonction de la liaison fibre/matrice initiale et peut être modifiée par la dispersion de charges dans la matrice.

II.3. Propriétés mécaniques des C/C

Les composites peuvent être classés suivant leurs comportements mécaniques. Les composites dits « réguliers » sont constitués d'une matrice dont la déformation à la rupture est beaucoup plus importante que celle des fibres, ces dernières ayant en revanche une rigidité supérieure. La charge du composite conduira à la rupture progressive des fibres en faveur de la matrice par transfert des contraintes. Ce sont dans ce cas les fibres qui pilotent la tenue du matériau. Les composites dits « inverses » mettent en jeu des fibres ayant une déformation à la rupture supérieure à celle de la matrice. Le comportement mécanique du composite sera ici contrôlé par la ruine progressive de la matrice. L'étude des composites C/C à précurseur phénolique implique les deux types de comportements, puisque le composite C/C final est inverse dans le cas de fibres déformables (ex-rayonne par exemple) alors que le C/phénolique initial est plutôt de type régulier.

Le module d'Young de la fibre de carbone croît avec la taille des cristallites et leur alignement⁽⁸⁸⁾. Le carbone produit ex-résine a des propriétés mécaniques faibles dans le composite ($E=3-4$ GPa au lieu de 35 GPa pour un carbone ex-phénolique isolé) en raison de la liaison faible entre les différents types de carbone de la matrice et des microfissures qui empêchent le transfert des contraintes dans le C/C final. Il a été affirmé⁽⁸⁹⁾ que la fissuration de la matrice et les défauts apparus rendent l'hypothèse de charge globale caduque (et donc le calcul théorique de longueurs critiques de charge non valide). Les mêmes auteurs avancent que le faciès de rupture lisse observé en traction pour des C/C 1D n'est pas dû à une forte liaison fibre/matrice (puisque les défauts et fissures empêchent un transfert idéal des contraintes) mais à l'homogénéité de la taille des défauts dans tout le composite. Un composite C/C 1D ex-C/Phénolique voit sa contrainte à la rupture diminuer linéairement avec la température jusqu'à 1000°C au cours de la carbonisation. Cette valeur augmente de nouveau à plus haute température au cours de la graphitisation et regagne 25% environ de la valeur perdue. Un composite C/C 2D (satin 8) graphitisé à 2100°C gagne en résistance jusqu'à 1400°C. L'auteur suggère que les nombreuses fissures existant dans ce type de composite sont comblées avec l'augmentation en température en raison de la dilatation thermique anisotrope des fibres.

Plusieurs chercheurs ont tenté de corrélérer la résistance des C/C et l'intensité de la liaison fibre-matrice initiale dans les carbone/phénolique (contrainte de rupture interlaminaire). En général, plus la liaison interfaciale initiale est forte, plus la contrainte à la rupture du C/C obtenu est basse. Lors de la carbonisation, les contraintes dues à la contraction de la matrice et la transformation de la matrice polymère en carbone vitreux favorisent la pénétration des fissures et donnent lieu à une surface de rupture de type rigide fragile.

Aux températures inférieures à la température de pseudo-graphitisation de la matrice carbonée (>2000°C), il apparaît donc complexe de caractériser l'évolution de la liaison interfaciale lors de la pyrolyse du composite, les conséquences sur la nature du carbone résiduel et les propriétés finales du composite C/C.

II.4. Dépendance vis-à-vis de la liaison interfaciale

La liaison interfaciale est la conséquence de liaisons physico-chimiques entre la fibre et la matrice. Dans le cas d'une liaison fibre-matrice forte, la charge supportée par le composite est directement transférée à la fibre, ce qui peut donner lieu à des concentrations de contraintes locales importantes. Dans ce cas, le comportement du composite sera fragile avec propagation des fissures de la matrice dans les fibres. Une interface plus décohésive permettra d'augmenter la ténacité du matériau en déviant les fissures se propageant dans la matrice. Elle fournira également une zone où les contraintes développées entre les phases de coefficients de dilatation thermique différents pourront s'équilibrer sans nuire à l'intégrité du matériau lors des variations de température.

L'intensité de la liaison interfaciale au stade du carbone/phénolique influence les propriétés mécaniques du composite (contrainte de cisaillement interlaminaire...), même après pyrolyse. L'intensité de cette liaison interfaciale peut être modulée par le traitement de surface des fibres, l'ensimage ou l'ajout d'une interphase. La plupart des auteurs soulignent la difficulté de décorrélérer l'influence des liaisons chimiques de surface des fibres de celle des interactions mécaniques dues aux inégalités de surface ou de la contribution de l'énergie libre de surface⁽⁹⁰⁾.

Conclusion

L'ensemble des travaux publiés dans le domaine des composites à matrice phénoliques renforcés par des fibres de carbone a permis de mettre au jour des phénomènes identifiés lors du traitement thermique de ces matériaux. Les auteurs s'accordent sur les deux conséquences directes du traitement thermique : la pyrolyse de la résine et les variations volumiques différentielles d'origine thermique des constituants. Il a été montré que la pyrolyse se traduit par:

(a) le rejet d'espèces gazeuses, pouvant conduire à la formation de porosité et au développement de contraintes internes,

(b) la modification de la composition de la résine, qui peut modifier ses interactions avec les fibres/charges,

(c) la modification de la structure de la résine, qui entraîne un retrait volumique et la modification de ses propriétés thermo-mécaniques et mécaniques.

Les interactions entre ces phénomènes ont été individuellement décrites et rarement quantifiées, et les modèles thermo-mécaniques proposés ne sont pas complètement satisfaisants. La maîtrise des propriétés finales d'un composite C/C élaboré à partir d'un composite à matrice phénolique renforcé par des fibres de carbone nécessite de connaître l'évolution des propriétés de la matrice pour un système donné, mais aussi la valeur de l'intensité de la liaison fibre/matrice au cours de la pyrolyse du composite. Ce dernier paramètre, quoique fondamental, n'a pu être qu'estimé par des méthodes indirectes à ce jour (analyse des propriétés mécaniques d'un composite C/C).

La compréhension de l'évolution des propriétés de ces composites entre l'état carbone/phénolique et le stade C/C requiert de pouvoir suivre l'évolution de la structure matricielle et celle de la liaison fibre/matrice dans ces systèmes.

Le propos de cette étude est donc tout d'abord d'évaluer la liaison interfaciale au sein de composites fibre de carbone/matrice phénolique au cours de la pyrolyse de ces matériaux. Cette recherche nécessitera la mise au point de techniques et méthodes originales pour quantifier cette liaison.

Dans un deuxième temps, il sera montré en quoi la valeur et l'évolution de cette liaison influent sur les propriétés des composites réels 2D carbone/phénolique

pyrolysés (porosité, mécanique). Cette liaison sera comparé aux autres paramètres identifiés dans la littérature tels que la présence de charges dans la matrice, les propriétés mécaniques ou l'architecture du renfort fibreux.

Enfin, les raisonnements précédents seront confrontés à l'étude de matériaux C/C-SiC où la résine phénolique pyrolysée joue le rôle d'interphase destinée à consolider les préformes fibreuses, et dans lesquels les comportements des constituants aux interfaces seront également mis en jeu.

Références

- ¹ Savage G. (1993) Carbon-carbon composites, Chapman & Hall ed.
- ² IUPAC Carbon 25 (1987) 449
- ³ Donnet J.-B., Bansal R. P., Carbon Fibers 2nd ed., 1990, Marcel Dekker ed., New York
- ⁴ Fitzer E., Müller D.J., Carbon 13 (1975) 63
- ⁵ Brown N.M.D., You H.X.; Surface Science 237 (1990) 273-279
- ⁶ Zielke U., Hüttinger K.J., Hoffman W.P.; Carbon 34, N°8, (1996) 983-998
- ⁷ Guigon M., Thèse Université Technologique de Compiègne (1985)
- ⁸ Carbon Fibres- Composites and their applications, The Plastic Institute, London (1971)
- ⁹ Ruland W., J. Polymer Sci C28 (1969)143
- ¹⁰ Guigon M., Oberlin A., Desarmot G. , Fibre Sci Tech 20 (1984) 177
- ¹¹ Curtis G.J., Milne J.M., Reynolds W.N., Nature 220 (1968) 1024-1025
- ¹² Johnson J.W., Thorne D.J., Carbon 7 (1969) 659
- ¹³ Fitzer E., Manocha L.M. (1988) Carbon reinforcement and carbon/carbon composites, Springer ed., Berlin
- ¹⁴ Bacon R., Schalamon W.A., J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp., Vol.9 (1969) 285
- ¹⁵ Thorne D.J., J.Appl. Polymer Sci. 14 (1970) 103
- ¹⁶ Sauder C., Ph-D Thesis N°2477, Univ.Bordeaux I, 2001
- ¹⁷ Donnet J.B., Brendle M., Dhama T.L., Bahl O.P., Carbon 24 (1986) 757
- ¹⁸ Ramanathan T., Bismarck A., Schulz E., Subramanian K.; Comp. Sci. And Technol. 61 (2001) 1703-1710
- ¹⁹ Bismarck A., Wuertz C., Springer J. ; Carbon 37 (1999) 1019-1027
- ²⁰ Ko T.H.; J. Appl. Polym. Sci. 47 (1993) 707
- ²¹ Neffe S.; Carbon 25 (1987) 761
- ²² Barbier B., Pinson J., Desarmot G., Sanchez M.; J. Electrochem. Soc. 137 (1990) 1757
- ²³ Donnet J.B., Park S.J.; Carbon 29 (1991) 955
- ²⁴ Drzal L.T., Madhukar M.; J. Mater. Sci. 28 (1993) 569
- ²⁵ Crane R.V., Krukonis V.J.; Ceram. Bull. 54 (1974) 184
- ²⁶ Naslain R.; Compo. Interfaces 1 (1993) 253
- ²⁷ Park S.J., Lee J.R.; J. Mater. Sci. 33 (1998) 647
- ²⁸ Park S.J., Kim M.H.; J. Mater. Sci. 35 (2000) 1901-1905
- ²⁹ Bouchard E. ; « Etude par microscopie champ proche de la surface des fibres de carbone et de leur interface avec des matrices de pyrocarbone », Thèse Univ. Bordeaux I (1999)
- ³⁰ Donnet J.-B. , Qin R.-Y.; Carbon 31, N°1 (1993) 7-12
- ³¹ Hoffman W.P., Hurley W.C., Owens T.W., Phan H.T. ; J. Mater. Sci. 26 (1991) 4545-4553
- ³² Marshall P., Price J. ; Composites 22, N°5 (1991) 388-393
- ³³ Zhdan P.A., Grey D., Castle J.E.; Surface and Interface Analysis 22 (1994) 290-295
- ³⁴ Dilsiz N., Wightman J.P. ; Carbon 37 (1999) 1105-1114
- ³⁵ Fitzer E., Popovska N., Rensch H.P.; J. Adhesion 36 (1991) 139
- ³⁶ Park S.J., Papirer E., Donnet J.B.; J. Chim. Phys. 91 (1994) 203

-
- ³⁷ Harvey J., Kozlowski C., Sherwood P.M.A.; *J. Mater. Sci.* 22 (1987) 1585
- ³⁸ Weitzsacker C.L., Sherwood P.M.A.; *Surface Interface Anal.* 23 (1995) 551
- ³⁹ Carbon Black (1993) Donnet J.B., Bansal R.C., Wang M.J., Dekker ed.
- ⁴⁰ Bradley R.H., Sutherland I., Sheng E., *J. Colloid Interface Sci.* 179 (1996) 561-569
- ⁴¹ Kruk M., Jaroniec M., Berezniński Y., *J. Colloid Interface Sci.* 182 (1996) 282-288
- ⁴² Stoeckli F., Guillot A., Slasi A.M., Hugi-Cleary D., *Carbon* 40 (2002) 211-215
- ⁴³ Donnet J.B., Custodéro E., Wang T.K., Hennebert G., *Carbon* 40 (2002) 163-167
- ⁴⁴ Li Z; Jaroniec M., *J. Colloid Interface Sci.* 210 (1999) 200-206
- ⁴⁵ Papirer E., Brendle E., Ozil F., Balard H., *Carbon* 37 (1999) 1265-1274
- ⁴⁶ Schröder A., Klüppel M., Schuster R.H., Heidberg J., *Carbon* 40 (2002) 207-210
- ⁴⁷ Park S.J., Kim J.S., *Carbon* 39 (2001) 2011-2016
- ⁴⁸ Wang S., Adanur S., Jang B.Z., *Composites Part B* 28B (1997) 215-231
- ⁴⁹ Fitzer E., Manocha L.M. (1988) *Carbon reinforcement and carbon/carbon composites*, Springer ed., Berlin
- ⁵⁰ Knop A., Pilato L.A., Gardziella A., *Phenolic resins*, 1985, Springer ed., Berlin
- ⁵¹ Ouchi K., Honda H. ; *Fuel* 38 (1959) 429
- ⁵² Jackson W. M., Conley R.T. ; *J. Appl. Polym. Sci.* 8 (1964) 2163
- ⁵³ Parker J.A., Winkler E.L. ; NASA TR. R-276, Ames Research Center (1967)
- ⁵⁴ Trick K.A., Saliba T.E. ; *Carbon* 33, N°11 (1995) 1509-1515
- ⁵⁵ Buffard J. ; Rapport de DESS, LCTS (2001)
- ⁵⁶ Reghunadhan Nair C.P., Bindu R.L., Ninan K.N. ; *Polym. Degrad. and Stabil.* 73 (2001) 251-257
- ⁵⁷ Ko T.H., Kuo W.S., Chang Y.H., *J. Appl. Polym. Sci.* 81 (2001), 1084-1089
- ⁵⁸ Lausevic Z., Marinkovic S., *Carbon* 24 (1986) 575-580
- ⁵⁹ McEnaney B., Mays T. (1994) *Essentials of carbon-carbon composites*, Thomas C.R. ed., Royal Soc. Chem., p 143
- ⁶⁰ Fishbach D.B. (1971) *Chemistry & Physics of carbon*, Walker Jr P.L. ed., Vol 7
- ⁶¹ Fitzer E., Schaeffer W., *Carbon* 8 (1970) 597
- ⁶² Krosonov et al. (1969) *Dok Akad, Nauk SSSP* 185,1316 (en cours d'acquisition)
- ⁶³ Lüdenbach G., Peters P.W.M., Ekenhorst D., Müller B.R. ; *J. Eur. Cer. Soc.* 18 (1998) 1531-1538
- ⁶⁴ Lüdenbach G. (1997) *Fortschrittberichte VDI, Reihe 5 Grund- und Werkstoffe*, 490
- ⁶⁵ Manocha L.M., Bahl O.P., *Carbon* 26 (1988) 13
- ⁶⁶ Fitzer E., Huttner W., Geigl K.H., *Carbon* 18 (1980) 265
- ⁶⁷ Peters P.W.M., Lüdenbach G., Pleger R., Weiss R. ; *J. Eur. Cer. Soc.* 16 (1994) 561-569
- ⁶⁸ Fitzer E., *Carbon* 25 (1987) 163
- ⁶⁹ Jain R.K., Manocha L.M, Bahl O.P., *Indian Journal of Technology* 29 (1991) 163
- ⁷⁰ Manocha L.M., *Composites* 19 (1988) 311
- ⁷¹ Gao F., Patrick J.W., Walker A., *Carbon* 31 (1993) 103
- ⁷² Jortner J., *Carbon* 30 (1990) 153
- ⁷³ Perry J.L., Adams D.F., *Carbon* 14 (1976) 61
- ⁷⁴ Groszezuk L.B. (1977) 13th Biennial Carbon Conf. 70

-
- ⁷⁵ Yasuda E., Tanabe Y., Manocha L.M., Kimura S., Carbon 26 (1988) 333
- ⁷⁶ Inagaki M., Washiyama M., Goto K. J., Mater Sci 22 (1987) 3315
- ⁷⁷ Rand B. (1994) Essentials of carbon-carbon composites, Thomas C.R. ed., Royal Soc. Chem., p 67
- ⁷⁸ Ducamp V., Ph-D Thesis N°#####, Univ.Bordeaux I, 200#
- ⁷⁹ Forrest M.A., Marsh H. J., Mater Sci 18 (1983) 973
- ⁸⁰ Oberlin A., Carbon 22 (1984) 521
- ⁸¹ Manocha L.M., Bahl O.P., Singh Y.K., Carbon 27 (1989) 381
- ⁸² Appleyard S.P., Rand B., Carbon 40 (2002) 817-834
- ⁸³ Hishiyama Y., Inagaki M., Kimura S ; Yamada S., Carbon 12 (1974) 249
- ⁸⁴ Ju C.P., Don J., Material characterisation 24 (1990) 77
- ⁸⁵ Rellick G.S., Chang D.T., Zaldivar R.J., J Mater Res 7 (1992) 2798
- ⁸⁶ Yasuda E., Tanabe Y., Manocha L.M., Kimura S., Carbon 26 (1988) 225
- ⁸⁷ Lüdenbach G., Charakterisierung des Festigkeitsverhaltens von C/C-Verbundwerkstoffen in Abhängigkeit von Behandlungs- und Prüftemperatur, Fortschritt-Berichte, Reihe 5, Grund- und Werkstoffe Nr. 490 VDI-Verlag (1997) Düsseldorf
- ⁸⁸ Guigon M., Oberlin A., Desarmot G. ; Fiber Sci. Technol. 20 (1984) 177
- ⁸⁹ Lüdenbach G., Peters P.W.M., Bunk W. ; Mat.-Wiss. u. Werkstofftech. 30 (1999) 185-190
- ⁹⁰ Drzal L.T., Sugiura N., Hook D. ; Composites Interfaces 4, N°5 (1997) 337-354

Chapitre 1:

Etude de la liaison fibre/matrice lors de la carbonisation de composites fibre de carbone/résine phénolique.

<i>I. Propriétés d'une matrice phénolique au cours de la pyrolyse de composites carbone/phénolique</i>	39
I.1. Microstructure	40
I.2. Propriétés thermo-mécaniques	41
I.2.a. Module d'Young en flexion	41
I.2.b. Coefficients de dilatation thermique	42
<i>II. Propriétés des fibres étudiées</i>	43
II.1. Propriétés thermo-mécaniques	43
II.2. Morphologie de surface et structure	47
II.2.a. Aspect des fibres à l'échelle du micromètre	47
II.2.b. Mesure de la rugosité des fibres	51
II.3. Composition chimique de surface	55
II.3.a. Composition élémentaire de surface	55
Influence du désensimage	55
Influence des traitements de surface	55
II.3.b. Répartition des fonctions impliquant le carbone en surface.....	57
II.4. Estimation préliminaire de la capacité d'interaction de surface des fibres avec une résine de type phénolique	57
<i>III. Etude des propriétés mécaniques de mini-composites carbone/phénolique au cours de la pyrolyse</i>	58
III.1. Composition des mini-composites	59
III.2. Propriétés mécaniques en traction monotone	59
<i>IV. Evaluation de la liaison fibre/matrice au cours de la pyrolyse de micro-composites fibre de carbone ex-PAN / résine phénolique</i>	61
IV.1. Méthodes d'évaluation de la contrainte en cisaillement interfaciale	61
IV.2. Test de fragmentation	62
IV.2.a. Modélisations du transfert de charge.....	62
IV.2.b. Modèles d'exploitation des données.....	65
IV.2.c. Traitement des données.....	66
Méthode de la médiane des longueurs de fragment à saturation.....	66
Méthode de la longueur moyenne de fragment à saturation	66
Nouvelle méthode de traitement	66
IV.2.d. Valeurs expérimentales utilisées.....	68

IV.2.e. Mise au point expérimentale	69
Elaboration des éprouvettes de fragmentation bi-matrice.....	69
Méthode de test.....	69
Validation des outils de détection.....	70
IV.2.f. Etudes préliminaires.....	71
Contrainte en cisaillement interfacial fibre de carbone/matrice époxy (systèmes mono- matrice).....	71
Influence de la dilution de la résine phénolique (systèmes bi-matrice).....	71
V. Résultats et discussion	72
V.1. Contrainte de cisaillement interfaciale τ_i fibre de carbone/matrice phénolique. 72	
V.1.a. Influence du traitement de surface des fibres P33.....	72
V.1.b. Influence du traitement thermique.....	73
V.2. Contrainte en cisaillement interfacial fibre de carbone/matrice pyrolysée.....74	
Conclusion	77
Références	79

Les études portant sur le comportement mécanique en cours de pyrolyse de composites à matrice phénolique renforcés par des fibres de carbone ont montré l'importance de la liaison fibre/matrice. Mais l'étude de l'évolution de cette liaison au cours de la pyrolyse de ces composites (1000°C) est également motivée par la volonté de mieux comprendre les propriétés des constituants au cours de leur transformation dans ces matériaux. L'objectif de ce chapitre est d'exposer les travaux réalisés dans cette optique.

Deux méthodes ont été utilisées pour évaluer cette liaison : l'étude du comportement de mini-composites et celle de composites mono-filamentaires (ou micro-composites). Pour comprendre le comportement de ces matériaux, l'étude des propriétés de la matrice à différents stades de pyrolyse a été effectuée. La surface des fibres a également été caractérisée dans le but d'estimer leurs capacités respectives à développer des interactions chimiques et/ou mécaniques avec la résine. La mise au point d'une technique micro-mécanique adaptée à l'évaluation de la liaison fibre/matrice phénolique au cours de la pyrolyse sera ensuite détaillée. Les résultats obtenus grâce à cette technique seront présentés et critiqués. Enfin, les liaisons fibre/matrice déterminées sur des systèmes mono-filamentaires aux stades brut (carbone/phénolique) et pyrolysés à 1000°C (carbone/carbone) seront corrélées aux propriétés des fibres étudiées.

I. Propriétés d'une matrice phénolique au cours de la pyrolyse de composites carbone/phénolique

Une piste pour l'évaluation de la liaison interfaciale au sein de composites est d'évaluer la qualité du transfert de charge en fonction de la température de traitement. Mais les modifications des propriétés intrinsèques de la matrice (structure, propriétés thermo-mécaniques) au cours de son traitement thermique contribuent à la variation du comportement mécanique du composite. Evaluer la qualité du transfert de charge requiert donc de pouvoir discriminer les contributions propres des constituants et de la liaison fibre/matrice. Les propriétés mécaniques et

la structure des fibres de carbone traitées au-delà de 1000°C étant supposées stables jusqu'à cette température, les variations de ces caractéristiques pour la résine restent à évaluer.

1.1. Microstructure

La résine brute polymérisée possède une structure amorphe, et son observation en microscopie électronique en transmission (TEM) ne permet de détecter aucun type d'organisation. Une fois pyrolysée à 1000°C (Figure 1), le carbone résiduel observé en TEM est amorphe, isotrope, mais quelques unités structurales de base commencent à se former (empilements de quelques plans de graphène peu étendus). L'orientation locale de ces proto-unités structurales semble également refléter l'existence d'une structure nano-poreuse.

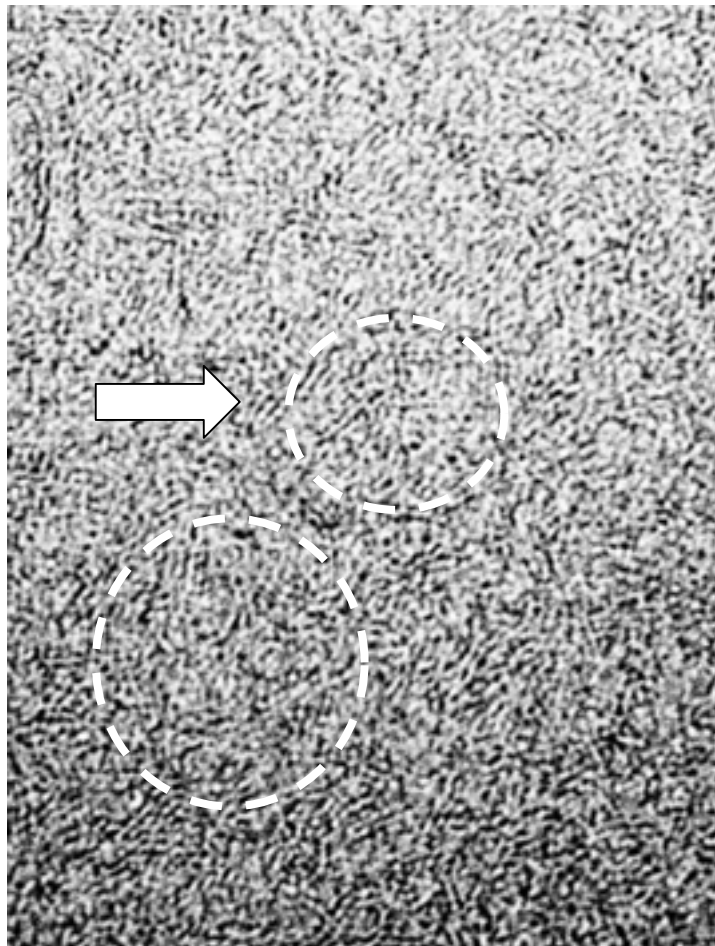


Figure 1. Microscopie en TEM de la résine phénolique pyrolysée à 1000°C (100°C/min)

1.2. Propriétés thermo-mécaniques

1.2.a. Module d'Young en flexion

Les mesures du module d'Young en flexion de la matrice phénolique ont été obtenues par le test de flexion trois points en appuis rapprochés. La détection de la flèche d'échantillons de 1 mm d'épaisseur lors de l'application d'échelons de charge (1-2 à 1-25 g) par le palpeur a été réalisée grâce à un montage adapté dans un four d'analyse thermo-gravimétrique Setsys 1700. La complaisance de l'outillage fabriqué à cette occasion a été prise en compte (procédure détaillée à l'annexe 1A).

Ceci permet d'obtenir avec une très bonne précision les modules d'Young en flexion à température ambiante ($24 \pm 1^\circ\text{C}$). Des échantillons de résine ont été traités thermiquement à $2^\circ\text{C}/\text{min}$ sous gaz neutre (cf. Figure 2). La répétabilité de l'expérience est très bonne (points confondus sur la Figure 2).

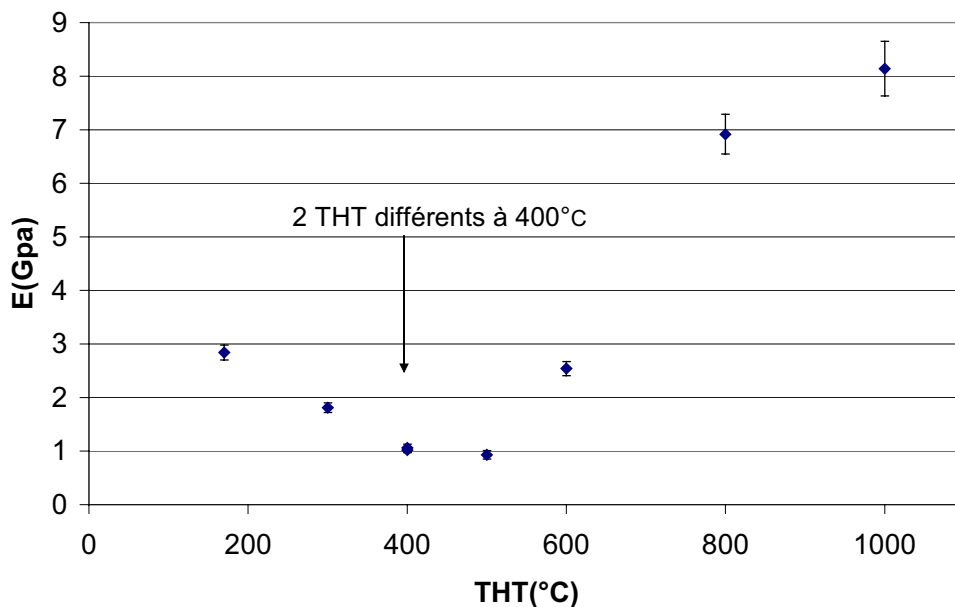


Figure 2: Modules à T_{amb} de la résine traitée à $2^\circ\text{C}/\text{min}$ entre 300 et 1000°C (valeur à 170°C : module de la résine polymérisée brute)

La valeur du module du matériau brut (2,8 GPa) est égale à celle indiquée par le fournisseur. Pour des matériaux pyrolysés jusqu'à des températures de 500°C , le module de la résine diminue jusqu'à une valeur minimale de 1 GPa. Cette diminution du module entre 200 et 500°C est liée à l'apparition de porosité dans le matériau lors de la création d'espèces gazeuses, et à la modification chimique de la structure de la résine par rupture des liaisons. Au delà de cette température, le module croît pour

retrouver sa valeur initiale à 600°C et atteindre 8,4 GPa à 1000°C. Pour ces températures entre 600 et 1000°C, la porosité diminue en même temps que la structure carbonée du matériau s'organise. Cette évolution est en accord avec la bibliographie.

I.2.b. Coefficients de dilatation thermique

Le coefficient de dilatation thermique d'un cube de résine phénolique (5mm d'arête) traité thermiquement à 800°C est mesuré par analyse thermo-mécanique (TMA) puis comparé aux coefficients de dilatation thermique longitudinaux de fibres⁽¹⁾. Les courbes sont présentées à la Figure 3.

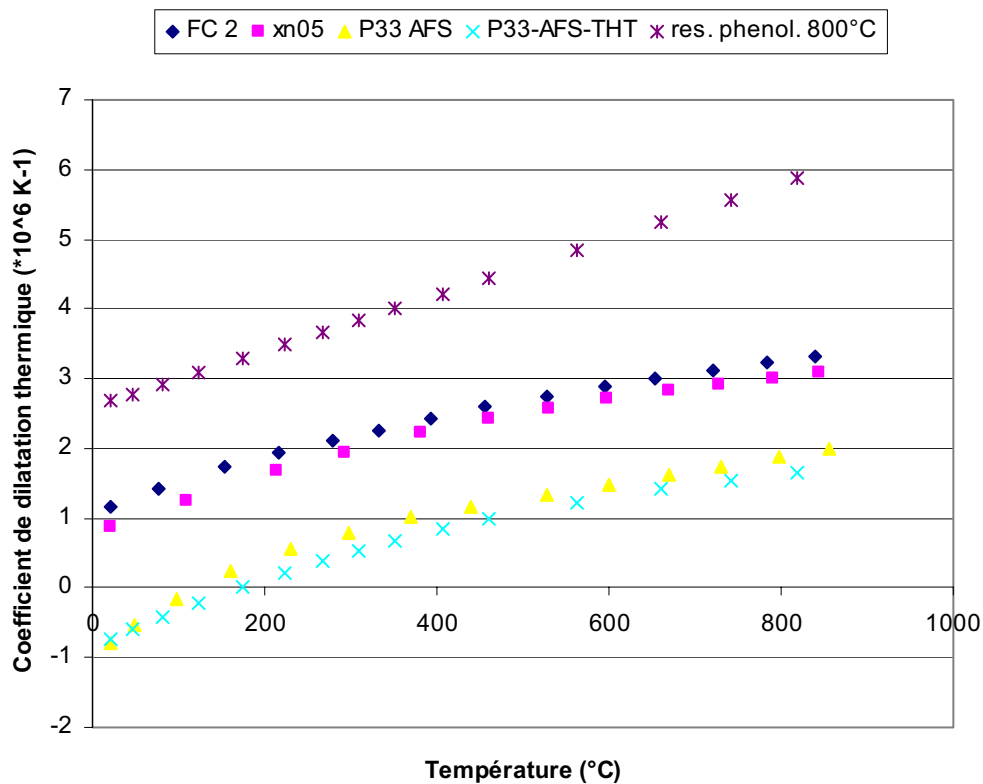


Figure 3 : Coefficients de dilatation thermique longitudinaux des fibres(1) et de la matrice carbonée (résine pyrolysée à 800°C).

Lors du refroidissement d'un échantillon traité thermiquement, la dilatation thermique différentielle entre les constituants va conduire à la création de contraintes interfaciales longitudinales faibles. En revanche, au cours de la montée en température, les dilatations transverses des fibres vont intervenir. Entre la température ambiante et 400°C, les fibres ex-PAN en particulier subissent un retrait tandis que la résine gonfle. Au-delà de 400°C, les fibres de carbone ex-PAN se dilatent alors que la transformation de la résine conduit à un retrait volumique. Il

faudra tenir compte de ces évolutions lors de l'interprétation du comportement aux interfaces, mais la modélisation de ces phénomènes reste subordonnée à la mesure des coefficients de dilatation transverse des fibres de carbone à haute température⁽²⁾.

II. Propriétés des fibres étudiées

Les mono-filaments (ou fibres) étudiés sont présentés au Tableau 1. Les fibres choisies permettent d'évaluer l'influence des différents précurseurs (PAN, cellulose, brai), de l'ensimage, d'un traitement thermique haute température sur les propriétés de surface et mécanique des fibres et de comparer ces propriétés pour différentes fibres industrielles ex-PAN.

II.1. Propriétés thermo-mécaniques

Le comportement mécanique en traction des mono-filaments de carbone est déterminé par microtraction suivant la méthode décrite à l'annexe 1B.

Le comportement mécanique des mono-filaments XN05 et FC2 (respectivement ex-Brai isotrope et ex-Cellulose) est linéaire élastique aux échelles de mesures disponibles et donne lieu à une rupture de type fragile. Les comportements de tous les mono-filaments ex-PAN apparaissent élastiques non-linéaires : le phénomène de *rigidification* se traduit par une augmentation du module d'Young E avec la déformation ε , qui peut être modélisée par la loi empirique $E = E_0 (1 + f.\varepsilon)$, où E_0 est le module à déformation nulle. Ce comportement est attribué à une orientation des domaines cohérents suivant l'axe de la fibre au cours de la traction.

La dispersion des valeurs de contrainte à rupture est caractérisée par l'analyse statistique de Weibull.

(estimateur : $Pr = \frac{N^{\circ}essai - 0.5}{N}$ avec N le nombre d'essais valides)

Les propriétés mécaniques des mono-filaments mesurées sont présentées au Tableau 2. Les contraintes à rupture σ_R , déformations à rupture ε_R et modules d'Young longitudinaux E_L sont équivalents pour les fibres P33-AFS et P33-SFS. La dispersion des contraintes à rupture est plus importante pour la fibre P33-AFS désensimée, ceci pouvant être attribué à l'étape supplémentaire de manipulation qu'elle a subie.

Précurseur	Référence	Fibre	Description
PAN	P33-AFS	Panex 33 AFS	Fibre Panex 33 industrielle standard ayant subi un traitement destiné à favoriser ses interactions avec des résines époxy. (Avec Fonctions de Surface)
	P33-AFS Dp	Panex 33 AFS	Désensimage partiel
	P33-AFS D	Panex 33 AFS	Désensimage total
	P33-AFS-THT	Panex 33 AFS	Traitement thermique haute température
	P33-SFS	Panex 33 SFS	Fibre Panex 33 non standard (Sans Fonctions de Surface)
	P33-SFS-Dp	Panex 33 SFS	Désensimage partiel
	P33-SFS-D	Panex 33 SFS	Désensimage total
	HTA	Tenax HTA	
	HTA-THT	Tenax HTA	Traitement thermique haute température
	T300	Toray T300	
Brai	XNO5		
	XN05-D		Désensimage total (480°C sous air)
Cellulose	FC2		
	FC1		
	FC1t	FC1	Traitement

Tableau 1 : Fibres de carbone étudiées.

Provenance du mono filament	Nombre d'essais valides	Diamètre moyen d (μm)	Module d'Young E_0 (Gpa)	Facteur f ($E = E_0(1+f.\varepsilon)$)	Contrainte à rupture σ_R (Pr=0,5) (MPa)	Déformation à rupture ε_R (%)	Module de Weibull m
P33-AFS	23	7,00 \pm 0,18	248 \pm 15	~11	3523 \pm 204	1,35 \pm 0,03	6,1
P33-AFS-Dp	17	7,04 \pm 0,18	251 \pm 15	~11	3734 \pm 214	1,42 \pm 0,03	6,9
P33-SFS	17	7,06 \pm 0,18	246 \pm 15	~11	3573 \pm 207	1,37 \pm 0,03	6,1
HTA	10	6,74 \pm 0,16	267 \pm 16	~15	3854 \pm 216	1,39 \pm 0,03	9,6
T300	10	6,95 \pm 0,18	222 \pm 14	~12	2369 \pm 144	1,02 \pm 0,02	7,6
XN05	10	10,98 \pm 0,45	52 \pm 4	0	1447 \pm 127	2,35 \pm 0,03	10,3
FC2	10	6,47 \pm 0,15	33 \pm 2	0	1095 \pm 76	3,18 \pm 0,03	10,6

Tableau 2 : Propriétés mécaniques des mono-filaments déterminées par microtraction ($l_0 = 10 \text{ mm}$, $T = 26 \pm 2^\circ\text{C}$, la valeur indiquée après chaque résultat correspond à l'erreur maximale de mesure)

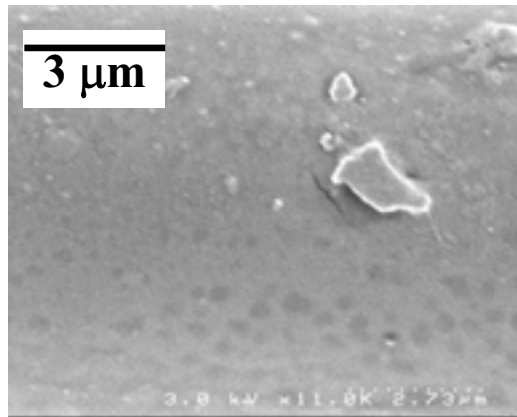


Figure 4 : Fibre XN05 observée en MEB.

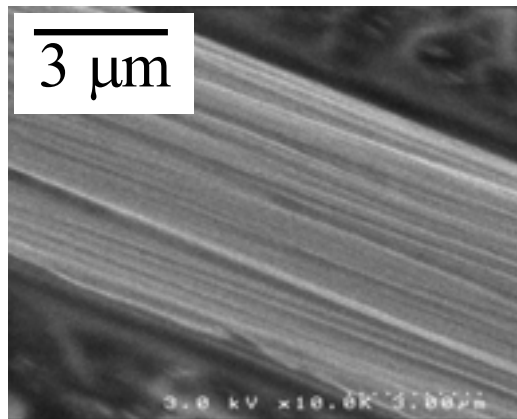


Figure 5 : Fibre P33-SFS observée en MEB.

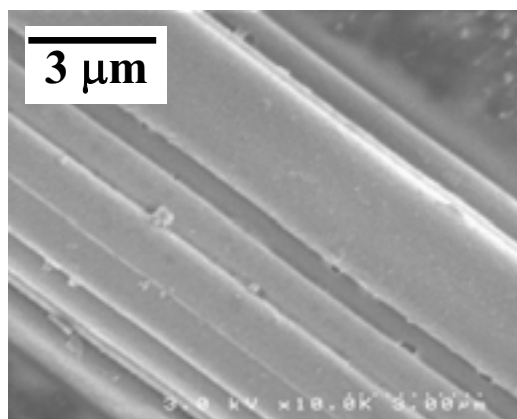


Figure 6 : Fibre FC2 observée en MEB.

La fibre HTA a des propriétés mécaniques très semblables à celles des P33, mais la dispersion des contraintes à rupture est plus élevée. La fibre T300 présente une déformation et une contrainte à rupture de 40% inférieures à celles des autres fibres ex-PAN, pour un module équivalent. La fibre ex-brai XN05 possède un module d'Young de 52 GPa et une déformation à rupture plus importante liée à l'isotropie de sa structure. Les valeurs de contraintes à rupture sont plus dispersées que pour les fibres ex-PAN. Quant aux mono-filaments issus de FC2, leur déformation à rupture est la plus élevée alors que leur contrainte à rupture est la plus faible, avec un module de 33 GPa.

Les coefficients de dilatation thermiques de certaines fibres étudiées sont présentés à la figure 3. Les travaux concernant les évolutions en température des coefficients de dilatation thermique transverse⁽²⁾ et des modules de ces fibres⁽¹⁾ ont été publiés par ailleurs.

II.2. Morphologie de surface et structure

Les fibres étudiées présentent des inégalités de surface à 3 échelles différentes :

- des défauts de forme de l'ordre du micromètre comme les stries d'élaboration parallèles à l'axe, visibles en microscopie électronique à balayage,
- des domaines interstries plus homogènes de 100 à 500 nm,
- la rugosité de l'ordre de quelques nanomètres.

La morphologie plus fine est déterminée par microscopie à force atomique (AFM) dont la résolution est de l'ordre de 3nm en (xy) et de 1nm en z. La procédure expérimentale et les limites de cette technique sont exposées à l'annexe 1C.

II.2.a. Aspect des fibres à l'échelle du micromètre

Les différents types de fibre présentent une section caractéristique de leur mode d'élaboration. La fibre ex-brai XN05 (Figure 4) est celle qui possède la section circulaire la plus régulière avec cependant quelques stries axiales peu profondes et réparties de façon homogène. Les fibres ex-PAN P33 (Figure 5), HTA et T300 ont une section de plus en plus irrégulière et présentent des stries longitudinales profondes caractéristiques de la carbonisation du précurseur PAN. Enfin, les fibres ex-cellulose FC2 (Figure 6) sont caractérisées par une section polylobée. L'imagerie AFM

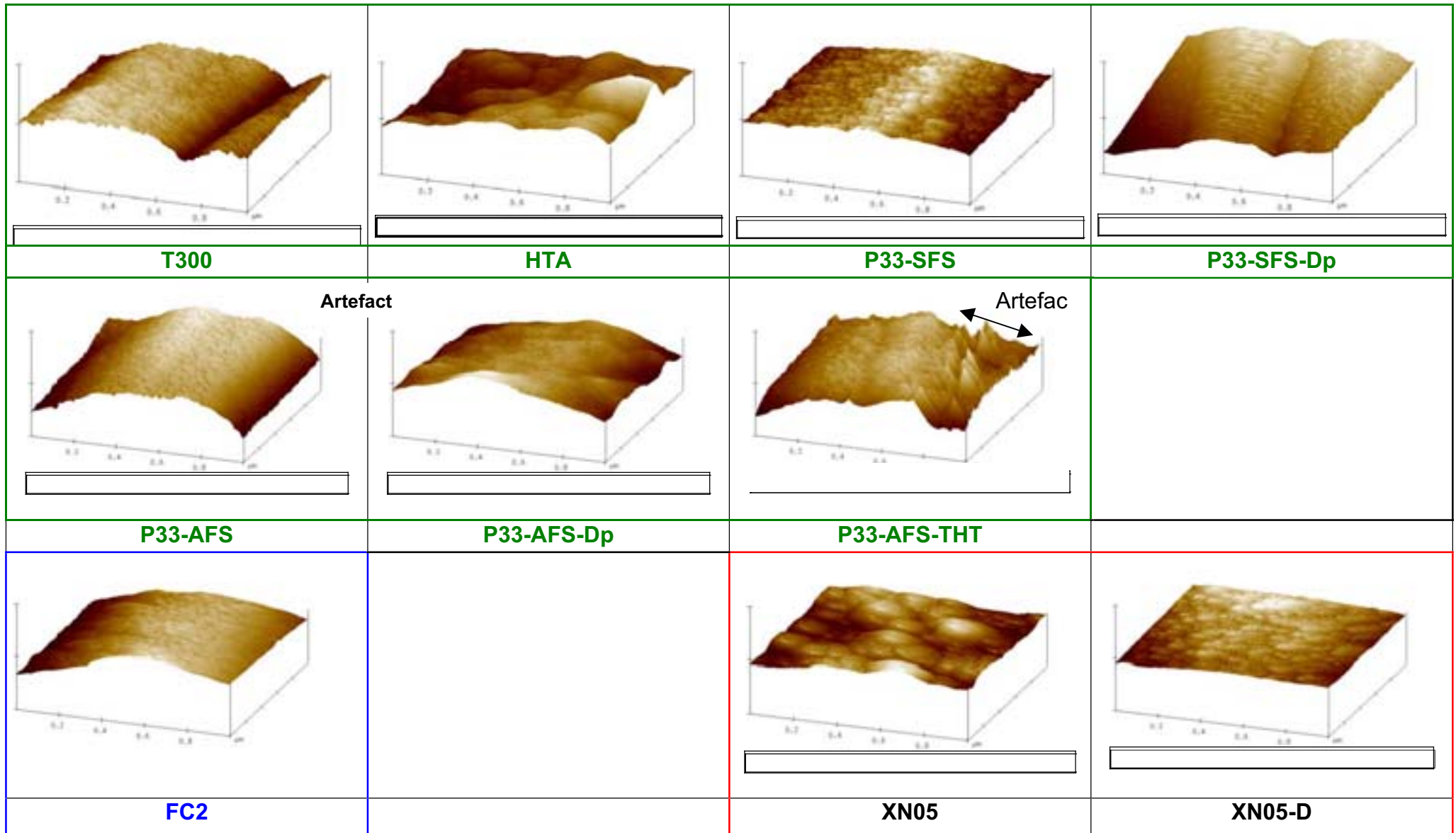


Figure 7: Imageries AFM ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$) des fibres de carbone ex-PAN, ex-cellulose et ex-brai (Echelle uniforme en x,y,z) ('-d' : désensimée)

effectuée dans les domaines inter-stries permet de mettre en évidence les différences d'aspect des filaments à cette échelle (Figure 7).

La fibre XN05 montre en surface des amas ovoïdes de l'ordre de 200 nm que l'on peut attribuer à l'ensimage. Après le traitement de désensimage, ces amas ont disparu au profit d'une surface très régulière avec des bosselures inférieures à 20 nm, ce qui confirme les observations sur des fibres ex-brai en STM par Hoffman *et al*⁽³⁾.

La fibre FC2 présente un aspect désorganisé en surface, avec des « amas » disposés irrégulièrement. Le réseau de porosité ouverte n'est détecté par la pointe AFM que superficiellement, mais l'aspect en surface laisse supposer une continuité de ce réseau au sein de la fibre. Des formes ovoïdes de 200 nm environ apparaissent également, attribuées à des silicates résiduels provenant de la pyrolyse de la fibre.

La fibre T300 présente des stries profondes de 100 nm, et la texture inter-strie apparaît écaillée. La fibre HTA possède des stries beaucoup moins marquées, mais sa texture générale est moins uniforme en raison de bosses de 20 à 100 nm de diamètre. La fibre P33-AFS (avec fonctions de surface) présente la même texture écaillée que la fibre T300. La fibre P33-SFS (sans fonctions de surface) possède quant à elle une surface grumeleuse avec des grains de 60 à 100 nm. Ces résultats sont en accord avec les études antérieures de fibres ex-PAN à cette échelle^(4,5).

Le désensimage chimique a pour conséquence le lissage de la surface de la fibre P33-AFS, alors que ce même traitement appliqué à la fibre P33-SFS n'a pas d'influence notable sur sa rugosité. Le traitement thermique de la fibre P33-AFS rend la surface de la fibre plus rugueuse avec une répartition homogène dans les domaines interstries de « pics » entre 10 et 40 nm de hauteur (les pics à droite de l'image sont un artefact dû au décrochement de la pointe AFM à la verticale d'une chute importante de la surface – en l'occurrence une strie).

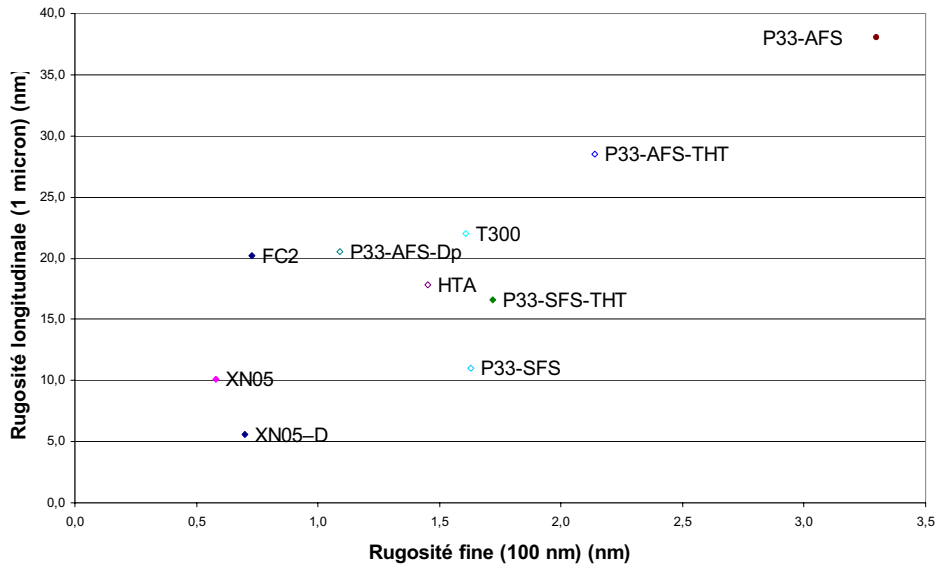


Figure 8 : Comparaison de la rugosité fine et de la rugosité longitudinale.

Fibre	R_a (100 x 100nm)	R_{aL} (1 x 1 μ m)	R_a STM
	(nm)	(nm)	(100 x 100 nm) (nm)
	$\varepsilon= 0,1$ nm	$\varepsilon= 2$ nm	
FC2	0,73	20,2	0,86
XN05	0,58	10,1	0,22
XN05-D	0,70	5,6	
T300	1,61	22,0	
HTA	1,45	17,8	0,28
P33-AFS	3,30	38,0	0,47
P33-AFS-Dp	1,09	20,5	
P33-AFS-THT	2,14	28,5	
P33-SFS	1,63	11,0	
P33-SFS-THT	1,72	16,6	

Tableau 3 : valeurs de rugosité R_a par AFM et valeurs de la rugosité R_a mesurée par STM⁽⁸⁾ et corrigées (lissage + planefit)

II.2.b. Mesure de la rugosité des fibres

Deux types de mesure ont été réalisées : mesure de rugosité longitudinale le long d'un profil de 1 μm le long de la fibre (R_{aL}) et mesure de la rugosité moyenne fine dans les domaines inter-stries sur des zones de 100 x 100 nm (R_a). La méthodologie est exposée en annexe 1C. Ces deux séries de mesure sont proportionnelles en première approximation (Figure 8).

A l'échelle de la fibre (1 μm x 1 μm), les fibres ex-PAN ont une rugosité plus importante en raison des stries longitudinales profondes qu'elles présentent en surface. La rugosité de la fibre FC2 a également une valeur élevée due aux irrégularités de la surface (variations continues réparties sur toute la surface). La fibre XN05 a la rugosité la plus faible à cette échelle, conséquence des seules stries longitudinales peu profondes réparties uniformément sur sa surface.

Les calculs de rugosité sur des zones de 100 nm x 100 nm dans les domaines interstries (Tableau 3) sont plus représentatifs de la structure superficielle de la fibre: la fibre XN05 possède la rugosité la plus faible (0,6-0,7 nm) et le désensimage n'entraîne qu'une faible variation de cette valeur : la dégradation du coating polymère révèle une surface de carbone légèrement plus rugueuse. La fibre P33-AFS présente une rugosité élevée (3,3 nm) : celle-ci est à attribuer à l'ensimage puisque la surface de la fibre désensimée a une rugosité trois fois inférieure (1,1 nm). La fibre P33-AFS a donc au niveau de sa surface carbonée une rugosité en fait inférieure à celles des fibres T300 (3,6 nm) et HTA (1,5 nm), ce qui laisse supposer une structure plus homogène en surface. Si le même traitement de désensimage est appliqué à la fibre P33-SFS, sa rugosité varie très peu (1,6-1,7 nm). En revanche, cette valeur est supérieure à la rugosité de la fibre P33-AFS-Dp: les traitements appliqués par le fabricant au cours de l'élaboration de cette fibre ont modifié sa structure. Un traitement thermique de cette fibre à haute température modifie également sa rugosité, mesurée à 2,1 nm. Les tendances décrites grâce à l'AFM sont confirmées par les mesures STM disponibles⁽⁶⁾. Celles-ci donnent des valeurs de rugosité plus faibles car l'auteur a appliqué un lissage et une correction automatique de courbure avant de choisir les zones les plus homogènes. Les rapports entre les rugosités des différents types de fibre pour les deux techniques sont identiques.

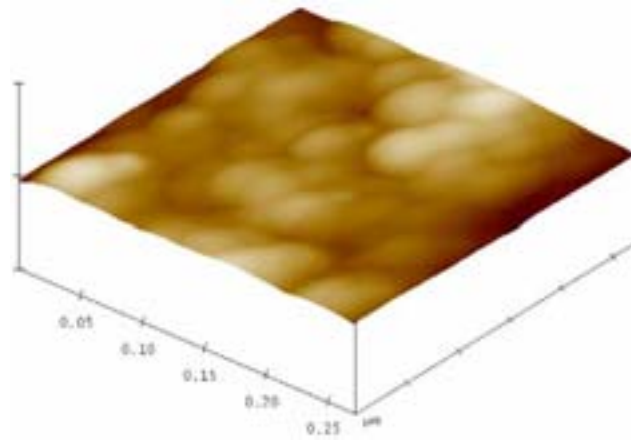


Figure 9 : Imagerie AFM de la surface de la fibre P33-SFS (échelle homogène, exacerbée par le traitement couleur en z)

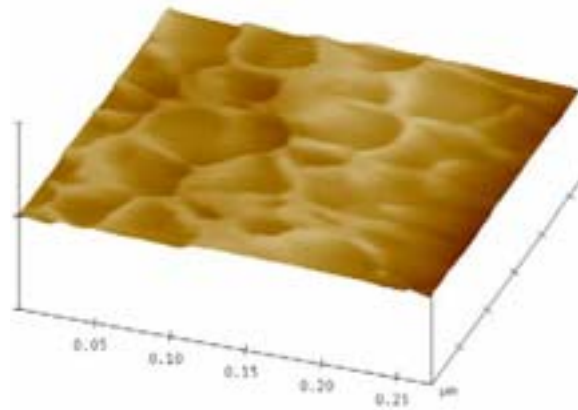


Figure 10: Imagerie AFM de la surface de la fibre P33-AFS (échelle homogène, exacerbée par le traitement couleur en z)

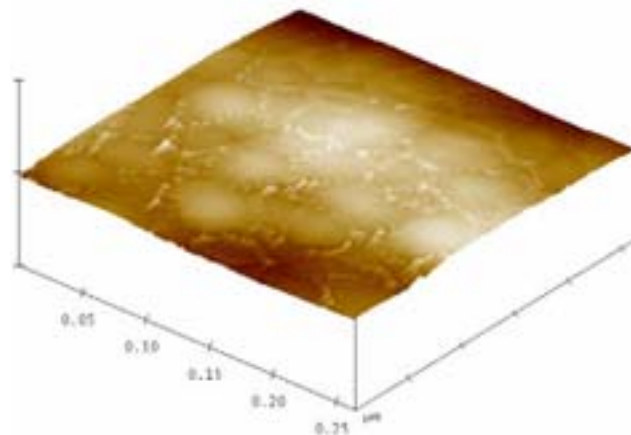


Figure 11: Imagerie AFM de la surface de la fibre P33-AFS-THT (échelle homogène, exacerbée par le traitement couleur en z)

Les données AFM mesurées pour la fibre FC2 ne rendent pas compte de la nanoporosité présente en surface, de taille inférieure à la résolution de la technique. Cette porosité apporte une contribution importante à la rugosité, comme le montre la valeur mesurée par STM. La valeur mesurée par AFM (0,73) est sous-estimée.

La fibre ex-brai XN05 présente une surface lisse et la rugosité la plus faible des fibres étudiées. Le désensimage à 480°C sous air modifie l'aspect de la surface mais n'a pas d'influence importante sur la rugosité.

Les résultats fournis sur les fibres ex-PAN T300, HTA, P33-SFS indiquent que les rugosités sont proches pour ces fibres dans les domaines inter-stries et que les différences existent surtout à l'échelle micrométrique (position et profondeur des stries longitudinales, régularité de la section). Le traitement de surface appliqué par le fabricant pour obtenir la fibre P33-AFS augmente de 50% la rugosité en se déposant sous la forme d'un réseau de maille de 5 nm environ suivant les jonctions de la structure granulaire (Figure 10) mise en évidence⁽⁷⁾ sur la surface de P33-SFS (Figure 5). Il a été établi que le traitement de désensimage partiel conduit à un lissage de la surface par désensimage différentiel et/ou solubilisation de l'ensimage. Ce même traitement n'a aucune influence sur la rugosité de la fibre P33-SFS. Le traitement thermique haute température de la fibre P33-AFS-THT détruit l'ensimage et modifie la rugosité. Des aspérités importantes ont été mises en évidence à la surface de cette fibre (Figure 11). Elles sont réparties sous forme d'un réseau correspondant aux jonctions de la structure granulaire de la fibre P33-SFS. Elles peuvent être attribuées au résidu carbonisé de l'ensimage, ou à une modification importante de la structure de la fibre à ces endroits localisés. Au vu de la morphologie de ces aspérités, l'hypothèse du résidu carboné de l'ensimage est la plus probable.

Selon le précurseur et l'ensimage, mais également selon les traitements intermédiaires appliqués, les fibres obtenues sont différentes, au moins en terme de rugosité et de topologie de surface.

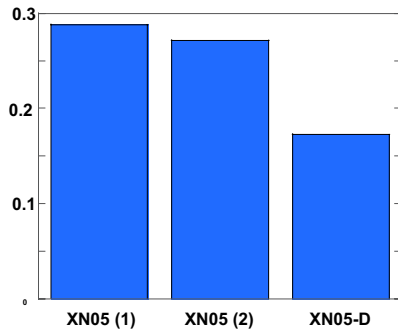


Figure 12 : Influence du désensimage thermique sur le rapport O/C de surface des fibres XN05.

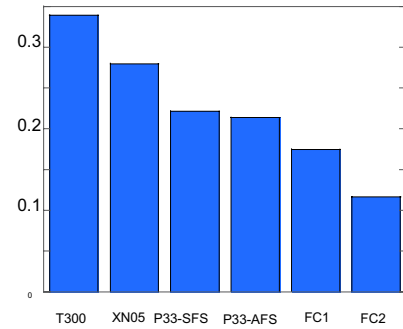


Figure 14 : Rapport O/C de surface des fibres de carbone.

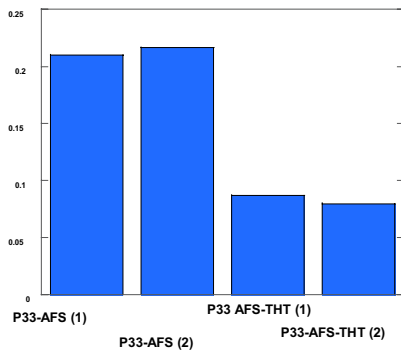


Figure 13 : Influence du traitement thermique sur le rapport O/C de surface de la fibre P33-AFS.

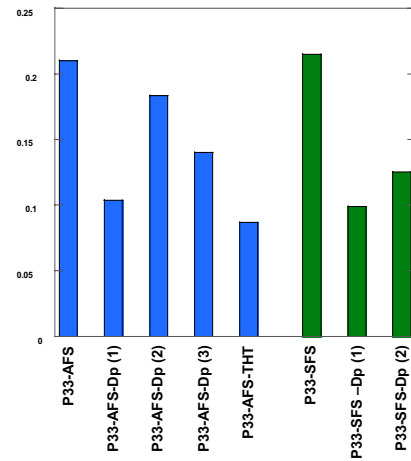


Figure 15 : Influence du traitement de désensimage au méthanol sur le rapport O/C de surface des fibres PANEX.

II.3. Composition chimique de surface

La nature et les rapports quantitatifs des éléments présents en surface des fibres sont déterminés par spectroscopie de photoélectrons X (XPS). La déconvolution du signal réémis par le carbone permet également de déduire son environnement chimique et le type de fonctions dans laquelle il est impliqué. Le taux d'oxygène et la nature des fonctions présentes en surface des fibres déterminent la capacité de la fibre à interagir chimiquement avec la matrice.

II.3.a. Composition élémentaire de surface

La composition élémentaire de surface des fibres correspondant aux courbes présentées à l'annexe 1D est reportée au Tableau 4.

Les fibres susceptibles de développer les interactions chimiques fibre/matrice les plus importantes sont d'après ces données (Figure 14) et dans l'ordre décroissant la fibre ex-PAN T300, la fibre ex-brai XN05, les fibres ex-PAN P33-AFS et P33-SFS, puis les fibres ex-cellulose.

Influence du désensimage

La fibre ex-brai XN05 (Figure 12) présente un rapport O/C en surface (0,28) qui diminue après désensimage (0,17). Le désensimage partiel sur la fibre P33-AFS-Dp conduit à des valeurs de O/C dispersées variant entre 0,11 et 0,18 (Figure 15). Ce même traitement effectué sur la fibre P33-SFS-Dp modifie de façon importante la chimie de surface de cette fibre et l'analyse fournit une valeur de O/C égale à environ 0,10. Les fibres P33-AFS-D (O/C=0,11) et P33-SFS-D (O/C=0,06) indiquent les taux réels au niveau de la structure carbonée de ces fibres.

Influence des traitements de surface

Le traitement thermique (Figure 13) donne pour la fibre P33-AFS-THT une valeur faible du rapport O/C (0,08). Les mêmes conséquences sont obtenues avec la fibre HTA-THT (0,04) à partir de la fibre HTA (0,21).

Fibre	Composition atomique (%)			Distribution élémentaire (%) et énergie de liaison (eV) des groupes fonctionnels C					
	C	O	autres	sp2	sp3	C-CO	C-O	C=O	COOR
P33-AFS	81,6	15,9	2,5 (N)	22,36 284,37 eV	35,17 284,93 eV	9,20 285,41 eV	25,22 286,43 eV	3,47 287,43	4,58 288,84 eV
P33-AFS-Dp	84,3	11,9	2,6 (N)	23,72 284,17 eV	35,79 284,70 eV	19,94 285,47 eV	12,39 286,43 eV	1,96 287,43 eV	6,20 288,55 eV
P33-AFS-D	90,0	10,0		48,09 284,30 eV	32,69 284,90 eV	4,30 285,41 eV	11,27 286,34 eV	3,65 287,56 eV	
P33-AFS-THT	92,6	7,4		47,13 284,18 eV	30,45 284,72 eV	9,60 285,46 eV	8,77 286,39 eV	1,79 287,39 eV	2,26 288,39 eV
P33-SFS	79,3	18,4	2,3 (Na)	18,04 284,22 eV	32,84 284,84 eV	20,75 285,52 eV	22,48 286,40 eV	18,49 287,53 eV	1,89 288,48 eV
P33-SFS-Dp	89,5	9,1	1,4 (Na)	32,62 284,18 eV	36,32 284,68 eV	16,08 285,45 eV	10,23 286,34 eV	4,09 287,34 eV	0,66 288,43 eV
P33-SFS-D	94,0	6,0		56,03 284,30 eV	8,88 284,90 eV	19,90 285,41 eV	12,64 286,58 eV	2,55 287,56 eV	
T300	70,9	22,5	3,8 (N)	21,90 284,48 eV	27,46 285,04 eV	14,85 285,47 eV	27,81 286,44 eV	5,77 287,44 eV	2,21 288,48 eV
HTA	82,3	17,7		37,60 284,12 eV		24,04 284,65 eV	38,36 286,05 eV		
HTA-THT	96,0	4,0		~100 284,12 eV					

Tableau 4 : Analyses chimiques de surface par XPS des fibres de carbone ex-PAN étudiées.

II.3.b. Répartition des fonctions impliquant le carbone en surface

L'analyse des données obtenues par spectroscopie de photoélectrons X permet, en déconvoluant le signal du carbone, de quantifier les différents types de liaison dans lesquelles sont impliqués les atomes de carbone⁽⁸⁾. La déconvolution appliquée ici indique la quantité de carbone hybridé sp² ou sp³, impliqué dans des fonctions carboxyliques COOR ou C=O, ou encore en premier (C-O) et second (C-CO) atome lié à l'oxygène.

La distribution des différents types de fonction évolue avec le désensimage : les carbones de surface de la fibre P33-AFS impliqués dans des fonctions oxygénées C-O et COOR occupent une part moindre, et la surface carbonée de la fibre est hybridée sp² (au lieu de sp³ majoritairement pour l'ensimage). Le fort taux de liaisons C-CO détecté après le désensimage intermédiaire de la fibre P33-AFS-Dp rend probablement compte de la structure polymérique de cet ensimage. En ce qui concerne les fonctions de surface, l'état désensimé total P33-AFS-D n'est pas très différent de celui de la fibre traitée thermiquement P33-AFS-THT.

Pour la fibre P33-SFS, la disparition au cours du désensimage des fonctions oxygénées est comme pour la fibre précédente balancée par l'augmentation des carbones hybridés sp². Il est à noter que la surface de la fibre P33-SFS est plus riche en fonction C=O que la fibre P33-AFS. Les fibres P33-AFS et P33-SFS possèdent moins d'oxygène en surface que la fibre T300, réputée très réactive vis-à-vis des résines organiques et phénoliques en particulier⁽⁹⁾. Cependant, la répartition des carbones liés à l'oxygène est très proche dans cette fibre et dans les deux fibres P33. Les fibres P33-AFS et P33-SFS présentent même relativement plus de fonctions COOR et C=O (respectivement) que la fibre de référence T300.

II.4. Estimation préliminaire de la capacité d'interaction de surface des fibres avec une résine de type phénolique.

Les deux paramètres principaux d'interaction fibre/matrice que sont la réactivité chimique et la rugosité de surface⁽¹⁰⁾ ont été quantifiés. Les différentes fibres étudiées sont représentées dans un diagramme par le couple de valeur (O/C, Ra) correspondant (**Figure 16**) afin de comparer ces paramètres et de tenter de prévoir la réactivité d'une fibre de carbone vis-à-vis de la résine phénolique étudiée. Plus un point représentatif d'un type de fibre est éloigné de l'origine, plus les interactions

fibre/matrice devraient être importantes. En se basant sur cette représentation, il paraît possible de décorréler les contributions des deux paramètres étudiés, en mesurant par exemple les interactions fibre/matrice sur les systèmes P33-AFS, P33-SFS et T300¹¹.

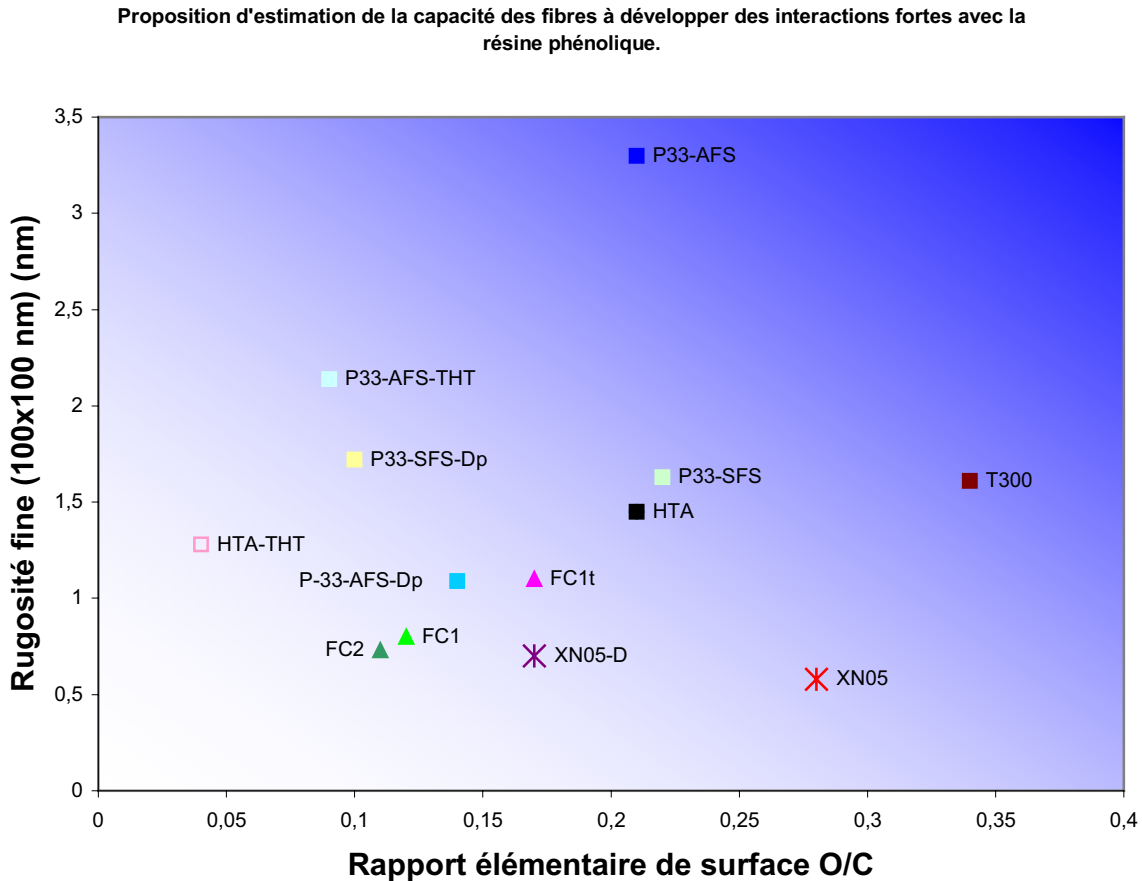


Figure 16 : Paramètres d'interactions de surface des fibres de carbone avec une résine organique.

Les valeurs pour les fibres ex-brai XN05 et ex-cellulose FC1, FC1t et FC2 sont rapportées à titre de comparaison.

III. Etude des propriétés mécaniques de mini-composites carbone/phénolique au cours de la pyrolyse.

Afin d'étudier la qualité du transfert de charge au sein de composites à matrice phénolique lors de la pyrolyse de la résine, on s'est intéressé au comportement en traction monotone de mini-composites 1D constitués d'un fil de carbone ex-PAN (P33-AFS, $E_{\text{Young}} \sim 240 \text{ GPa}$), ex-cellulose (FC2, $E_{\text{Young}} \sim 30 \text{ GPa}$) ou ex-brai (XN05, $E_{\text{Young}} \sim 50 \text{ GPa}$) imprégnés de résine phénolique et traités thermiquement.

III.1. Composition des mini-composites

Ces données sont rassemblées au Tableau 5.

Fil de carbone	Précurseur	Fraction massique de résine	Fraction volumique de résine
T300	PAN	0,33	0,40
FC2	rayonne	0,23	0,30
XN05	brai	0,30	0,38

Tableau 5 : Composition des mini-composites 1D.

III.2. Propriétés mécaniques en traction monotone

Les essais de traction sur mini-composites sont effectués à température ambiante avec des longueurs de jauge de 25 mm et une vitesse de traction de 0,05 mm/min. Les faciès de rupture obtenus sont métallisés et observés par MEB (annexe 1G). Les valeurs de module d'Young (Figure 17) mesurées pour les trois types de mini-composites restent pratiquement constantes quelle que soit la température de traitement jusqu'à 1000°C, sauf pour la fibre FC2 qui présente une faible reprise de propriétés à 1000°C. La valeur de module trouvée pour chaque type de mini-composite est proche de la seule contribution des fibres lorsque la loi des mélanges est appliquée, car le module de la matrice pondéré par la fraction volumique de matrice ($2 < E < 9$ GPa) est négligeable devant celui des fibres.

Ces résultats impliquent une liaison fibre/résine forte (transfert de charge effectif). La chute importante des contraintes à rupture des mini-composites (Figure 18) entre 400°C et 800°C indique la création de défauts en surface des fibres et/ou au sein de la matrice.

Les ruptures de type fragile des composites bruts et le déchaussement des fibres constaté lors des tractions sur mini-composites pyrolysés plaident en faveur d'une diminution de la liaison interfaciale entre ces deux états.

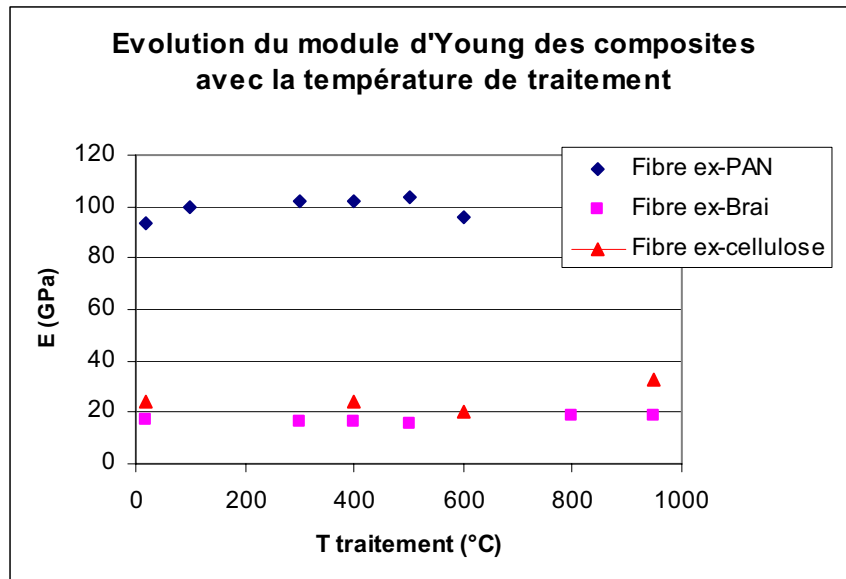


Figure 17 : Module d'Young des mini-composites traités en température.

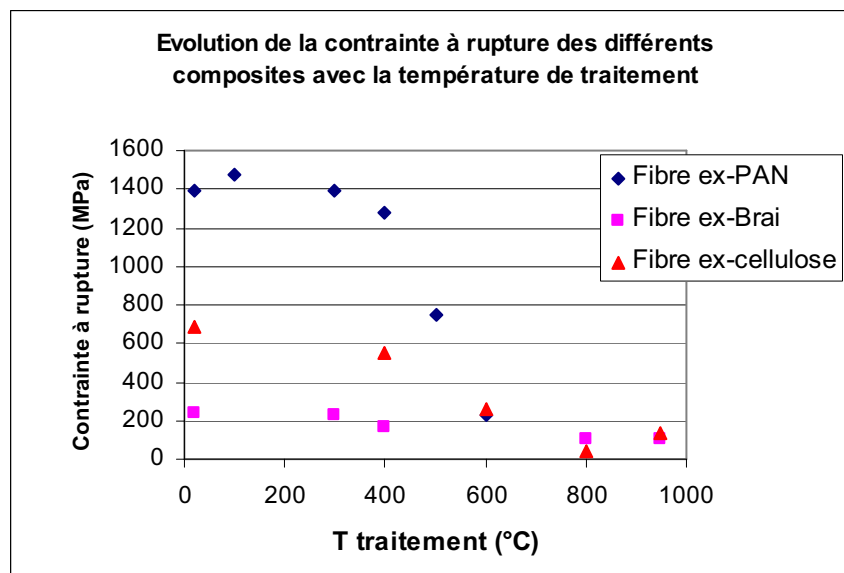


Figure 18 : Contraintes à rupture des mini-composites traités en température.

La faible contribution de la matrice aux propriétés du composite et les conséquences des défauts macroscopiques d'élaboration de certains mini-composites (défauts d'imprégnation à cœur, porosité...) ne permettent pas d'interpréter quantitativement ces résultats. En ce qui concerne les mini-composites étudiés, il s'avère donc que l'étude de leur comportement mécanique ne suffit pas pour évaluer la liaison interfaciale. Une étude plus fine des interactions fibre/matrice à l'échelle du mono-filament est nécessaire et requiert une connaissance précise des propriétés des fibres.

IV. Evaluation de la liaison fibre/matrice au cours de la pyrolyse de micro-composites fibre de carbone ex-PAN / résine phénolique

Il convient de distinguer l'adhésion fibre/matrice de la résistance des interfaces. L'adhésion fibre/matrice est l'ensemble des interactions physico-chimiques entre les constituants, et dépend de leur nature chimique. De cette adhésion découle en particulier la qualité du mouillage fibre/résine liquide. Elle peut être évaluée par mesure des angles de contact entre les constituants et des liquides référence, ou par évaluation de la sollicitation normale à une interface plane nécessaire pour rompre cette interface (travail d'adhésion). Dans cette étude, la composition chimique de la matrice varie avec la température de traitement thermique. Les interactions fibre/matrice responsables du transfert de charge seront donc plutôt évaluées à partir de la résistance de l'interface à une sollicitation donnée. La contrainte à rupture en cisaillement interfacial, mode de contrainte le plus représentatif de la sollicitation d'un composite à renfort fibreux, sera par la suite considérée comme le paramètre représentatif de la liaison interfaciale.

IV.1. Méthodes d'évaluation de la contrainte en cisaillement interfaciale

Il existe 4 types de tests micro-mécaniques classiques^(12,13) de détermination de la liaison interfaciale: indentation de fibre (push-out), extraction de fibre (pull-out), fragmentation et traction sur microgoutte (microbond test). Ces tests s'appliquent à des composites modèles mono-filamentaires.

- Pour mettre en évidence la liaison interfaciale, le test de traction sur microgoutte⁽¹⁴⁾ doit impliquer des gouttes de taille inférieure à la longueur critique de transfert de charge l_c (longueur de fibre aux extrémités sur laquelle s'effectue le rechargement). Il a été démontré que la structure de la matrice varie avec la taille de la goutte de résine pour un traitement thermique identique, et que des mesures d'adhésion fibre-matrice par test de la microgoutte produisent des artefacts pour les tailles de goutte petites. Ce test est donc non-valide pour le type de matériaux étudiés ici développant une liaison forte, et impliquant des longueurs critiques faibles.

- Le test de pull-out⁽¹⁵⁾ ne peut pas être appliqué dans le domaine d'élasticité de la matrice mais il est relativement simple à mettre en œuvre après sa carbonisation, à condition que l'extraction de la fibre s'effectue au niveau de l'interface et non par fissuration de la matrice. Les matrices carbonées ex-résine phénolique possédant de faibles propriétés autour de la température de dégradation ne sont pas adaptées à ce type de test. Les essais réalisés par nos soins sur des interfaces carbone/résine ont conduit à la rupture des fibres avant extraction de la fibre.
- La micro-indentation et les tests de push-out⁽¹⁶⁾ sont théoriquement envisageables mais nécessitent un indenteur de diamètre inférieur à 7 μ m (diamètre des fibres) et de course importante. Les essais réalisés au LCTS ont montré les limites de cette technique appliquée aux fibres de carbone (fibres endommagées, gonflement sous contrainte, effet de coin...).
- Le test de fragmentation de fibre nécessite un échantillon constitué d'une fibre enrobée dans la matrice étudiée. Au cours de la traction de l'échantillon, la fibre est chargée progressivement par transfert des contraintes de cisaillement au niveau de l'interface. Lorsque la contrainte à rupture de la fibre est atteinte, la fibre rompt, et les fragments résiduels sont progressivement rechargés. Lorsque leur contrainte à rupture est atteinte, ils se rompent à leur tour. Ce processus se poursuit jusqu'à ce que la longueur des fragments résiduels ne permette plus de les recharger à un niveau de contrainte suffisant. Ceci nécessite un rapport entre déformations à la rupture $\epsilon_{matrice}/\epsilon_{fibre} > 3$ et limite *a priori* son emploi pour notre étude à des températures modérées. Le phénomène de fragmentation peut être observé *in situ* par optique (matrice transparente) ou à l'aide de capteurs acoustiques.

IV.2. Test de fragmentation

Les modèles micro-mécaniques proposés pour l'interprétation du test de fragmentation sont intimement liés aux modèles de transfert de charge considérés.

IV.2.a. Modélisations du transfert de charge.

Kelly and Tyson⁽¹⁷⁾ (1965) ont fait l'hypothèse d'un cisaillement constant à l'interface fibre/matrice le long de la fibre. Ils déduisent d'un équilibre des forces après rupture d'une fibre que la contrainte moyenne de cisaillement interfacial τ_{IFSS} est égale à :

$$\tau_{IFSS} = \frac{r_f \sigma_c}{l_c}$$

avec :

l_c la longueur critique des fragment (longueur à laquelle le rechargement de la fibre est impossible),

r_f le rayon de la fibre,

σ_c la contrainte à rupture en traction à la longueur de jauge l_c .

Cox⁽¹⁸⁾ (1952) puis **Rosen** (1962) ont modélisé le transfert de charge en supposant un système fibre/matrice parfaitement liés et un comportement matriciel élastique. Dans ce cas, les modules différents des constituants conduisent à un transfert de charge en cisaillement (« shear-lag model »). Ce modèle a été modifié par **Piggott**⁽¹⁹⁾, pour y inclure la possibilité de l'apparition de déliaisons interfaciales, dont l'importance a été soulignée par des analyses en éléments finis. Ce modèle 1D ne fournit pas d'évolution satisfaisante de la liaison interfaciale le long d'un fragment : τ_{IFSS} est suivant ce modèle maximum aux extrémités de la fibre. De plus, le comportement de la matrice est ici abusivement considéré comme élastique, ce qui n'est vraisemblable que pour les faibles déformations.

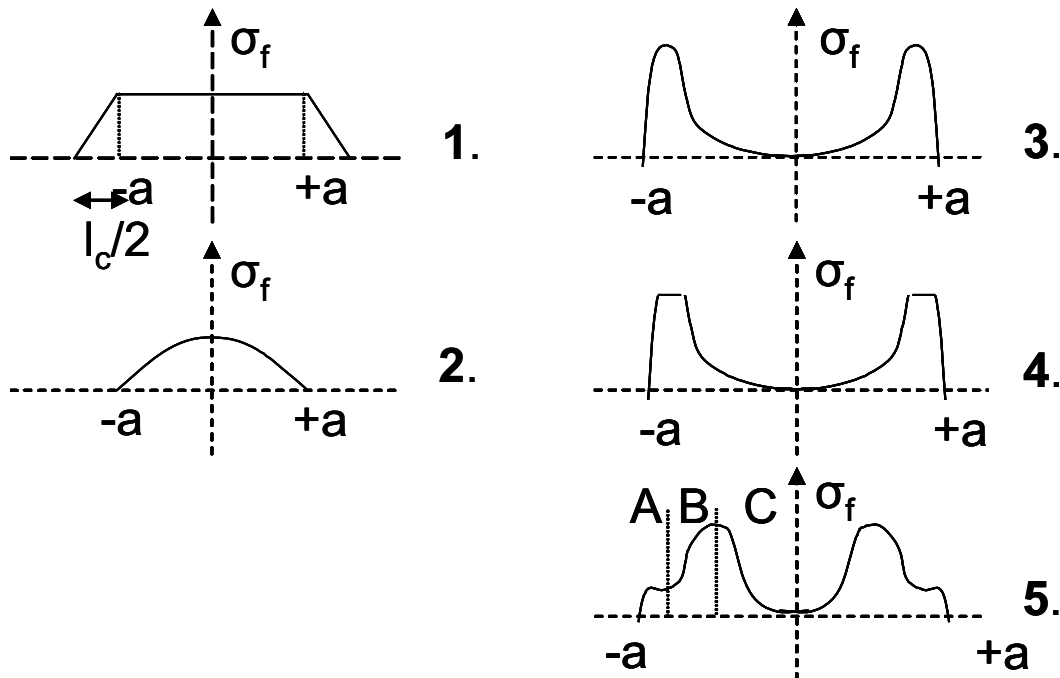


Figure 19 : Représentation de la contrainte le long de la fibre suivant (1) le modèle de la liaison parfaite –Kelly&Tyson (2) le modèle « shear-lag » (3) les expériences à faible déformation et les modélisations avec une matrice élastique (4) les modèles introduisant la plasticité de la matrice (5) le modèle général tenant compte de zones interfaciales à cisaillement constant A, d'une zone à faible liaison/déliaison B et d'une zone liée C.

La visualisation des contraintes de cisaillement par analyse photo-élastique et spectroscopie Raman⁽²⁰⁾ a montré l'inadéquation du modèle de transfert de charge en cisaillement « shear-lag » pour les systèmes à fort taux de déformation. Les calculs par éléments finis ont également mis en évidence l'importance du comportement plastique de la matrice non pris en compte par le modèle « shear lag ».

Différents modèles ont ensuite été proposés, mettant en avant certains aspects du problème, et en négligeant d'autres. **Whitney et Drzal**⁽²¹⁾ (1987) proposent dans leur modèle analytique axysymétrique de superposer une solution générale exacte et une solution transitoire locale approchée pour décrire le transfert de charge. Cette solution présente l'avantage de vérifier les conditions d'élasticité aux limites et de prendre en compte les effets de contrainte thermo-mécaniques, en supposant néanmoins un comportement orthotrope de la fibre. Le modèle variationnel de **Nairn**⁽²²⁾ (1992) prend en compte les contraintes thermiques résiduelles et les interactions avec les ruptures de fibre. Cependant, il suppose une interface parfaite et un comportement élastique des constituants du composite, ce qui limite sa validité aux faibles déformations. Le modèle complexe de **Nairn et al.**⁽²³⁾ (1997) s'appuyant sur la fonction de Bessel prend en compte les imperfections de liaison fibre/matrice, mais pas le cisaillement de la matrice à l'interface.

Le modèle de **Tripathi et al.**⁽²⁴⁾ (1996) considérant les effets de plasticité et ses développements ultérieurs sont à ce jour les outils les plus précis pour représenter le transfert de charge le long d'interfaces liées, contraintes ou déliées. Les résultats fournis par ce modèle complexe d'utilisation s'approchent des données expérimentales de transfert de charge mesurées le long de fragments de fibres au sein de matrices résines.

L'analyse de l'influence d'une interphase⁽²⁵⁾ sur les modèles de transfert de charge précédents a conduit à trois conclusions principales :

- ✓ le profil du champ de contrainte reste identique,
- ✓ il est imposé par la phase la plus ductile,
- ✓ et dans le cas d'une interphase rigide, la contrainte en cisaillement interfaciale fibre/interphase est légèrement supérieure à celle dans un système fibre/matrice identique.

Pour les systèmes impliquant une matrice trop fragile, le test de fragmentation bi-matrice est donc applicable^(26,27,28,29,30,31). Une fibre enrobée d'un film de la matrice à étudier est coulée dans une éprouvette en résine dont la déformation à rupture convient. La modélisation du système et l'observation expérimentale indiquent que les ruptures éventuelles de la matrice intermédiaire au cours de la traction n'influencent pas le processus de fragmentation de la fibre⁽³²⁾. Cette méthode a également été validée vis-à-vis d'autres tests micro-mécaniques⁽³³⁾. Ces résultats permettent d'envisager d'appliquer cette technique pour évaluer la liaison interfaciale fibre de carbone/matrice ex-phénolique à différentes étapes de pyrolyse de la matrice. Les fondements théoriques et le traitement des données fournies par ce test sont encore discutés⁽³⁴⁾ à ce jour. Cependant, cette technique peut fournir une caractéristique relative de systèmes fibre/matrice.

IV.2.b. Modèles d'exploitation des données.

Le test de fragmentation, dans le cas (i) où les déformations à rupture des constituants des composites vérifient la relation $\varepsilon_{\text{fibre}}/\varepsilon_{\text{matrice}} > 3$ et (ii) où il n'existe pas de déliaison fibre/matrice, conduit à l'état de saturation : les fragments résiduels ont une longueur inférieure ou égale à la longueur minimale suffisante pour être rechargés à rupture l_c .

La longueur des fragments résiduels dans une éprouvette mono-filamentaire chargée à saturation peut être mesurée, par exemple par microscopie. La distribution de longueurs de fragments doit être traitée pour en déduire la valeur de l_c nécessaire au calcul de τ_{IFSS} .

Ohsawa et al.⁽³⁵⁾ (1978) supposent une distribution symétrique des longueurs de fragments centrée en l_m (longueur moyenne des fragments mesurés) et limitée par l_c et $l_c/2$. Ils en déduisent la relation semi-empirique :

$$l_c = \frac{4}{3} l_m.$$

Henstenburg & Phoenix⁽³⁶⁾ (1989) ont montré par modélisation que ce coefficient liant l_c et l_m pouvait varier entre 1,0 et 1,5.

Drzal et al.⁽³⁷⁾ ont représenté empiriquement la distribution des longueurs de fragments à saturation par une loi de Weibull à deux paramètres α et β différente de celle déduite de la distribution des contraintes à rupture en traction des fibres. Ceci permet d'exprimer la longueur de fragment la plus probable l_c^* :

$$l_c^* = \frac{\beta \cdot d}{\Gamma\left(1 - \frac{1}{\alpha}\right)}$$

où Γ est la fonction gamma et d le diamètre de la fibre.

Toutes ces méthodes de traitement reposent sur des approximations, et les tentatives pour définir, fonder théoriquement et calculer une valeur interfaciale caractéristique des systèmes fibre/matrice sont encore débattues. Si le test de fragmentation est indiscutablement à ce jour l'essai le plus représentatif du comportement réel interfacial de systèmes mono-filamentaires, les valeurs de τ_{IFSS} qui en sont déduites doivent être considérées avec précaution, et seront dans cette étude utilisées uniquement à des fins de comparaison entre systèmes proches.

IV.2.c. Traitement des données

Méthode de la médiane des longueurs de fragment à saturation

La méthode la plus immédiate consiste à comparer directement les longueurs de fragments obtenus après saturation, et à considérer la médiane de la distribution des fragments obtenus comme proche de la valeur critique l_c recherchée pour appliquer la formule de Kelly & Tyson. Malgré l'approximation effectuée, cette méthode a l'avantage d'être rapide et convient pour comparer qualitativement les propriétés de systèmes proches. Elle a été appliquée dans les communications présentées en fin de chapitre⁽⁸⁾. La valeur calculée surestime néanmoins la valeur de contrainte en cisaillement interfacial.

Méthode de la longueur moyenne de fragment à saturation

La seconde méthode consiste en l'application stricte de la relation d'Ohsawa pour calculer l_c à partir de l_m , puis en l'application de la formule de Kelly & Tyson. Cette méthode fournit une valeur plus proche de la valeur modélisée, mais ne propose aucune indication sur la dispersion des valeurs mesurées, et prend en compte les extrêmes de la dispersion (longs fragments non contraints et fragments de taille inférieure à la limite de résolution de la technique de mesure).

Nouvelle méthode de traitement

L'équilibre des forces appliquées sur une fibre de longueur l conduit à l'expression :

$$\int_{z=0}^{l_f} \int_{\theta} \tau dz r_f d\theta = \int_S \sigma_z ds \quad (1)$$

avec τ la contrainte en cisaillement interfacial, r_f le rayon de la fibre et σ_z la contrainte appliquée sur la section S de la fibre. Dans le cas où la contrainte de cisaillement τ est constante sur la surface où elle s'applique et où σ_z est indépendant de z , la formule de Kelly-Tyson est obtenue :

$$\tau = \frac{r_f \sigma}{l} \quad (2)$$

La valeur de σ dépend de la longueur de fragment l et peut être évaluée moyennant l'approximation selon laquelle le champ des défauts est uniforme, c'est-à-dire que la population de défauts contenus dans une fibre est indépendante du volume considéré. Cette approximation n'est pas parfaitement représentative du processus de fragmentation, où la population de défaut évolue progressivement au fur et à mesure que les ruptures se produisent dans la fibre. Au cours du processus de fragmentation, les fragments de longueur de plus en plus faible contiennent des défauts de taille de plus en plus réduite.

L'expression de la contrainte à rupture moyenne d'un fragment de longueur l de fibre testée en traction à une longueur de jauge l_{ref} peut être exprimée à partir des paramètres de Weibull :

$$\bar{\sigma} = \bar{\sigma}_{ref} \left(\frac{l}{l_{ref}} \right)^{-\frac{1}{m}} \quad (3)$$

où m est le module de Weibull, $\bar{\sigma}_{ref}$ la contrainte à rupture moyenne à la longueur l_{ref} . A chaque fragment de longueur $l_{(n)}$, on peut associer une valeur de contrainte en cisaillement interfacial $\tau_{(n)}$.

$$\tau_{(n)} = \frac{r_f}{l_{(n)}} \bar{\sigma}_{ref} \left(\frac{l_{(n)}}{l_{ref}} \right)^{-\frac{1}{m}} \quad (4)$$

Cette distribution des valeurs de $\tau_{(n)}$ peut être traitée statistiquement en faisant intervenir un estimateur $P_n = (n-0,5)/N$ et caractérisée par son module α rendant compte de la dispersion des valeurs :

$$\ln \left(\ln \left(\frac{1}{1-P_i} \right) \right) = \alpha \ln(\tau_i) + \beta \quad (5)$$

La validité du paramètre τ traité selon cette méthode pour caractériser les systèmes fragmentés peut être vérifiée par le calcul suivant : soient deux fragments de longueurs l_1 et l_2 telles que $l_1 > l_2$ ou $1/l_1 < 1/l_2$. Les contraintes à ruptures de ces fragments vérifient $\sigma_1 < \sigma_2$. On en déduit $\sigma_1/l_1 < \sigma_2/l_2$ et $\tau_1 < \tau_2$. Plus les fragments résiduels à saturation sont de dimensions faibles, plus la valeur de τ calculée est élevée et rend compte d'un transfert de charge efficace.

Cette méthode considère chaque longueur de fragment créée par la fragmentation comme représentative d'une contrainte en cisaillement interfacial possible pour le système fibre/matrice considéré. Chaque longueur de fragment permet de calculer une valeur l_c correspondante par la relation d'Ohsawa. La distribution des contraintes en cisaillement correspondant à une fibre est traitée statistiquement et la validité de représenter cette distribution des contraintes par une loi de type « Weibull » est vérifiée. Cette représentation permet d'évaluer la valeur moyenne, ainsi que le facteur représentatif de la dispersion des résultats ("module"), et de comparer les différents systèmes. Cette méthode, tout en restant d'un traitement simple, réduit la contribution des extrêmes de la distribution des longueurs de fragments, peu représentatifs (longueurs en dessous de la limite de détection et longs fragments non contraints à saturation). La valeur "moyenne" $\tau_{(P=0,5n)}$ associée à la valeur de α correspondante seront considérés comme représentatives de chaque système testé.

IV.2.d. Valeurs expérimentales utilisées

Les données nécessaires aux calculs sont rassemblées dans le Tableau 6.

Fibre	Diamètre (μm)	Contrainte à rupture en traction ($l_0=10\text{mm}$) (MPa)	Module de Weibull
P33-AFS	7,0	3520	6,1
P33-AFS-Dp	7,0	3730	7,0
P33-AFS-THT	7,0	4200	5,0
P33-SFS	7,0	3570	6,1
HTA	6,8	3850	9,6
HTA-THT	6,8	4700	9,0
T300	7,0	2370	7,6

Tableau 6 : Rappel des caractéristiques des fibres nécessaires au calcul de la contrainte en cisaillement interfaciale.

La valeur de contrainte à rupture HTA-THT à la longueur de jauge de 10mm a été évaluée par la relation (3) à partir de la valeur de contrainte à rupture à $l_0=50\text{mm}$. Deux sources d'imprécision subsistent : le diamètre de la fibre n'est pas constant (une section équivalente est considérée) ; la modification éventuelle des propriétés de la fibre par l'enrobage (disparition de défauts de surface par exemple) est considérée comme négligeable.

IV.2.e. Mise au point expérimentale

Elaboration des éprouvettes de fragmentation bi-matrice.

Un certain nombre de paramètres sont à prendre en compte pour l'élaboration d'éprouvettes bi-matrice destinées au test de fragmentation.

- L'état de contrainte initial du mono-filament doit être identique pour les différents mono-filaments testés: pour ce faire, des cadres souples sont utilisés pour manipuler la fibre avant enrobage et fixer les fibres à un taux de contrainte initial nul.
- L'endommagement des fibres au cours de la préparation est évité en préservant le mono-filament de toute manipulation dans la zone destinée à être sollicitée.
- La qualité d'enrobage par la résine phénolique a été caractérisée. Les techniques appliquées produisent un enrobage continu du mono-filament par une gaine de 1,5 à 2,0 microns de résine phénolique après polymérisation. Les modélisations indiquent que la présence locale de gouttes de plus gros diamètre autour de la fibre ne modifie pas le transfert de charge au niveau de l'interface fibre/matrice phénolique.
- La disposition géométrique des fibres au centre des moules silicones destinés à la production de l'éprouvette finale en époxy se fait par l'intermédiaire d'un système de graduations et de repères qui garantissent un centrage du mono-filament dans l'éprouvette, et une désorientation angulaire très inférieure à 10° par rapport à la direction de traction ($<2^\circ$).

Méthode de test.

Les éprouvettes élaborées sont disposées entre les mors hydrauliques d'une machine de traction INSTRON 4505. La matrice phénolique étant opaque, la

détection des ruptures s'opère par la technique dite d' "émission acoustique". Deux capteurs sont placés directement à la surface de l'éprouvette de part et d'autre de la zone testée. Chaque rupture de fibre a pour conséquence l'émission d'une onde acoustique qui se propage en particulier le long de l'éprouvette vers chaque extrémité. Ces ondes sont détectées par les capteurs, et la similitude des paramètres caractéristiques des formes d'ondes (à l'atténuation près) permet de les corrélérer. La différence entre les dates d'arrivée de cette onde au niveau des deux capteurs permet de localiser la rupture. Avant de solliciter l'éprouvette en traction, une cartographie de l'éprouvette est effectuée en appliquant le test de Hsu-Nielsen (rupture de mines graphite) sur des repères de l'éprouvette. Ceci permet de s'affranchir de la position initiale des capteurs et de la vitesse de propagation de l'onde dans le système.

Lors de la traction à déformation imposée en fonction du temps, une chaîne d'acquisition enregistre les données détectées par les capteurs et la contrainte appliquée sur l'éprouvette. Un logiciel dédié effectue les corrélations entre les données reçues par les deux capteurs en tenant compte de la déformation de l'éprouvette. Après rupture totale de l'éprouvette, l'expérimentateur s'assure que l'état de saturation a bien été atteint en confrontant les courbes de contrainte et d'activité acoustique en fonction du temps (zone d'inactivité acoustique avant rupture finale de l'éprouvette). La démarche expérimentale est détaillée à l'annexe 1E.

De 5 à 10 éprouvettes sont testées par système étudié.

Validation des outils de détection.

Cette technique de localisation est limitée par rapport aux techniques d'observation microscopique par la précision de la base de temps de l'interface numérique. Adaptée aux applications industrielles, cette précision est à la limite des exigences de notre installation et ne permet pas de localiser deux ruptures distantes de moins de 0,2 mm. Pour valider cette technique de détection, une éprouvette bi-matrice est soumise au test de fragmentation et le test est arrêté avant rupture de l'éprouvette. Cette éprouvette est ensuite usinée et polie précautionneusement de façon à ce que le plan de polissage affleure la surface de la fibre. La section obtenue est observée en microscopie optique en transmission et les ruptures de fibres repérées. La comparaison des deux techniques de localisation révèle un bon accord général entre les localisations des ruptures (Annexe 1E).

IV.2.f. Etudes préliminaires

Les résultats obtenus par la technique de fragmentation sont comparés aux valeurs disponibles dans la littérature sur des systèmes fibre de carbone/époxy. L'influence du taux de solvant dans la matrice à l'élaboration, qui varie suivant les sources de résine utilisées pour l'élaboration des éprouvettes, est également étudiée.

Contrainte en cisaillement interfacial fibre de carbone/matrice époxy (systèmes mono-matrice).

La matrice époxy utilisée ici est une matrice d'enrobage classique. Les résultats du test de fragmentation appliqué aux éprouvettes fibre/époxy sont rapportés au Tableau 7. Le traitement de surface des fibres opéré par le fabricant se traduit par un accroissement de τ_i . Les valeurs de τ_i calculées sont du même ordre que celles rapportées dans la littérature⁽³⁸⁾ pour des systèmes associant fibres de carbone et résine époxy : HTA5131/époxy ($\tau_i = 41,1$ MPa) et HTA5411/époxy ($\tau_i=28,4$ MPa)⁽³⁹⁾.

Fibre	l_c (Ohsawa) (mm)	τ_i (MPa)
P33-SFS	1,69-1,48	11,0-12,3
P33-AFS	1,02	16,5

Tableau 7 : contrainte en cisaillement interfacial fibre de carbone/résine époxy

Influence de la dilution de la résine phénolique (systèmes bi-matrice)

L'influence de la quantité de solvant dans la résine à l'élaboration est étudiée sur la fibre de référence T300 (Tableau 8). La présence de solvant dans la résine à l'élaboration n'a pas d'influence détectable sur la contrainte en cisaillement interfacial τ_i vis-à-vis de la résine phénolique pour cette fibre ex-PAN.

Fibre	Matrice intermédiaire	l_c (Ohsawa) (mm)	τ_i (MPa)
T300	Rés. phénolique	0,58	15,3
T300	Rés. phénolique + 50% mass éthanol	0,52	16,7

Tableau 8 : Influence de la dilution de la résine phénolique.

Cette technique d'évaluation micro-mécanique de la contrainte en cisaillement interfacial adaptée aux systèmes fibre de carbone/matrice rigide peut être appliquée aux systèmes fibre/matrice étudiés à différents stades de pyrolyse.

V. Résultats et discussion

Les courbes d'analyse de type $\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-P_i}\right)\right) = \alpha \ln(\tau_i) + \beta$ sont présentées à l'annexe

1F. Les coefficients de régression calculés permettent de comparer les distributions ($R^2 > 0,95$ si les fragments non représentatifs ne sont pas traités).

V.1. Contrainte de cisaillement interfaciale τ_i fibre de carbone/matrice phénolique.

V.1.a. Influence du traitement de surface des fibres P33

Les résultats du test de fragmentation bi-matrice appliqué aux éprouvettes fibre/résine phénolique/époxy sont présentés au Tableau 9.

Fibre	L_c (Ohsawa) (mm)	τ_i (MPa)	Ra_{fibre} (nm)	O/C _{fibre}
P33-AFS	0,88 – 0,69	18,8 - 23,0	3,30	0,20
P33-AFS-Dp	1,54 – 0,69	11,7 – 22,9	1,09	0,14
P33-SFS	1,45 - 1,86	10,5 – 14,0	1,63	0,23
HTA	1,17 – 1,01	17,8 – 20,3	1,45	0,21
HTA + ensimage	0,77	25,9		

Tableau 9 : Influence de l'ensimage.

Le traitement du fabricant destiné à améliorer l'adhésion de la fibre P33-AFS vis-à-vis d'une résine époxy lui confère également une liaison supérieure à celle de la fibre P33-SFS envers la matrice phénolique étudiée⁽⁸⁾. Cette étude est détaillée dans la communication [2] présentée en fin de ce chapitre. La rugosité supérieure de la fibre P33-AFS est responsable de la valeur plus importante de τ_i vis-à-vis de la matrice phénolique.

Les valeurs de τ_i mesurées pour la fibre P33-AFS-Dp sont dispersées et inférieures à la valeur mesurée pour la fibre P33-AFS. Comme le précise la communication [1]

présentée en fin de ce chapitre⁷, le traitement de désensimage partiel égalise la rugosité et produit des états de surface pour la fibre qui sont intermédiaires entre celui de la fibre P33-AFS et celui de la fibre désensimée P33-AFS-D. Les diminutions de rugosité variables entraînent des diminutions de τ_i différentes.

Les conséquences d'un ensimage appliqué à la fibre HTA sont mesurables et indiquent une augmentation de la liaison interfaciale.

V.1.b. Influence du traitement thermique

La liaison fibre HTA/matrice phénolique diminue après le traitement thermique à haute température (Tableau 10).

Fibre	L_c (Ohsawa) (mm)	τ_i (MPa)	$R_{a_{\text{fibre}}}$ (nm)	O/C_{fibre}
P33-AFS	0,88 – 0,69	18,8 - 23,0	3,30	0,19
P33-AFS-THT	0,88 – 0,68	20,5 – 25,2	2,14	0,08
HTA	1,17 – 1,01	17,8 – 20,3	1,45	0,21
HTA-THT	2,61 – 2,33	10,6 – 11,7	1,28	0,04

Tableau 10 : Influence du traitement thermique sur la CCIF de systèmes fibre de carbone ex-PAN/résine phénolique.

Ceci est lié indistinctement à l'élimination de l'oxygène en surface et à la diminution de la rugosité. Malgré un taux d'oxygène de surface et une rugosité moyenne plus faible de la fibre P33-AFS-THT, la liaison avec la résine phénolique reste proche de celle de la fibre P33-AFS.

Si les conséquences limitées de la diminution du taux d'oxygène sont en accord avec les résultats du paragraphe précédent, la réduction de la rugosité mesurée ne modifie en revanche pas les valeurs de τ_i mesurées. Soit cette diminution de R_a n'est pas suffisante pour affecter les interactions fibre/matrice, soit elle est contrebalancée par la variation d'autres facteurs. Il est envisageable par exemple que les résidus d'ensimage carbonisés (Figure 11) constituent des points d'accrochage qui limitent les conséquences de la diminution de rugosité.

Les différentes interfaces sont schématisées à la Figure 20. La plupart des valeurs de τ_i mesurées sur ces systèmes fibre de carbone/résine phénolique sont liées à la valeur de la rugosité de la fibre, prépondérant sur le taux d'oxygène ou la répartition

des fonctions en surface. Le second paramètre à prendre en compte pour compléter l'interprétation de ces résultats serait la modification de structure du carbone en surface de la fibre. La nature des aspérités responsables des interactions fibre/matrice pourrait entrer en jeu, modifiant les coefficients de frottement ou les caractéristiques de la polymérisation de la résine en surface.

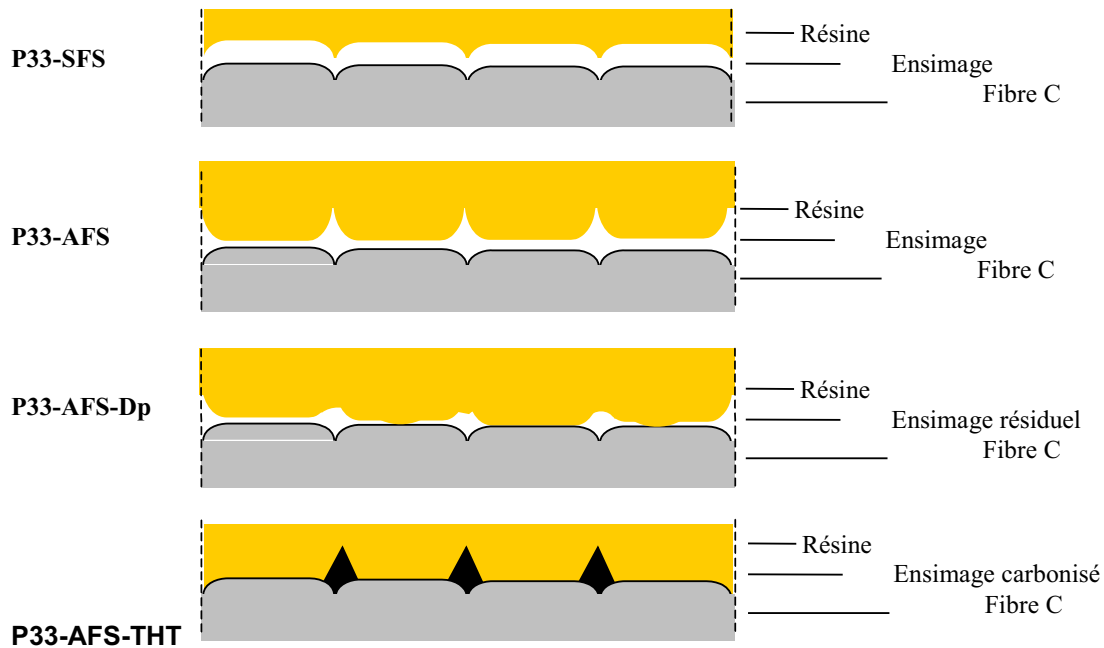


Figure 20: Interfaces fibres P33/Résine phénolique.

V.2. Contrainte en cisaillement interfacial fibre de carbone/matrice pyrolysée.

Les fibres P33-AFS et P33-SFS, dont la différence de liaison vis-à-vis de la résine phénolique est attribuée à la différence de rugosité, voient leur liaison interfaciale augmenter après pyrolyse de la résine à 1000°C (Tableau 11). Le taux d'oxygène élevé de ces deux fibres en surface pourrait être responsable de l'établissement ultérieur de liaisons plus fortes lors de l'organisation du carbone au cours de la pyrolyse.

La fibre P33-AFS-THT possède un faible taux d'oxygène en surface et la liaison établie avec le carbone produit par la pyrolyse de la résine est faible.

L'évolution de la liaison entre la fibre P33-AFS-Dp et la matrice au cours de la pyrolyse constitue un état intermédiaire entre les deux comportements décrits précédemment.

Fibre	Ra _{fibre} (nm)	O/C _{fibre}	Matrice phénolique		Matrice carbone	
			L _c (Ohsawa) (mm)	τ _i (MPa)	L _c (Ohsawa) (mm)	τ _i (MPa)
P33-AFS	3,30	0,19	0,88 – 0,69	18,8 - 23,0	0,74 – 0,62	21,5 – 24,9
				x		19,9 (2,2)
P33-AFS-THT	2,14	0,08	0,88 – 0,68	20,5 – 25,2	1,32 – 1,25	14,8 – 15,5
				18,7 (2,0)		14,1 (1,65)
P33-AFS -Dp	1,09	0,14	1,54 – 0,69	11,7 – 22,9	1,45 – 1,08	12,4 – 15,8
				13,5 – 19,8 (1,6-2,0)		14,2 (1,83)
P33-SFS	1,63	0,23	1,86	10,5- ?	1,24 – 0,88	14,3 – 19,1
				x		15,4 (1,88)
HTA-THT	***	0,04	2,61 – 2,33	10,6 – 11,7	1,28 – 1,05	19,8 – 23,6
				x		22,0 (1,57)
T300	1,61	0,32	0,58	15,3		x
				14 (1,8)		x

Tableau 11 : Evolution des CCIF de systèmes fibre de carbone ex-PAN/résine phénolique lors de la pyrolyse de la matrice. Pour chaque système, deux types de valeurs de τ_i sont reportées : i) case supérieure : valeurs obtenues avec la méthode de la longueur moyenne de fragments à saturation ii) case inférieure : valeurs de τ_i et coefficients de dispersion obtenus par la nouvelle méthode exposée en IV.2.c

La liaison de la fibre HTA-THT avec le carbone ex-résine est du même ordre que celle développée par la fibre P33-AFS, et est plus élevée que la liaison initiale C/résine. Pour cette fibre, la liaison ne peut être reliée au taux d'oxygène initial en surface.

La corrélation directe de la liaison finale fibre/carbone avec l'état de surface initial de la fibre ne peut être mise clairement en évidence. Les paramètres pris en compte (rugosité, chimie de surface) ne suffisent pas à interpréter tous les comportements et évolutions de ces composites. D'autres paramètres intervenant lors de la pyrolyse de ces matériaux, tels que les coefficients de dilatation thermique des composants, doivent être considérés.

Si l'état du mono-filament enrobé de résine phénolique pyrolysée est considéré comme exempt de contrainte (celles-ci sont supposée être relaxées lors de la rupture des liaisons de la résine et lorsque la structure carbonée de la matrice s'établit), les

variations volumiques des constituants peuvent être estimées après refroidissement du système à la température de test (ambiante).

Le film de carbone ex-résine étant mince autour de la fibre ($\sim 1\mu\text{m}$), l'évolution d'un film circulaire de rayon égal au rayon de la fibre r_f sera considéré pour modéliser les conséquences du refroidissement d'un micro-composite. Les variations longitudinales, plus faibles, seront négligées par rapport aux variations radiales. Le Tableau 12 présente les rayons de chaque type de fibre en fonction du rayon r_f de la fibre correspondante à 1000°C . La distance théorique du film de matrice à l'axe du système est également calculée en considérant la variation $\Delta l/l$ ($1000^\circ\text{C} \rightarrow 25^\circ\text{C}$) = -0,0050 du périmètre du film.

Fibre ¹	$\Delta r/r(1000^\circ\text{C} \rightarrow 25^\circ\text{C})$	Rayon à T_{amb}
HTA-THT	-0,0048	0,9952 r_f
P33-AFS	-0,0050	0,9950 r_f
P33-AFS-THT	-0,0065	0,9935 r_f
	$\Delta l/l$ ($1000^\circ\text{C} \rightarrow 25^\circ\text{C}$)	
Matrice pyrolysée	-0,0050	0,9950 r_f

Tableau 12 : variations volumique des constituants lors du refroidissement entre 1000 et 25°C.

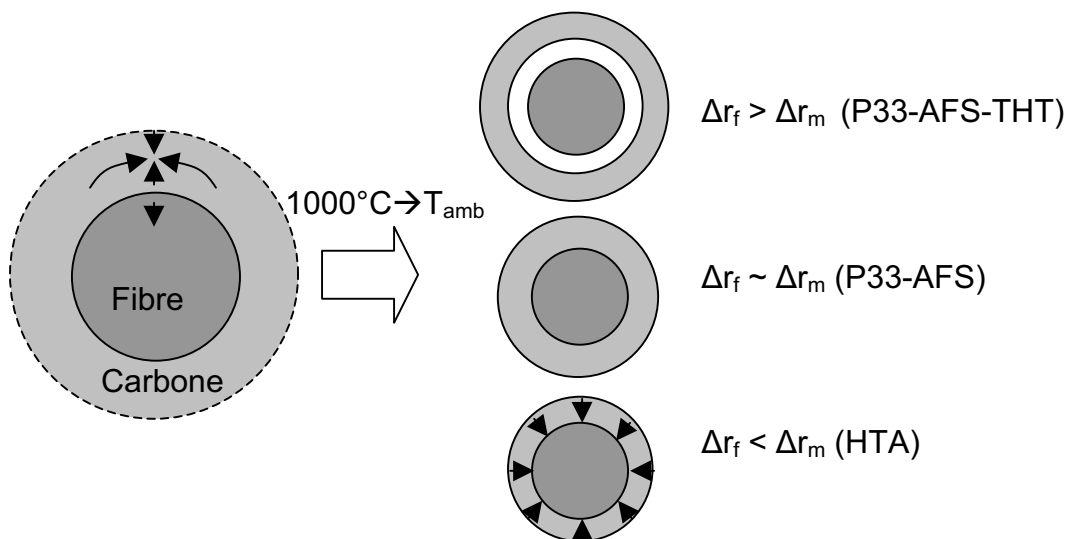


Figure 21 : Conséquences des variations volumiques lors du refroidissement des mono-filaments enrobés de résine pyrolysée à 1000°C (sections).

Ces résultats permettent de compléter l'interprétation des τ_i obtenus en fragmentation. En se basant sur cette modélisation, il apparaît que la fibre HTA serait

en faible compression radiale ou au contact du carbone ex-résine: ceci pourrait expliquer la valeur de τ_i élevée pour ce système malgré une rugosité moyenne. Le système P33-AFS/C ex-résine développe également peu de contraintes d'origine thermo-mécanique et permet à sa rugosité de surface élevée d'interagir avec la matrice. Par contre la fibre P33-AFS-THT subit une décohésion du carbone matriciel de largeur moyenne 3 nm. Celle-ci peut suffire à limiter les interactions de la rugosité ($R_a \sim 2,14$ nm) et conduire à une valeur de τ_i plus faible. La rugosité s'avère donc encore le paramètre déterminant des interactions fibre de carbone/matrice pyrolysée au sein de ces systèmes, à condition de prendre en compte les propriétés thermo-mécaniques des constituants.

Conclusion

L'analyse de la rugosité et de la chimie de surface des fibres de carbone entrant dans le cadre de cette étude a démontré les conséquences des traitements chimiques ou thermiques de surface. La pyrolyse de l'ensimage peut en particulier influencer la rugosité d'une fibre traitée thermiquement.

Les techniques de mesure et de traitement des données développées dans cette étude ont permis de mesurer et comparer les contraintes en cisaillement interfacial au sein de systèmes fibre de carbone ex-PAN/matrice phénolique, ainsi que dans les systèmes carbone/carbone correspondants obtenus après pyrolyse à 1000°C de la résine.

En ce qui concerne la fibre P33 sous ses différentes formes, il apparaît clairement que le paramètre déterminant dans l'établissement de la liaison interfaciale vis-à-vis de la résine phénolique est la rugosité. Les modifications de chimie de surface par traitements chimique ou thermique n'ont pas d'influence sensible sur cette liaison initiale. A rugosité égale, il semble que le taux d'oxygène en surface soit un paramètre de second ordre dans l'établissement de la liaison fibre/résine, comme il a été constaté en comparant les fibres P33-SFS et T300. L'hypothèse selon laquelle les interactions fibre de carbone/matrice phénolique sont majoritairement de type « chimique »⁽⁴⁰⁾ n'est pas validée, la rugosité intervenant de façon prépondérante pour les systèmes étudiés.

Après pyrolyse de la résine, les liaisons mesurées au sein du composite carbone/carbone ne peuvent être clairement corrélées à la rugosité ou au taux d'oxygène en surface des fibres. La rugosité des fibres peut en revanche suffire à expliquer les propriétés des interfaces dans ces systèmes, en prenant en compte les dilatations thermiques différentielles transverses au sein des micro-composites. Ces résultats obtenus sur les systèmes fibre/matrice étudiés à l'échelle du micro-composite confirment en partie les propositions formulées à partir du comportement mécanique de composites macroscopiques dans la littérature sur la liaison interfaciale, qui supposait des interactions fibre/matrice de type « mécanique » après pyrolyse de la résine⁽⁴¹⁾.

Ces résultats doivent être considérés en relation avec les systèmes étudiés. Les contributions respectives de la chimie et de la morphologie de surface des fibres varient suivant le type de fibre et le domaine de variation de ces deux paramètres. La proposition d'évaluation de la liaison fibre/résine phénolique à différents stades de la pyrolyse formulée à partir des paramètres « rugosité » et « rapport O/C » n'est adaptée que pour un type de fibre donné, et à plus forte raison un type de précurseur défini. Modifier la fibre étudiée nécessite d'associer aux paramètres de surface précédents d'autres paramètres tels que les propriétés thermo-mécaniques ou les caractéristiques structurales de surface des fibres, afin de rendre compte des valeurs de τ_i mesurées.

Il apparaît donc que cette liaison fibre/matrice n'est pas le seul paramètre à prendre en compte pour l'analyse du comportement de composites fibre de carbone/résine phénolique au cours de leur pyrolyse. Le comportement mésoscopique des constituants, et en particulier celui de la matrice de carbone, est également à prendre en compte. Les résultats obtenus sur les systèmes microscopiques 1D étudiés ici ne sont pas directement transposables à des systèmes macroscopiques, en raison des phénomènes de retrait, d'endommagement ou de frottements lors de la sollicitation des interfaces dans un composite 2D.

Références

- ¹ Sauder C., Ph-D Thesis N°2477, Univ. Bordeaux I, 2001
- ² Pradère C., Ph-D Thesis N°####, Univ. Bordeaux I, 2004
- ³ Hoffman W.P., “Characterizing the nano-surface of carbon fibers in order to gain a better understanding of the interfaces they form.”; *Composite Interface*, Vol.1, N°1 (1993) 15-35
- ⁴ Donnet J.-B., Qin R. Y. “Study of carbon fiber surfaces by scanning tunnelling microscopy, part I.”; *Carbon* 30,N°5, (1992) 787-796
- ⁵ Magonov S.N., Cantow H.-J., Donnet J.-B. “Characterization of surfaces of carbon fibres by scanning tunneling microscopy.”; *Polymer bulletin* 23, 555-562 (1990)
- ⁶ Bouchard E., “Etude par microscopie champ proche de la surface des fibres de carbone et de leur interface avec des matrices de pyrocarbone” ; Thèse UBI N°2162 (1999)
- ⁷ Baudry P., Pailler R., Dourges M.-A., Labrugère C., Lahaye M., “ Caractérisation de la morphologie de surface de fibres de carbone par microscopie à force atomique (AFM) et microscopie électronique à balayage (MEB)”
Proceedings and oral presentation, GN-MEBA, 16/05 (2003) Pessac, France.
- ⁸ Baudry P., Pailler R., Dourges M.-A. “Influence of PAN-based carbon fibres surface properties on the interfacial bonding to a phenolic matrix”, *Proceedings ECCM11*, May 31 – June 3 (2004) Rhodes, Greece , ESCM ed.
- ⁹ Ramanathan T., Bismarck A., Schultz E., Subramanian K., *Comp. Sci. & Technol.* 61 (2001) 599-605
- ¹⁰ Drzal L.T., Sugiura N., Hook D., *Composites Interfaces* 4, N°5 (1997) 337-354
- ¹¹ Baudry P., Pailler R., Dourges M.-A., Oral presentation, 11th European Conference on Composite Materials, Interface session, June 1st 2003, Rhodes, Greece
- ¹² Favre J.P., “Review of test methods and testing for assessment of fibre-matrix adhesion” F.R. Jones ed., London
- ¹³ “A round-robin programme on interfacial test methods”, *Comp. Sci. & Technol.* 48 (1993) 205-214
- ¹⁴ Rao V., Herrera-Franco P., Ozzelo A.D., Drzal L.T., *J. Adhes.* 34 (1991) 65-77
- ¹⁵ Zhandarov S.F., Pisannova E., *Comp. Sci. & Technol.* 57 (1997) 957-964
- ¹⁶ Netravali A.N., Stone D., Ruoff S., Topoleski L.T.T., *Comp. Sci. & Technol.* 34 (1989) 289-303
- ¹⁷ Kelly A., Tyson W.R., *J. Mech. Phys. Solids* 13 (1965) 329
- ¹⁸ Cox H.L., *Brit. J. Appl. Phys.* 3 (1952) 12
- ¹⁹ Piggott M.R., *J. Mater. Sci.* 13 (1978) 1709
- ²⁰ Galiotis C., Young R.J., Yeung P.H.J., Batchelder D.N., *J. Mater. Sci.* 19 (1984) 3640
- ²¹ Whitney J.M., Drzal L.T., “Toughened composites” ASTM STP 937, Johnson ed., Philadelphia 1987 p179.
- ²² Nairn J., *Mech. Mater.* 13 (1992) 131
- ²³ Nairn J.A., Liu Y.C., *Int. J. Solids Struct.* 34 (1997) 1255
- ²⁴ Tripathi D., Chen F., Jones F.R., *J. Comp. Mater.* 27A (1996) 709
- ²⁵ Hayes S.A., Lane R., Jones F.R. “Fibre/matrix stress transfer through a discrete interphase. Part 1: single-fibre model composites. *Composites: Part A*” 32 (2001) 379-389

- ²⁶ Favre J.P., Jacques D. "Stress transfer by shear in carbon-fibre model composites : Part 1. Results of single fibre fragmentation test with thermosetting resin." *J. Mater. Sci.* 1990, 25 :1373-1380
- ²⁷ Jacques D., Favre J.P., "Determination of the interfacial shear strength by fibre fragmentation in resin systems with a small rupture strain." *Proceedings 6Th ICCM VI and ECCM 2, Vol.5 Elsevier applied science London, 1987, p.471*
- ²⁸ Auvray M.H., They C., Sorel A., Chéneau P. "Coaxial multifragmentation testing of a carbon/bismaleimide composite." *3rd Int. Conf. on Interfacial Phenomena in Composite Materials, Poster présentation, Univ ; of Cambridge, UK 13-15 Sept 1993*
- ²⁹ Pitkethly M.J., "The use of polymer interlayers at the fibre/matrix interface to control the properties of carbon fibre reinforced phenolic composites." *3rd Int. Conf. on Interfacial Phenomena in Composite Materials, Oral présentation, Univ ; of Cambridge, UK 13-15 Sept 1993*
- ³⁰ Chen F., Tripathi D., Jones F.R. "Effect of support matrix on interfacial shear strength determination by the bimatrix fragmentation technique. *Composites Part A*", 1996, 27-A :505-515
- ³¹ Lee S.I., Park J.M., Shin D.W., Yoon D.J. "Interfacial properties of glass fiber/brittle-ductile dual matrix composites using micro-mechanical techniques and acoustic emission." *Polym Comp* 1999,20 :19-28
- ³² Chen F., Tripathi D., Jones F.R. "Determination of the interfacial shear strength of glass-fibre-reinforced phenolic composites by a bimatrix fragmentation technique." *Comp. Sci. and Technol.* 56 (1996) 609-622
- ³³ Park J-M., Kim J-W., Yoon D-J. "Interfacial evaluation and microfailure mechanisms of single carbon fiber/bismaleimide composites by tensile and compressive fragmentation tests and acoustic emission." *Comp. Sci. and Technol.* 62 (2002) 743-756
- ³⁴ Tripathi D., Jones F.R., *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 1-16
- ³⁵ Ohsawa T., Nakyama A., Miwa M., Hasegawa A., *J. Appl. Polym. Sci.* 22 (1978) 3203
- ³⁶ Henstenburg R.B., Phoenix S.L., *Polym. Comp.* 10 (1989) 389
- ³⁷ Drzal L.T., Rich M.J., Camping J.D., Park W.J. *Proceedings of the 35th ATC, Soc. Plast. Ind., New York (1980)*
- ³⁸ Hoecker F. Grenzflächeneffekte in Hochleistungsfaserverbundwerkstoffen mit polymeren Matrices, *Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 5, N° 439, 1996 p .184*
- ³⁹ Ageorges C., Friedrich K., Ye L. Experiments to relate carbon-fibre surface treatments to composite mechanical properties. *Comp. Sci. & Technol.* 59 (1999) 2101-2113
- ⁴⁰ Appleyard S.P., Rand B., *Carbon* 40 (2002) 817-834
- ⁴¹ Peters P.W.M., Lüdenbach G., Pleger R., *J. Europ. Cer. Soc.* 13, N°6 (1994) 561-569

Communication [1]

Caractérisation de la morphologie de surface de fibres de carbone par microscopie à force atomique (AFM) et microscopie électronique à balayage (MEB)

Pierre BAUDRY, René PAILLER, Marie- Anne DOURGES ⁽¹⁾
Michel LAHAYE, Christine LABRUGERE ⁽²⁾

(1) Laboratoire des Composites Thermo-Structuraux, 3 Allée de la Boétie, 33600 PESSAC

(2) Centre de Caractérisation des Matériaux Avancés, 87 av. Dr A. Schweitzer, 33608 PESSAC Cedex

1-Introduction

Les fibres de carbone sont une classe de renfort mise en œuvre lors de l'élaboration de matériaux avancés. Leur association à une matrice céramique ou organique permet d'obtenir des composites dont le champ d'application s'étend aux industries spatiale, aéronautique, automobile ou de loisirs. En fonction du précurseur (PAN, brai ou cellulose) et des conditions de leur élaboration, ces fibres possèdent des propriétés mécaniques et thermiques variées qui ont des conséquences sur les caractéristiques des matériaux renforcés [1]. Il est également reconnu que dans un composite, la nature et l'intensité de la liaison interfaciale développée entre les fibres de carbone et la matrice ont une influence déterminante sur les propriétés du matériau [2-3]. Un grand nombre d'études ont été menées pour adapter la composante chimique de cette adhésion par des traitements de surface des fibres. Les liaisons et interactions chimiques entre fibre et matrice peuvent ainsi être modifiées [4-6]. La composante mécanique de cette adhésion joue également un rôle important. Au cours de la sollicitation mécanique du composite, les interactions mécaniques au niveau de la surface de la fibre peuvent influencer sur la liaison interfaciale [7-10]. Cette étude s'attache à caractériser la morphologie de surface et à quantifier la rugosité de chaque type de fibre en fonction de son précurseur, de son ensimage ou du traitement thermique. Les techniques de microscopie électronique à balayage (MEB) et à force atomique (AFM) seront appliquées et comparées dans cette démarche.

2-Matériaux et techniques expérimentales

2.1-Fibres de carbone

Les fibres de carbone étudiées dans le cadre de cette étude sont une fibre ex-cellulose (CC), une fibre ex-brai (CB) et trois fibres de carbone ex-PAN : la Toray T300 (CP1), la Tenax HTA (CP2) et une troisième fibre industrielle. Cette dernière est fournie brute par le producteur (CP3) ou sous sa forme commerciale après divers traitements de surface (CP3-TS).

2.2-Traitement des fibres

La fibre ex-brai (CB) est soumise à un désensimage consistant en un traitement thermique de 10 minutes à 480°C sous air (CB-d). La fibre ex-PAN (CP3-TS) est désensimée dans un bain de méthanol puis rincée à l'eau distillée (CP3-TS-m) ou traitée à haute température (CP3-TS-tht). L'influence du traitement au méthanol sur la surface carbonée de (CP3) est également étudiée (CP3-m). (cf. **Tableau I** et **Fig.1**)

Fibre	Précurseur	Traitement de surface	Traitement ultérieur
CC	Cellulose		
CB	Brai		
CB-d	Brai		Trait. thermique 480°C
CP1	PAN		
CP2	"		
CP3	"		
CP3-m	"		Méthanol / eau distillée
CP3-TS	"	Producteur	
CP3-TS-m	"	Producteur	Méthanol / eau distillée
CP3-TS-tht	"	Producteur	Trait. thermique haute température

Tableau I : fibres de l'étude et traitements associés.

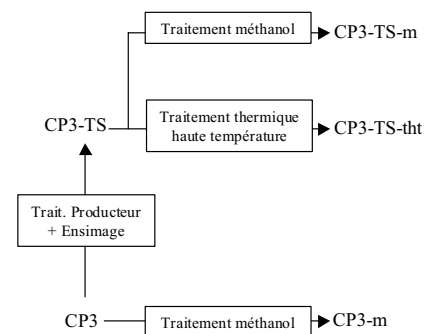


Fig.1 : Traitements appliqués à CP3

3-Ressources et techniques expérimentales

Pour les mesures effectuées par AFM, les fibres de carbone sont tendues sur une plaque de laiton (10x10x0,1 mm) et immobilisées à chaque extrémité par de la laque d'argent. Un troisième point est appliqué au milieu de la fibre pour limiter ses déplacements. L'appareil utilisé est un Nanoscope III de chez Digital Instrument. Il fonctionne pour cette étude en mode tapping avec une pointe de Si₃N₄. La zone étudiée sur chaque fibre est de 1 x 1 μm² centrée sur la génératrice (Oy) de la fibre (**Fig.2**). Afin de ne pas introduire d'erreur due à une incidence non normale de la pointe par rapport à la surface courbée de la fibre, la zone de calcul des rugosités est limitée à un domaine de 50 nm de part et d'autre de la génératrice (Oy) de la fibre. Aucun lissage ou correction de courbure n'est appliqué (l'erreur due à la courbure de la fibre est dans ce cas de l'ordre de 0,05 nm). La rugosité moyenne est définie par :

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |Z_i - Z_m|$$

(avec Z_i la cote du point i et Z_m la cote moyenne des N points sur la zone étudiée). Les mesures sont effectuées sur dix zones de 100 x 100 nm² centrées sur la génératrice de la fibre à différents endroits dans les domaines inter-stries. Dix calculs de rugosité longitudinale R_{aL} sont également réalisés sur 1 μm le long de (Oy) à une distance inférieure à 50 nm de cet axe, après correction numérique de l'inclinaison de la fibre par rotation suivant l'axe (Ox). La microscopie électronique à balayage a été effectuée sur un microscope S-4500 de chez Hitachi.

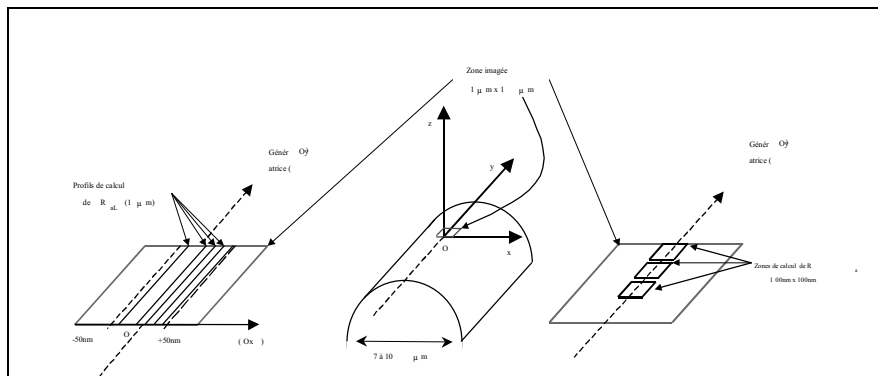


Fig. 2 : Localisation de la zone d'analyse 1x1 μm sur la fibre et des zones de calcul des rugosités.

4-Résultats

4.1-Aspect des fibres

Les résultats des analyses en MEB et en AFM sont présentées respectivement aux **figures 3(a-j)** et **4(a-j)**. Les fibres CP1 et CP2 présentent en microscopie électronique des stries longitudinales. L'AFM permet d'évaluer la profondeur de ces stries par rapport au plan moyen de la fibre : ~75nm (CP1) et ~40nm (CP2). L'imagerie AFM permet également de distinguer les morphologies de ces deux fibres, CP1 présentant une structure en amas anguleux alors que la surface de CP2 est recouverte d'amas ovoïdes de 100 nm environ. La technique de MEB ne permet pas de différencier les cinq types de fibres de la série CP3. Elles présentent toutes des stries longitudinales dont la profondeur mesurée par AFM varie entre 50 nm (CP-TS-tht) et 100nm (CP3). La présence de l'ensimage a également été mise en évidence par cette technique : le réseau polymérisé visible sur la surface de CP3-TS n'est pas détecté sur les autres fibres de cette série. Le traitement au méthanol semble égaliser cet ensimage. La structure granulaire de la surface carbonée apparaît sur la fibre CP3. Quelques artefacts de mesure dus à des aspérités trop vives sont observables sur l'image de CP3-TS-tht, ce qui rend délicate la mesure de R_{aL} pour cette fibre. Un réseau de résidu carbonisé peut néanmoins être observé sur sa surface (cf. **Fig.5**).

La fibre CC présente en MEB une forme polylobée classique pour ce type de précurseur avec une surface lisse. L'analyse par AFM indique une structure en amas avec présence de formes ovoïdes (nodules) de diamètre variant autour de 600nm. La définition apparaît comme insuffisante pour caractériser plus finement la morphologie de surface de cette fibre.

La fibre CB présente en MEB une surface lisse parsemée de taches de 250 à 300 nm. L'analyse par AFM met en évidence une structure de surface constituée de nodules d'environ 250 nm. Une pellicule discontinue de quelques nanomètres est également visible sur cette imagerie. Après traitement thermique, les taches sont toujours visibles en MEB à la surface de CB-d. L'AFM montre une surface lisse constituée de nodules d'environ 100nm.

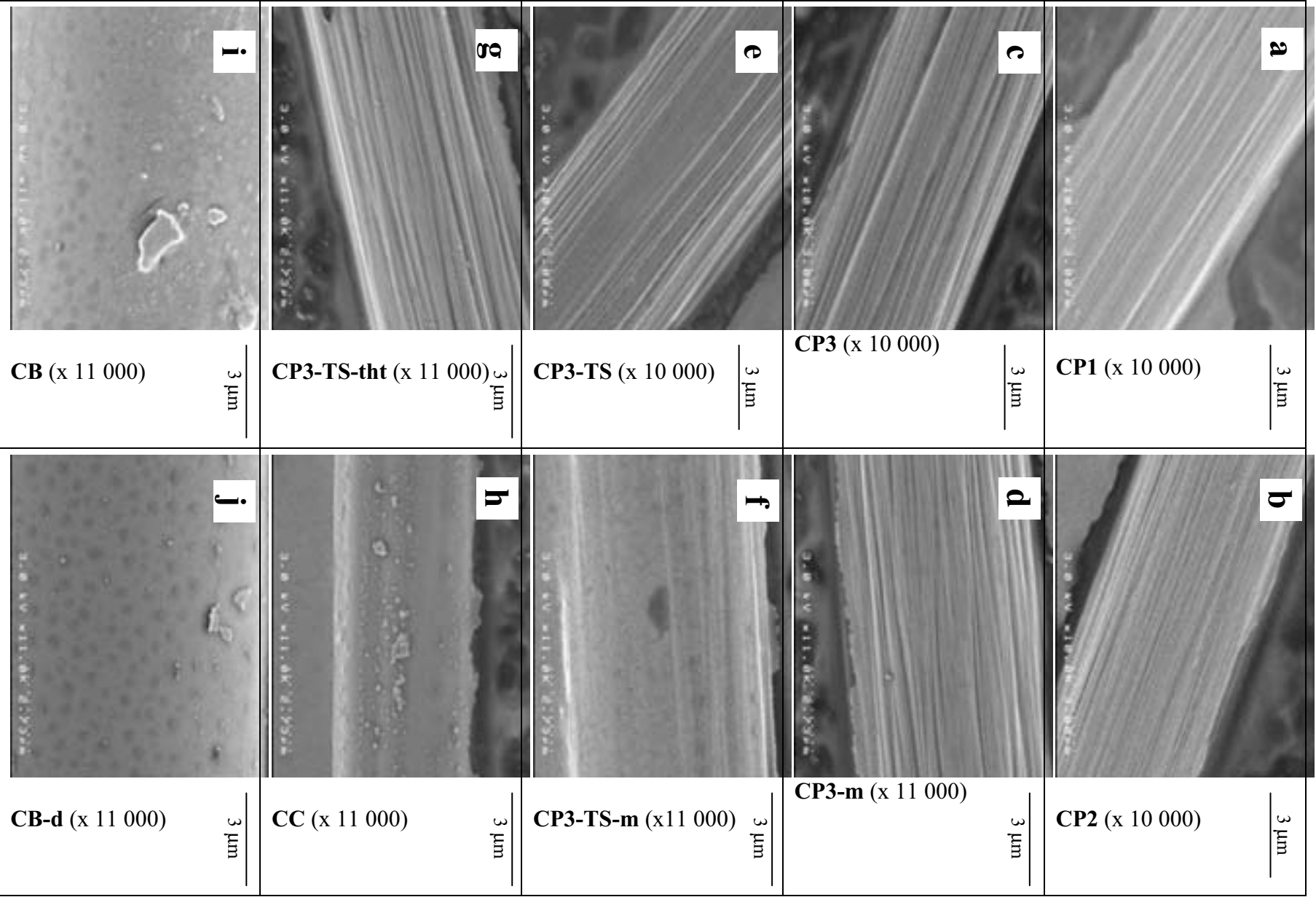


Fig.3 (a-j) : Images MEB des différentes fibres de l'étude.

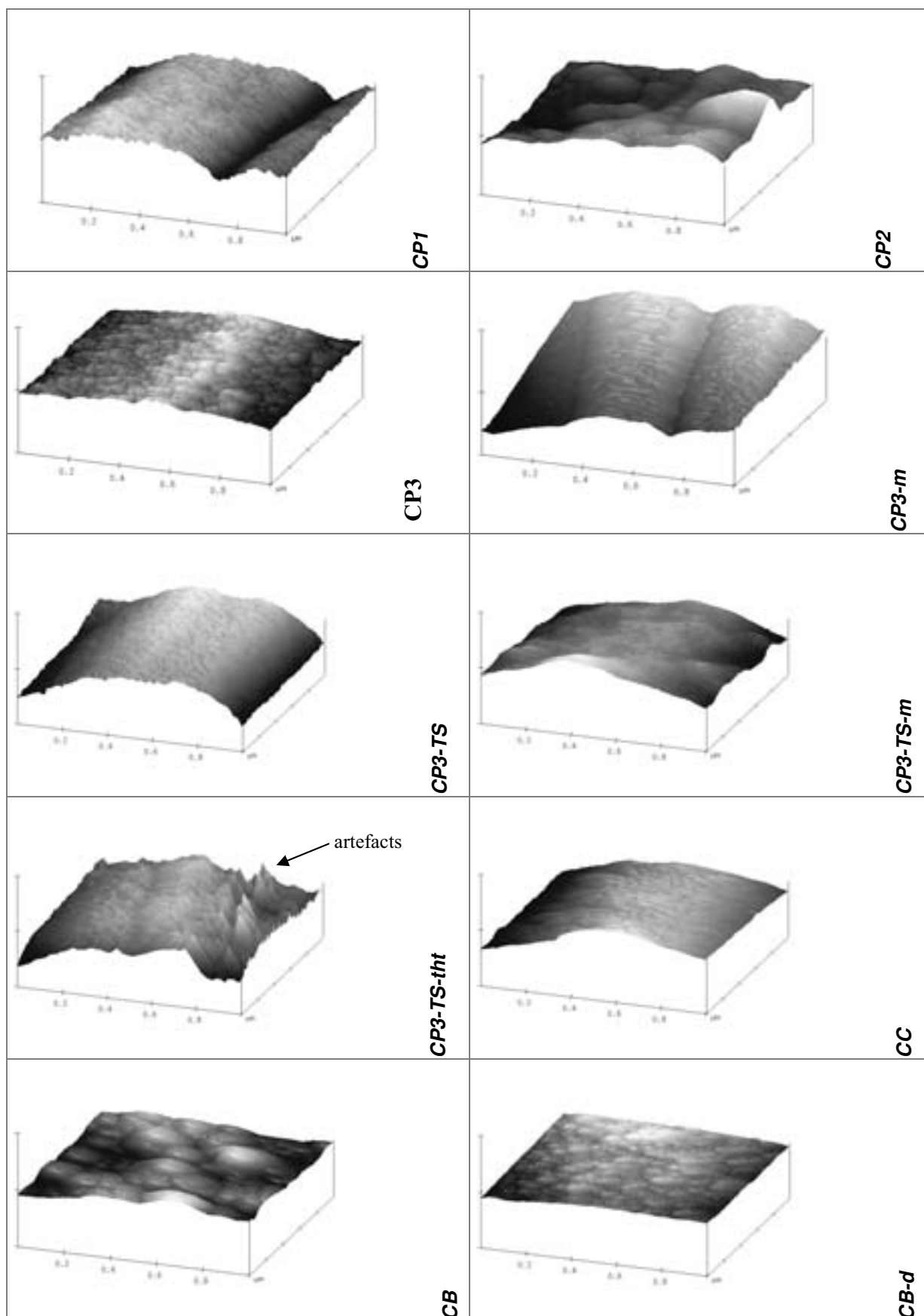


Fig.4 (a-j) : Imageries AFM ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$) des fibres de carbone ex-PAN, ex-cellulose et ex-brai (Echelle uniforme en x,y,z)

4.2-Rugosités

Les résultats des calculs de rugosité moyenne R_a et rugosité longitudinale R_{aL} sont présentés au **tableau II**.

Fibre	R_a (100 x 100 nm)	R_{aL}
CC	0,73 (1)	2,88 (1)
CB	0.58	4.23
CB-d	0.70	2.13
CP1	1.61	3.98
CP2	1.45	9.89
CP3	1.63	3.34
CP3-m	1.72	2.89
CP3-TS	3.30	3.52
CP3-TS-m	1.09	3.17
CP3-TS-tht	2.14	4,11 (2)

Tableau II : rugosité moyenne dans les domaines homogènes (100 x 100nm) et rugosité longitudinale (1 μ m) des fibres.

(1) : valeurs sous-évaluées ($\varnothing_{porosité} < Résolution\ de\ l'appareil$)

(2) : valeur surévaluée en raison de la présence d'artefacts de mesure.

5-Discussion

L'influence des précurseurs sur la morphologie de surface des fibres a été confirmée. La fibre ex-cellulose CC dont la forme générale est complexe présente une surface homogène à l'échelle de la centaine de nanomètres à l'exception des nodules identifiés par E. Bouchard [11] comme le résultat du dépôt de goudrons émis lors de la pyrolyse de la cellulose. La résolution de l'appareil ne permet pas de mettre en évidence la nano-porosité observée en microscopie à effet tunnel (STM) par cet auteur.

La fibre ex-brai étudiée présente une morphologie de surface uniforme constituée d'amas ovoïdes -formés lors de la carbonisation du brai- et nommée par J.B. Donnet "microtexture nodulaire". L'ensimage de la fibre ex-brai CB est formé d'amas de plus grande taille qui augmentent la rugosité à l'échelle du micromètre ($R_{aL} \sim 5nm$ pour CB alors que $R_{aL} \sim 2nm$ pour CB-d). Les fibres ex-PAN présentent toutes des stries longitudinales attribuées à des défauts de filage. Ces fibres possèdent toutes des rugosités supérieures à la fibre CB-d. La fibre HTA (CP2) a une surface hétérogène à l'échelle du micromètre mais homogène sur des domaines 100 x100nm. La fibre T300 (CP1) possède une topologie assez homogène dans les domaines inter-stries constitués de grains aux aspérités vives, mais cette fibre est irrégulière à l'échelle supérieure.

La fibre CP3 a des valeurs de rugosité comparables à celles de la fibre précédente, mais sa surface est formée de grains arrondis. Le traitement au méthanol ne modifie pas les propriétés de surface de la fibre CP3-m par rapport à CP3. La fibre CP3-TS possède un ensimage présent sous la forme d'un réseau, dont l'aspect est très proche du réseau formé par les jonctions des « grains » sur la fibre CP3. Il est probable que ces jonctions représentent des sites préférentiels de dépôt de l'ensimage. Ce réseau d'ensimage n'est plus visible après traitement de la surface au méthanol. La rugosité des domaines homogènes 100 x 100 nm² sur cette fibre CP3-TS-m étant inférieure à celle de la fibre brute CP3, l'hypothèse d'un désensimage incomplet peut être avancée. Dans ce cas, le résidu d'ensimage comblerait les irrégularités de surface et conduirait à une surface plus lisse. Dans le cas où le désensimage serait effectivement intégral, la modification de la surface de la fibre CP3 par les traitements effectués par le producteur serait avérée et aurait conduit à une érosion des aspérités de la fibre. Après traitement thermique à haute température, l'ensimage est également détruit sur la fibre CP3-TS-tht. L'augmentation de la

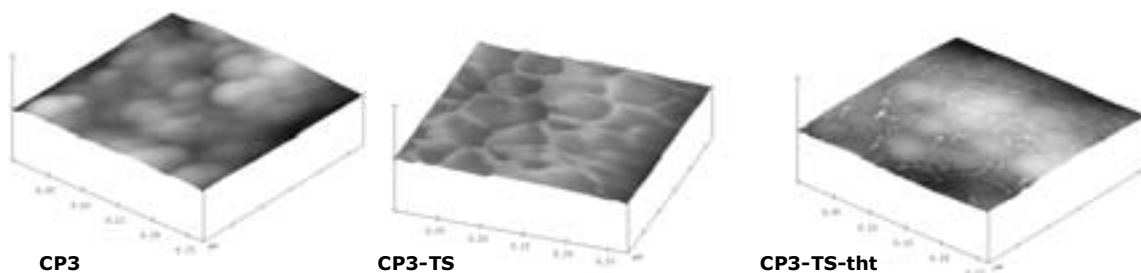


Fig.5: Imagerie AFM des fibres ex-PAN CP3, CP3-TS et CP3-TS-tht (~250 x 250 nm²)

rugosité par rapport à CP3 permet de conclure à la modification de la surface par le traitement, ce qui est confirmé par l'apparence des aspérités dans les domaines homogènes, plus anguleuse que sur CP3 [12] et par la mise en évidence des résidus carbonisés d'ensimage qui forment un réseau d'aspérités à la surface de la fibre CP3-TS-tht. Le même type de structure granulaire que pour CP3 apparaît sous ce réseau.

6-Conclusion

L'analyse en microscopie électronique à balayage de la surface des fibres ne permet pas de différencier les fibres ex-PAN ni de mettre en évidence les conséquences des différents traitements de surface sur la morphologie des fibres. L'application de la technique de microscopie à force atomique rend possible une caractérisation plus fine de la surface et la comparaison quantitative des rugosités.

Il en ressort que la rugosité des fibres ex-brai étudiées est inférieure à celle des fibres ex-PAN. Le traitement thermique de désensimage appliqué à cette fibre ex-brai modifie peu la rugosité dans les domaines homogènes mais réduit la taille des amas granulaires présents en surface. Ceci diminue la rugosité à l'échelle du micromètre. La nanoporosité de la fibre ex-cellulose non accessible en AFM rend imprécise la mesure de sa rugosité par cette technique.

La microscopie à force atomique permet de différencier les topologies des différents types de fibres ex-PAN. Le traitement au méthanol n'entraîne pas de variation de structure ou rugosité sur la fibre ex-PAN brute. L'ensimage appliqué augmente sa rugosité et modifie la structure de surface de la fibre. Le traitement thermique à haute température entraîne une modification de la structure carbonée en surface mais a des conséquences limitées sur la rugosité de la fibre. Enfin, les résultats concernant la fibre ensimée traitée au méthanol indiquent que ce traitement ne conduit qu'à un désensimage partiel de la fibre et/ou que les traitements de surface appliqués par le producteur ont modifié la structure de la surface carbonée par rapport à la fibre brute.

Ces conclusions seront précisées par l'analyse de la chimie de surface (XPS). La corrélation des résultats en terme de topologie de surface, rugosité et chimie de surface avec les propriétés d'accrochage des fibres permettra de conclure sur l'importance respective de ces paramètres.

Remerciements : l'auteur tient à remercier le CNRS, le CEA et Snecma pour le soutien accordé à ces travaux.

Références

- [1] Savage G., Carbon-Carbon Composites, London, Chapman & Hall, 1993
- [2] Fitzer E., Weiss R., Carbon 25 (1987) 455-467
- [3] Ageorges C., Friedrich K., Ye L., Comp Sci Technol 59 (1999) 2101-2113
- [4] Hoffman W.P., Hurley W.C., Owens T.W., Pahn H.T., J. Mater Sci 26 (1991) 4545-4553
- [5] Fukunaga A., Ueda S., Nagumo M., J. Mater Sci 34 (1999) 2851-2854
- [6] Donnet J.-B., Qin R.Y., Carbon 31 (1992) 7-12
- [7] Donnet J.-B., Bansal R.C., Carbon Fibers, 2nd Edition, New York, Marcel Dekker, 1990
- [8] Harvey J., Kozlowski C., Sherwood P.M.A., J. Mater. Sci. 22 (1987) 1585-1596
- [9] Guigon M., J. Mater. Sci. 27 (1992) 4591-4597
- [10] Drzal L.T., Sugiura N., Hook D., Composite Interfaces, Vol.4, No. 5 (1997) 337-354
- [11] Bouchard E., Etude par microscopie champ proche de la surface des fibres de carbone et de leur interface avec des matrices de pyrocarbone, Thèse N°2162, Université Bordeaux I, 1999
- [12] Lee J.-S., Kang T.-J., Carbon 35 (1997) 209-216

Communication [2]

Influence of PAN-based carbon fibres surface properties on the interfacial bonding to a phenolic matrix.

Pierre BAUDRY¹, René PAILLER¹, Marie-Anne DOURGES¹, Christine LABRUGERE²

¹Laboratoire des Composites Thermo-Structuraux, 3 Allée de la Boétie, 33600 PESSAC, France

²Centre de Caractérisation des Matériaux Avancés, ICMCB, 87 av. A. Schweitzer, 33608 PESSAC

e-mail : baudry@lcts.u-bordeaux1.fr

Tel (+033) 556844732 Fax : (+033) 556841225

Abstract

This study reports an attempt to correlate ex-PAN carbon fibres surface and their interfacial properties to a phenolic matrix. The fibre surface properties were modified through chemical and thermal treatment. Atomic and functions surface contents were investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Surface roughness at fibre and lower scales were measured using atomic force microscopy (AFM). The single filament fragmentation test was performed on bi-matrix specimen and monitored with acoustic emission detection to measure carbon fibre/phenolic resin interfacial shear strength (IFSS). So far, results indicate a dependence between surface roughness and IFSS, while no obvious influence of surface chemistry has been found.

Introduction

Carbon fibres reinforced phenolic matrix composites are used in aerospace industry as carbon-carbon precursors due to their high char yield and suitable ablative behaviour during utilization. Nose cones or re-entry shields produced by this route exhibit appropriate thermo-mechanical properties for thermo-structural applications. The consequences of the fibres mechanical performances on the reinforced composite properties have been known for a long time [1]. The major influence of the interfacial bonding nature and intensity on the materials mechanical behaviour has been established [2]. Many studies have been carried out in order to fit the chemical component of this carbon fibre/organic matrix adhesion by treating fibre surfaces [3]. The mechanical interlocking taking place between fibres and matrix is also surmised to contribute in some cases to interfacial adhesion, and to depend on carbon fibre surface morphology [4-7]. The relative contributions of mechanical interlocking and chemical bonding to interfacial properties could depend on fibre and matrix properties.

In the present study, two commercial ex-PAN carbon fibres have undergone chemical or thermal treatments to modify their surface properties. The mechanical behaviour, the surface morphology of the untreated and treated fibres, and their surface chemical composition as well are being investigated. The effects of the applied treatments on fibres properties are depicted and allow to identify the origin of surface carbon functional distribution. The fibres roughness and chemical surface content are eventually correlated to interfacial shear stress measurements in a phenolic matrix.

Experimental

Materials

Two types of ex-PAN commercial carbon fibres have been purchased. The first one (C1) is sized to enhance its adhesion to organic matrices. The second one (C2) is not submitted to this industrial treatment. The fibres surfaces were submitted either to 50% or 100% run-time methanol cleaning to highlight the consequences of respective removal of surface pollution and sizing. Thermal treatment was achieved on C1 fibre to compare consequences on surface properties. The fibres (Figure 1) will subsequently further be referred to as: C1-m and C1-mi (industrially sized and respectively 50% or 100% methanol desized), C2-m and C2-mi (standard respectively 50% or 100% methanol washed) and C1-t (industrially surface treated and high temperature treated). The Toray T300 fibre is studied as reference too.

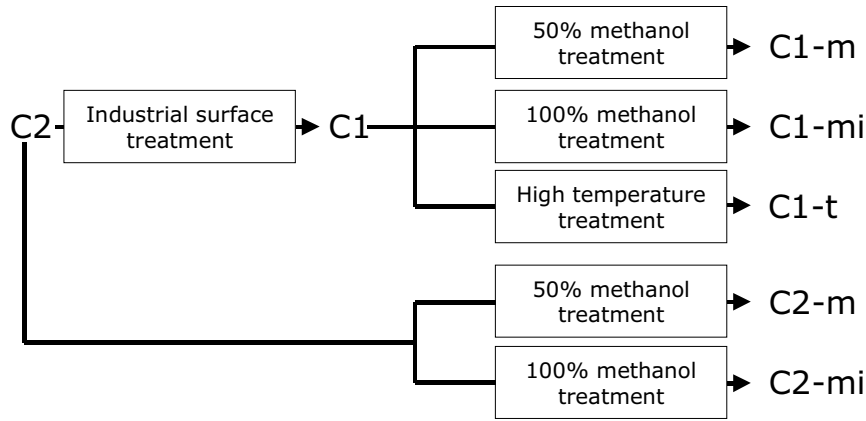


Figure 1: Fibres surface treatments.

Fibres surface characterisation

The monotonic tensile behaviour of monofilament was tested on 10 millimetres gauge length samples with a strain speed of 0.05 mm/min, and associated to Weibull statistic data treatment.

The surface morphology at fibres scale is examined using scanning electronic microscopy (SEM, Hitachi - S4500).

Surface roughness analysis was performed using atomic force microscopy (AFM, D.I. - Nanoscope III) on tapping mode. The analysed surface areas consisted in $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ zones centred on the fibre. The average surface roughness is defined as

$$R_a = \int \int_x^y |Z_{(x,y)} - Z_0| dx dy \text{ where } Z_0 = \frac{1}{x_a y_a} \int \int_x^y Z(x,y) dx dy \text{ and } x_a = y_a = 100 \text{ nm}.$$

A statistical probe of 10 data is processed on 100×100 nm areas centred on the fibre top: this method allows to keep the analyzed surface perpendicular to the tip, and to neglect the contribution of the fibre surface curve to R_a . No surface plane fitting or correction is needed.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, V.G. – 220i-XL) results are obtained from 3 different samples for each fibre. The binding energy of core electrons emitted by surface atoms during X-ray irradiation may be deduced from their measured kinetics energy. The binding energy is dependent on the origin atomic species, and also on the bonding of this origin atom to atoms modifying its nuclear charge. As a consequence, electrons emitted by a carbon atom narrowed by electronegative species such as oxygen may have higher binding energy than electrons from a carbon atom whose nuclear charge remains unshielded. Signals of variously bonded carbon C1s can be identified with high-resolution instruments, and the amount of each C1s type may be calculated through data processing and deconvolution of overlapping peaks. It has been suggested to consider shifts to main C1s signal rather than absolute binding energy [8]. Moreover, authors [8-11] usually agree on following binding energies: C1s signal (284.6 eV) may be deconvoluted into Sp2 (284.3 eV) and Sp3 (284.8 eV), phenol and ether C-O (286.0 to 286.4 eV), carbonyl C=O (287.3 to 288.0 eV), carboxyl COOH and COOR (288.7 to 289.8). Second range carbons (C-C0) are recorded with a 285.45 eV binding energy. As the fibres are handled in ambient air and for some of them in solvent, a contribution of surface pollution to the Sp3 and C-O signals has to be taken into account.

Interfacial properties

The single fibre fragmentation test (SFFT) performed on fibres embedded in an organic matrix is a classical method to estimate the interfacial shear strength (IFSS) of these composites [12,13]. The progressive fibre fragmentation occurs in the tensile loaded specimen until the fibre fragments are too short to further fracture: this critical length l_c is obtained at saturation, and a ductile matrix is needed to reach this state. Bi-matrix fragmentation test

(BMFT) has been set up to measure the IFSS of fibre/matrix system involving a brittle matrix [13-15]: the fibre is coated with a thin sheath of the investigated brittle matrix (BM) and then embedded in a ductile support matrix (DM) dog-bone coupon. The DM prevents the BM fractures to cause failure of complete specimen. Modelling and experimental researches [16] report that fractures in BM occur during BMFT but do not affect the stress transfer in the bimatrix system. Unless the DM fails before saturation, the Kelly-Tyson stress analysis [17] can be used to calculate the IFSS:

$$\tau = \frac{r_f \sigma_c}{l_c}$$

where r_f is the fibre radius, σ_c the tensile strength of the fibre at critical length l_c . Assuming a Weibull distribution [18,19], the fibre ultimate tensile strength σ_c is related to tensile strength σ_0 at gauge length l_0 and to Weibull modulus m by:

$$\frac{\sigma_0}{\sigma_c} = \left(\frac{l_c}{l_0} \right)^{1/m}$$

The critical length l_c can be deduced from:

$$l_c = \frac{1}{K} \bar{l}$$

where K is estimated [20] equal to 0.75. More complex models have been established to process data supplied by fragmentation test, and reviewed [21]. The influence of DM on results has also been established and some normalization methods have been proposed [22]. As the mechanical properties and Weibull parameters of studied fibres are similar, the Kelly-Tyson model is considered to compare IFSS values.

The acoustic emission detection (AE) [23] is a suitable non-destructive testing method to monitor the fragmentation of fibres embedded in opaque resins. The different acoustic events occurring during the tensile testing of single-fibre bimatrix specimen are recorded and discriminated through Fourier transform spectral analysis [24]. The fibre failures are counted and located through the use of two captors. This monitoring is validated by a transmission optic microscopy study of the fibre ruptures in a sample.

Carbon fibres are embedded in a thin phenolic resin sheath and centred in a dog-bone epoxy specimen [25]. The probe are tensile loaded (0.05 mm/min, Instron 4505) to saturation and the acoustic activity is recorded (Mistras 2001). Data processing is carried out on 10 samples per fibre.

Results and discussion

Morphological and mechanical properties of the fibres.

SEM analyses supply fibre diameter measurement but do not allow to differentiate the studied ex-PAN carbon fibres surface morphology, as seen on Figure 2 (a-c). All the fibres exhibit surface striations attributed to polymer spinning during elaboration.

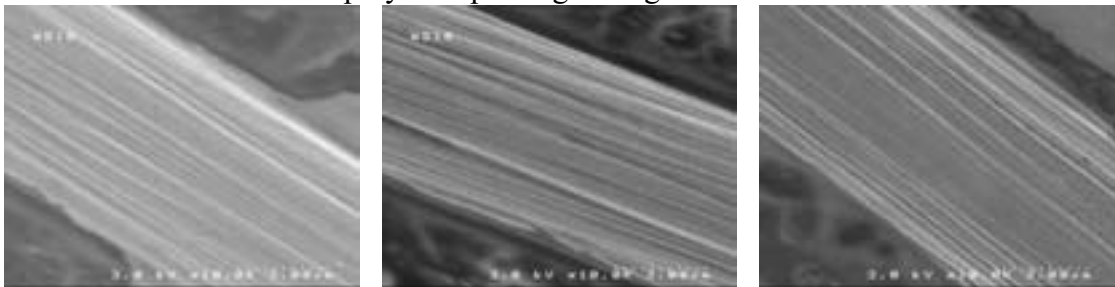


Figure 2: SEM analyses of (a) T300, (b) C1 and (c) C2 fibres.

Tensile test results on fibres are listed in Table 1, including Young's modulus E_0 , tensile strength σ_r , rigidification factor f [26] and Weibull modulus m .

Table 1: fibre tensile test data

Fibres	Valid samples	Mean diameter d (μm)	Young's modulus E_0 (Gpa)	Rigidification factor f ($E = E_0(1+f.\epsilon)$)	Strength σ_R (Pr=0.5) (Mpa)	Weibull modulus m
C2	23	7.0±0.2	248 ±15	~11	3523 ±204	6.1
C2-m ^(*)	17	7.0±0.2	251 ±15	~11	3734 ±214	6.9
C1	17	7.0±0.2	246 ±15	~11	3573 ±207	6.1
C1-m ^(*)	21	7.0±0.2	245 ±15	~11	3580 ±207	6.2
C1-t	>10	7.0±0.2	253 ±16	~21	3050 ±650	5.0
T300	>10	7.0±0.2	222 ±14	~12	2369 ±144	7.6

^(*) No significant difference was found between C2-m and C2-mi, neither between C1-m and C1-mi.

The sizing and the chemical treatment do not affect the mechanical properties of the fibres. As mentioned in the literature, the high temperature treatment of the C1 fibre enhances its stiffness [27], and reduces its Weibull modulus as the consequence of the creation of defects.

X-ray photoelectron spectroscopy.

Binding energy values of deconvoluted peaks (Table 2) agree with former studies [8-11].

Table 2. XPS results: fibre surface element content and C1s functional distribution.

Fibre	Element content (%)			Relative atomic distribution (%) and binding energy (eV) of C1s functional groups					
	C1s	O1s	residue	Sp2	Sp3	C-CO	C-O	C=O	COOR
C1	81.6	15.9	2.5 (N)	22.36 284.37 eV	35.17 284.93 eV	9.20 285.41 eV	25.22 286.43 eV	3.47 287.43	4.58 288.84 eV
C1-m	84.3	11.9	2.6 (N) 1.2 (Si)	23.72 284.17 eV	35.79 284.70 eV	19.94 285.47 eV	12.39 286.43 eV	1.96 287.43 eV	6.20 288.55 eV
C1-mi	90.0	10.0		48.09 284.30 eV	32.69 284.90 eV	4.30 285.41 eV	11.27 286.34 eV	3.65 287.56 eV	
C1-t	92.6	7.4		47.13 284.18 eV	30.45 284.72 eV	9.60 285.46 eV	8.77 286.39 eV	1.79 287.39 eV	2.26 288.39 eV
C2	79.3	18.4	2.3 (Na)	18.04 284.22 eV	32.84 284.84 eV	20.75 285.52 eV	22.48 286.40 eV	18.49 287.53 eV	1.89 288.48 eV
C2-m	89.5	9.1	1.4 (Na)	32.62 284.18 eV	36.32 284.68 eV	16.08 285.45 eV	10.23 286.34 eV	4.09 287.34 eV	0.66 288.43 eV
C2-mi	94.0	6.0		56.03 284.30 eV	8.88 284.90 eV	19.90 285.41 eV	12.64 286.58 eV	2.55 287.56 eV	
T300	70.9	22.5	3.8 (N) 3.6 (Si)	21.90 284.48 eV	27.46 285.04 eV	14.85 285.47 eV	27.81 286.44 eV	5.77 287.44 eV	2.21 288.48 eV

The methanol washing of both C1 and C2 fibres causes a decrease in surface oxygen content and the removal of residual hetero-atoms. The high temperature treatment performed on C1 fibre provides lower oxygen content than the 100% desizing with methanol. The surface oxygen content is the highest for T300, medium for C2, and the lowest for C1 fibre.

On the fibres treated with methanol, C-O and sp3 signals drop as a consequence of surface pollution removal. The washing of C2 surface reveals its sp2-hybridized structure with C-O and C=O functions. The 50% run-time chemical desizing of C1 fibre with methanol (C1-m) causes a partial elimination of the sizing. This coating may consist in carboxylic polymeric chains and phenoxy groups. After a 100%-run time methanol treatment (C1-mi) the surface

carbon atoms are mainly sp² hybridized. The distributions of C1s functional groups on this fibre surface and on high temperature treated fibre C1-t are close.

Atomic force microscopy

As the measured areas are located between the usual spinning striations found on ex-PAN carbon fibres, the average roughness values proposed in Table 3 are representative of the small scale morphology of the fibres. Analyses performed at larger scale (1x1μm²) are in good agreement with other AFM [7,28] and STM [29] recordings described in the literature.

Table 3: AFM roughness analysis on 100x100 nm² areas.

Fibre	Average surface roughness Ra (nm) ±0.01
C1	3.30
C1-m	1.09
C1-mi	0.83
C1-t	2.14
C2	1.63
C2-m	1.72
C2-mi	2.09
T300	1.61

The high surface roughness of C1 fibre decreases as the sizing is removed by chemical treatment. The desizing by high temperature treatment creates a less regular surface than the chemical washing. A close processing of AFM captures reveals the morphology of the polymeric sizing on C1 fibre. The polymeric ~50nm-wide network of deposited coating on C1 fibre (Figure 2-b) fits the boundaries of the nodular structure found on C2 carbon surface by relief enhancement (Figure 2-a). The initial sizing of C1 is carbonized at high temperature, but remains as residue on the fibre (Figure 2-c). This carbonized residue is located at the junctions of the emerging nodular structure. The nodules could correspond to more organized areas whose borders are plan edge-rich zones. These borders are known to be more oxidized and thus oxygen richer zones. The polymeric sizing rather deposits on these borders, creating an asperity network and a high surface roughness.

The partial chemical treatment does not modify the surface morphology of C2 fibre, but complete treatment enhances its roughness. This may be due to removal of pollution or elaboration residues liberating access to surface porosity.

The average surface roughness is lower for C1-mi than for C2 fibre: AFM monitoring of methanol treatment on C1 fibre shows that the sizing attack by the solvent is not homogeneous and provides smooth C1-m and C1-mi surfaces. The polymeric asperities are first solved and it results in a surface levelling. Even with 100% run time methanol desizing, polymeric residues may subsist in crevices and create a smooth surface.

The sizing and the way it is removed (by solvent or high temperature treatment) have consequences on fibres surface morphology and small scale surface roughness.

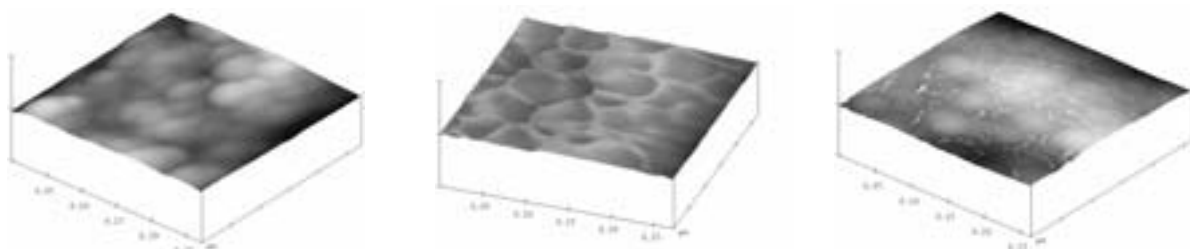


Figure 3: AFM captures (~250x250 nm², relief enhanced by color treatment) of (a) C2, (b) C1 and (c) C1-t

Interfacial shear strength testing

Results are presented in Table 4.

Table 4: IFSS data supplied by BMFT and processed with Kelly-Tyson model.

Fibre	IFSS (MPa)
C1	38 ± 5
C2	26 ± 5
T300	27 ± 5

The interfacial shear strength to a phenolic matrix is very close for the C2 and T300 fibres, and higher for the C1 fibre. The O1s/C1s atomic ratio of C2 (0,23) and T300 (0.32) are different and the fibre developing the higher interaction with the phenolic matrix shows the lower O/C surface ratio (C1: 0.19). The surface oxygen content of this type of fibres can obviously not be directly correlated with interfacial shear strength. If the chemical functions of the C1 and C2 fibres are considered, the major difference in IFSS should be attributed to the COOR functions and/or to the presence of 2.5% N on the C1 surface. To raise fibre/matrix adhesion, the coating polymer has to be reactive to both fibre surface and phenolic resin, and in a greater extent than the fibres to the phenolic matrix. That can be achieved through the introduction of amino groups. Amino groups are known to be very reactive to organic resins, but the presence of N on T300 fibre does not raise the IFSS to the investigated phenolic matrix. The boundary zones found on C2 fibre and revealed after the removing of C1 coating, either by thermal and chemical treatment, are supposed to be more reactive zones, considering the greater amount of organic sizing deposited on these areas. The C=O and C-O functions located in these end-of-plan rich regions could react with the coating agent.

The fibre/matrix interactions show a good dependence to the small-scale fibre surface morphology. The coating of the C1 fibre consisting in an asperities network enhances the surface roughness and results in a better mechanical interlocking with the phenolic matrix. The surface roughness, as described before, influences fiber/matrix adhesion by increasing contact surface and thus enhancing surface energy interactions and chemical bonding probability. In the particular case carried out in the present research, the determinant role of surface roughness appears to be the improvement of mechanical interlocking. This proposition is supported by the radial strain state created at the fibre/matrix interface in a carbon fibre / phenolic matrix composite, resulting from the phenolic matrix polymerisation.

Conclusion

In the present study, fibres with different surface chemistry and morphology were characterised. The surface atomic content, the carbon functionality, the average surface roughness in inter-striation zones identified as parameters influencing the fibre/matrix adhesion were investigated. Among the fibre sample examined here, no obvious influence of the surface chemistry on IFSS to a phenolic matrix was found. In the meantime, a direct dependence was noticed between the carbon fibre/phenolic matrix adhesion and the average surface roughness. The industrial surface treatment is noticed to convert a lower chemical reactivity of the original fibre in a higher mechanical interactivity. The in-progress experiments on intermediate surface treated fibres may corroborate the predominance of the mechanical interlocking contribution on surface chemical bonding for these ex-PAN carbon fibre/phenolic resin composites. The surface structure of the founded nodular morphology on fibre will also further be investigated.

The author thanks the French national committee for scientific research (CNRS), CEA and Snecma for funding and material support.

References

- [1] Savage G., Carbon-Carbon Composites, London, Chapman & Hall, 1993
- [2] Fitzer E., Weiss R., Carbon 25 (1987) 455-467
- [3] Akihido Fukunaga, Shigetomo Ueda, Comp Sci & Technol 60 (2000) 249-254
- [4] Donnet J.-B., Bansal R.C., Carbon Fibres, 2nd Edition, New York, Marcel Dekker, 1990
- [5] Harvey J., Kozlowski C., Sherwood P.M.A., J. Mater. Sci. 22 (1987) 1585-1596
- [6] Guigon M., J. Mater. Sci. 27 (1992) 4591-4597
- [7] Drzal L.T., Sugiura N., Hook D., Composite Interfaces, Vol.4, No. 5 (1997) 337-354
- [8] Papirer E., Lacroix R., Donnet JB., Carbon 32 (1994) 1341-1358
- [9] Boehm H.P., Carbon 40 (2002) 145-149
- [10] Dilsiz N., Wightman J.P., Carbon 37 (1999) 1105-1114
- [11] Gardner S.D., He G., Pittman, Jr C.U., Carbon 34 (1996) 1221-1228
- [12] Drzal LT., Mater Sci Eng 21 (1990) 289-293
- [13] Favre J.P., Jacques D., J. Mater. Sci. 25 (1990) 1373-1380
- [14] Chen F., Tripathi D., Jones F.R., Composites Part A, 27-A (1996) 505-515
- [15] Lee S.I., Park J.M., Shin D.W., Yoon D.J., Polym Comp 20 (1999) 19-28
- [16] Chen F., Tripathi D., Jones F.R., Comp Sci & Technol. 56 (1996) 609-622
- [17] Kelly A., Tyson W.R., J. Mech. Phys. Solids 13 (1965) 329-350
- [18] Khalili A., Kromp K., J. Mater. Sci. 26 (1991) 6741-6752
- [19] Curtin W.A., Netravali A.N., Park J.M., J. Mater Sci 29 (1994) 4718
- [20] Oshawa T. *et al.* , J. Applied Polym Sci 22 (1978) 3203
- [21] Shiqiang Deng, Yiu-Wing Mai, Hong-Yuan Liu, Composites Part A, 29A (1998) 423-434
- [22] Tripathi D. *et al.* , J. Matter. Sci. 32 (1997) 4759-4765
- [23] Okoroafor E.U., Hill R., J. of Physics, Part D: Applied physics 28 (1995) 1816-1825
- [24] Berthelot J.M., Rhazi J., Comp Sci & Technol 37 (1990) 411-428
- [25] Lee S.M., Holguin S., J. Adhesion 31 (1990) 91-101
- [26] Shioya M., Hayakawa E., Takaku A., J. Mater. Sci. 31 (1996) 4521-4532
- [27] Sauder C., Ph-D Thesis N°2477, Univ. Bordeaux I, 2001
- [28] Marieta C., Schulz E., Mondragon I., Comp Sci & Technol 62 (2002) 299-300
- [29] Bouchard E., Ph-D Thesis N°2162, Univ. Bordeaux I, 1999

Chapitre 2:

Carbonisation de composites 2D fibre de carbone ex-cellulose/résine phénolique.

Sommaire

I. Matériaux étudiés.....	97
I.1. Caractéristiques des constituants.....	97
I.1.a. Renfort fibreux.....	97
I.1.b. Charge de noir de carbone.....	99
I.1.c. Résine phénolique.....	99
I.2. Matériaux composites bruts d'élaboration.....	99
I.2.a. Elaboration.....	99
I.2.b. Composition déterminée par analyse thermo-gravimétrique.....	101
I.2.c. Traitements thermiques appliqués.....	102
II. Evolution de la porosité lors de la pyrolyse de composites 2D renforcés par des fibres ex-cellulose.....	102
II.1. Classification de la porosité.....	102
II.2. Evolution de la porosité dans le composite C1/P.....	108
II.3. Evolution de la porosité dans le composite C1/Pc.....	109
II.4. Evolution de la porosité dans le composite C1t/Pc.....	114
III. Evolution structurale des matériaux.....	116
III.1. Surface spécifique.....	116
III.2. Microscopie optique en lumière polarisée.....	116
III.3. Analyse en microscopie électronique en transmission (TEM).....	120
IV. Propriétés mécaniques des matériaux.....	123
Conclusion.....	124
Références.....	127

Les matériaux composites à matrice phénolique renforcés par des fibres de carbone sont utilisés en tant que composites ablatifs pour l'élaboration, entre autres, des divergents de tuyère de la fusée Ariane V⁽¹⁾. Les contraintes internes générées et les nombreuses interactions entre les phénomènes physico-chimiques intervenant lors de la pyrolyse *in situ* de ces matériaux rendent nécessaire une compréhension plus fine de ces phénomènes, à des fins de modélisation et de dimensionnement industriel. Le comportement à basse température ($T < 1000^\circ\text{C}$) lors de la modification de la nature de la matrice de ces composites est en particulier mal connu.

L'objet de ce chapitre est de caractériser et quantifier l'émergence et l'évolution en température de la porosité au sein de composites 2D jusqu'à la température de carbonisation (1000°C), à une vitesse de traitement thermique adaptée à l'étude. Les influences sur la répartition de la porosité des propriétés de surface de la fibre et de la liaison interfaciale fibre/matrice, explorées dans le premier chapitre, seront interprétées au sein d'un composite 2D renforcé par des fibres ex-cellulose. Les conséquences de l'introduction de charges dans la matrice seront discutées. Enfin, le modèle d'évolution de la porosité dans ces composites au cours de leur pyrolyse sera corrélé aux propriétés mécaniques en cisaillement inter-laminaire des matériaux.

I. Matériaux étudiés.

Les techniques expérimentales sont détaillées à l'annexe 2A.

I.1. Caractéristiques des constituants.

I.1.a. Renfort fibreux.

Les propriétés des deux types de tissus utilisés sont présentées au Tableau 1.

Les deux fibres étudiées présentent des caractéristiques mécaniques identiques et faibles liées au type de précurseur (cellulose) comparé à celles des fibres de carbone ex-PAN. La technique de microscopie à force atomique ne permet pas de différencier les rugosités de surface.

	Fibre C1	Fibre C1t
Section de fibre (μm^2)	50±5	50±5
Densité apparente H_e ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1,88±0.01	1,61±0.01
Surface spécifique (m^2/g)	343±5 (CO_2)	1,73±0.1 (N_2)
Module en traction (GPa)*	40	40
Contrainte à rupture (MPa)*	600-700	600-700
pH de surface	9	7
Composition atomique de surface (%)	C(82,3%) O (14,4%) N(0,0%)	C(87,3%) O (10,7%) N(0,0%)
Rapport O/C en surface	0,17	0,12
Rugosité 100x100 nm ² (nm)	0,8±0,1	1,1±0,1

(données fournisseur)

Tableau 1 : Propriétés des fibres.

Noir de carbone	
Densité apparente à l' H_e (g/cm^3)	1,73±0,01
Surface spécifique (m^2/g)	12,8±0,4

Tableau 2: Propriétés des charges.

Réf	Renfort C1	Renfort C1t	Charge	Fraction massique de fibre ⁽¹⁾
C1/P	X			0,58±0,01
C1/Pc	X		X	0,53±0,01
C1t/Pc		X	X	0,59±0,01

Tableau 3 : Calcul de la fraction massique de fibres des matériaux 2D étudiés.

⁽¹⁾Calculé à partir du nombre de strates, de la masse surfacique moyenne du tissu et de la masse totale du composite à l'élaboration.

Cependant, les différences de densités et de surfaces spécifiques entre ces deux fibres indiquent des morphologies de surface très différentes : la fibre C1 possède une porosité accessible au CO₂ de très faible dimension (inférieure à la résolution de l'AFM, de l'ordre de quelques nm) mais très étendue (surface spécifique élevée). La fibre C1t ne possède plus cette porosité ouverte (surface spécifique faible) mais sa densité plus faible laisse supposer que ce réseau poreux existe toujours au sein de la fibre. Un calcul à partir des densités à l'hélium pour ces deux fibres permet d'estimer le volume occupé par la porosité ouverte (fibre FC1) ou fermée (fibre FC1t) à 14% du volume géométrique des fibres.

Le traitement subi par la fibre C1 (C1t) a fortement limité l'accès à la porosité interne de la fibre C1. La fibre C1 est d'autre part susceptible de développer une liaison plus forte vis-à-vis d'une résine organique en raison de sa surface spécifique et de son taux d'oxygène en surface plus élevés.

I.1.b. Charge de noir de carbone

Les caractéristiques de la charge de noir de carbone sélectionnée sont présentées au Tableau 2.

I.1.c. Résine phénolique

La résine utilisée est la même que celle dont les caractéristiques sont décrites au chapitre 1.

I.2. Matériaux composites bruts d'élaboration.

I.2.a. Elaboration

Les composites élaborés associent la matrice phénolique étudiée, des tissus de carbone ex-cellulose C1 (traités ou non) dont l'architecture est un satin 8-2D à décochements de 5, et une charge de noir de carbone. Après trempage dans un bain contenant résine liquide, solvant (éthanol) et charge dans des proportions définies, le tissu est calandré. L'imprégné est alors pré-poussé. Plusieurs plis sont ensuite empilés et pressés. La matrice du composite obtenu est finalement polymérisée suivant un cycle thermique s'achevant à 170°C. Les données déduites de l'élaboration sont reportées au Tableau 3.

Les trois matériaux observés en microscopie optique (Tableaux 7 à 9) montrent une pénétration homogène de la résine au cœur des fils et une porosité résiduelle faible.

Matériau	densité composite ⁽¹⁾ brut	taux massique de résidu ⁽²⁾ à 1000°C-100°C/min (%)	TMR initial ⁽³⁾	TVR initial ⁽⁵⁾ (d=1.26)
C1/P	1,447±0,003	79,8±1,00	0,40±0,02	0,45±0,04
C1/Pc	1,472±0,005	81,6±1,00	0,37±0,02	0,43±0,03
C1t/Pc	1,444±0,005	83,5±1,00	0,33±0,01	0,38±0,03

Tableau 4 : Estimation des taux volumiques initiaux de matrice des composites à partir des pertes de masse.⁽¹⁾cf. Annexe 2F. ⁽²⁾Moyenne sur 5 échantillons 40x14x17mm. ⁽³⁾ Taux massique de résine calculé à partir de la perte de masse de la résine isolée à 1000°C. ⁽⁴⁾ Taux massique de matrice à 1000°C. ⁽⁵⁾ Taux volumique de résine initial calculé à partir de la densité de la résine ($d_{resine}=1,26\pm0,02$)

Matériau	Fraction volumique de fibre ⁽¹⁾ V_f	Fraction volumique de charges ⁽²⁾ V_c	Fraction volumique de porosité ouverte ⁽³⁾ V_p	Fraction volumique de matrice ⁽⁴⁾ V_m
C1/P	0,51±0,03	0	0,03±0,01	0,46±0,04
C1/Pc	0,46±0,03	0,10	≤ 0,01	0,43±0,03
C1t/Pc	0,53±0,03	0,08	0,01±0,01	0,38±0,03

Tableau 5 : composition volumique de référence des composites.⁽¹⁾Calculé à partir du TMF. ⁽²⁾Calculé par différence. ⁽³⁾Calculé à partir de la pycnométrie He. ⁽⁴⁾Calculé à partir de l'analyse thermo-gravimétrique

Des zones d'accumulation de résine sont créées à proximité des décochements du renfort.

En ce qui concerne les matériaux chargés, les charges dispersées dans le bain d'imprégnation des tissus sont localisées de façon inhomogène au sein du composite. Les fils du tissu sont trop compacts pour permettre une migration des charges vers le cœur des fils, qui se comportent à l'élaboration comme des filtres lors de l'imprégnation par la résine chargée. Il en résulte une ségrégation des charges et l'existence d'un gradient de concentration de charge entre la périphérie des fils (forte concentration de charges) et le cœur des fils (pas de charges). Les microscopies présentées à l'annexe 2D montrent la zone de pénétration des charges au sein du fil, limitée à une distance de 30 à 40 μm à partir de la périphérie du fil. Ce phénomène est un facteur d'inhomogénéité du composite : aux différentes phases en présence s'ajoute une différence de propriétés locales de la matrice suivant qu'on se trouve en présence d'une matrice plus ou moins chargée.

1.2.b. Composition déterminée par analyse thermo-gravimétrique

La perte de masse de la résine dans les composites (annexe 2C) se produit aux mêmes températures que lorsque la résine est pyrolysée⁽²⁾. Les différences dans les pertes de masse des composites sont imputables aux compositions différentes des trois types de matériaux (taux de matrice variable) mais également au séchage des composites : la première perte de masse (évacuation des solvants résiduels, de l'eau produite lors de la condensation de la résine phénolique, et de l'eau adsorbée sur les constituants) varie d'un composite à l'autre, mais également sur deux échantillons conservés dans des conditions différentes. La fibre FC1 adsorbe une quantité d'eau plus importante que la fibre FC1t en raison de sa plus grande surface spécifique⁽³⁾. Le taux massique de résine initial dans le composite (Tableau 4) a été calculé en faisant l'hypothèse que la dégradation de la résine (en ne prenant pas en compte la première perte de masse) produit le même rendement massique quel que soit son environnement (isolée ou dans le composite) par la relation :

$$TMR_{initial} = \frac{(RM_{composite} - 1)}{RM_{résine} - 1}$$

avec $RM_{composite}$ et $RM_{résine}$ les rendements massiques respectifs du composite et de la matrice isolée à la température T (0.50 ± 0.02 à $T=1000^\circ\text{C}$, $100^\circ\text{C}/\text{min}$). Le taux volumique de résine est obtenu par la relation:

$$TVR_{initial} = TMR_{initial} \times \frac{d_{composite}}{d_{résine}}$$

La composition volumique des matériaux est détaillée au Tableau 5.

Les valeurs de fractions volumiques de charges, déterminées par différence, sont très proches des valeurs attendues (0,08) d'après les quantités de charge dispersées dans le bain d'imprégnation. La valeur légèrement supérieure de la fraction volumique de charges pour le composite C1/Pc s'explique par l'élimination lors du pressage d'une quantité plus importante de résine que de charges. Les fractions volumiques des différentes phases sont également proches des estimations effectuées par analyse d'image sur des sections polies de matériaux.

I.2.c. Traitements thermiques appliqués

Les échantillons sous la forme de parallélépipèdes 40 x 14 x 17 mm sont traités thermiquement dans un four à induction sous gaz neutre avec une vitesse de montée en température de 100°C/min jusqu'à 600°C (pic principal de dégradation de la matrice), 800°C (température intermédiaire) et 1000°C (température de carbonisation). Un palier de 6 minutes à la température maximale garantit l'homogénéité de la température dans l'échantillon. La régulation est semi-automatique (manuelle pour T<250°C, automatique pour T>250°C) et donne lieu à des traitements semblables à ceux décrits à l'annexe 2B.

II. Evolution de la porosité lors de la pyrolyse de composites 2D renforcés par des fibres ex-cellulose.

II.1. Classification de la porosité

Les observations permettent de définir plusieurs classes de porosité et fissures observables sur les composites stratifiés 2D carbone/phénolique étudiés.

Fissures intra-matricielles : apparaissant pour ces matériaux 2D perpendiculairement au plan des plis, et limitée par l'architecture fibreuse. Ce type de fissures apparaît au niveau des zones à fort taux de matrice (décochements du tissu) à une température inférieure à 600°C, et la largeur des fissures augmente jusqu'à 800°C avec le retrait de la matrice (10-50 µm).

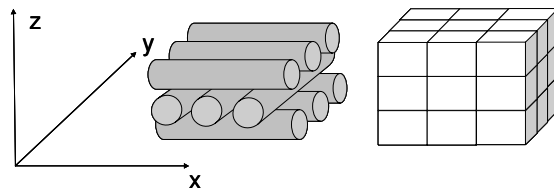


Figure 1 : Modélisation simplifiée du motif des matériaux 2D

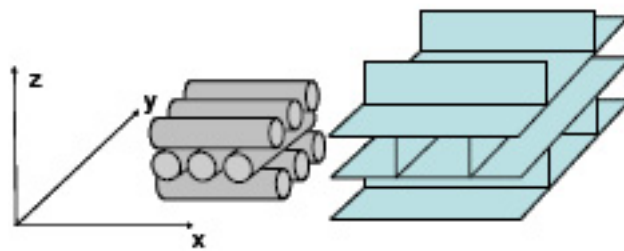


Figure 2 : Représentation du réseau de fissures potentiel inter-fil dans un stratifié 2D (hors zone de décochement). Les plans bleus représentent les fissures possibles.

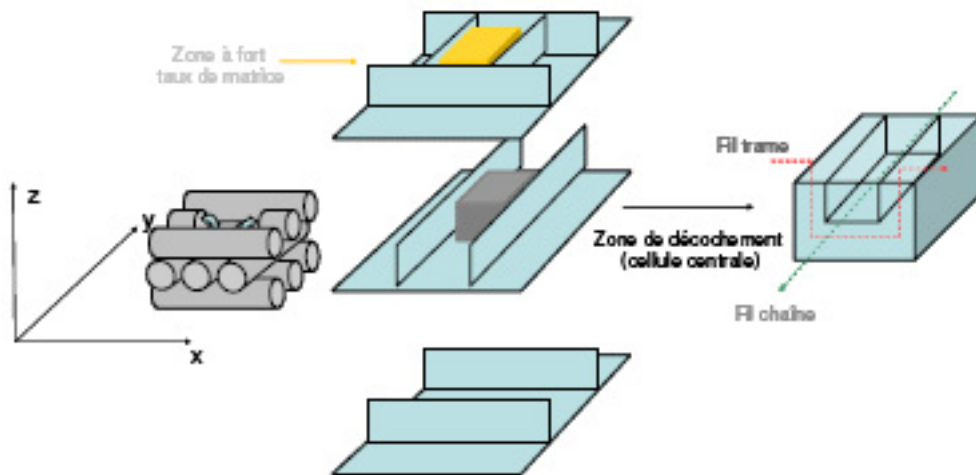


Figure 3 : conséquences des décochements sur le réseau de fissures potentiel inter-fil

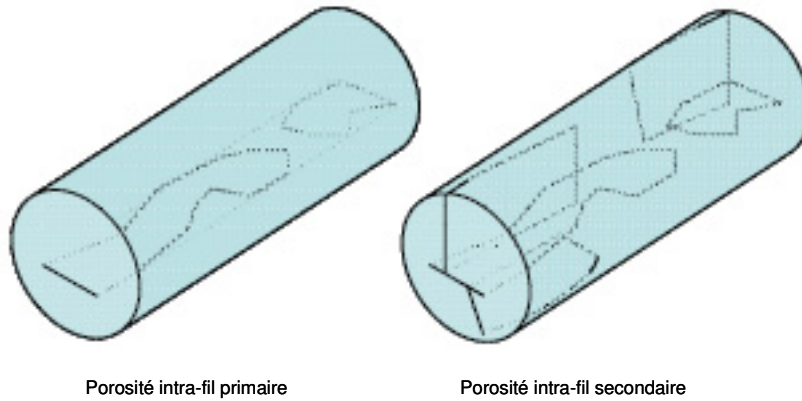


Figure 4: Représentation possible de la porosité intra-fil.

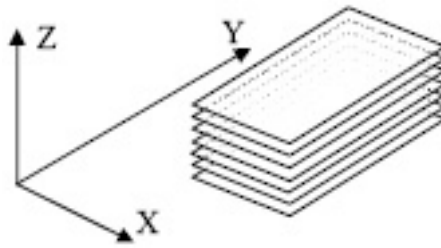


Figure 5: Orientation des plis dans les échantillons.

Matériau		THT 600 °C (%)		THT 800 °C (%)		THT 1000 °C (%)	
C1/P	Z	2,51±0,24	2,35±0,35	1,38±0,22	1,07±0,22	1,95±0,38	1,72±0,66
	Y	-0,07±0,10		-0,07±0,10		0,02±0,32	
	X	-0,08±0,08		-0,23±0,04		-0,25±0,08	
C1/Pc	Z	2,44±0,56	2,31±0,54	2,07±0,68	1,76±0,67	1,93±0,89	1,30±1,08
	Y	-0,01±0,11		-0,09±0,09		-0,24±0,23	
	X	-0,12±0,03		-0,23±0,06		-0,39±0,05	
C1t/Pc	Z	2,46±0,16	2,63±0,19	2,30±0,33	2,51±0,36	2,22±1,01	2,39±1,19
	Y	0,05±0,07		0,14±0,12		0,07±0,13	
	X	0,11±0,04		0,08±0,02		0,10±0,07	

Tableau 6 : Variations volumiques des composites après traitement thermique en pourcentage des cotes et volumes initiaux (matériau vierge). Moyenne de 5 échantillons pour chaque état (matériau/traitement). L'incertitude indiquée tient compte de l'erreur de calcul et de la dispersion des résultats.

Fissures inter-fil: localisées à la circonférence des fils, indifféremment orientées parallèlement ou perpendiculairement au plan du renfort carbone ($e = 10-100 \mu\text{m}$). La fissuration perpendiculairement au plan du renfort est limitée par les plis. Ce type de fissuration peut conduire à un délaminage par propagation au niveau des interstrates, où l'orientation de ce type de fissure est majoritairement le long des plis. A partir de l'observation des sections du matériau, il est possible de proposer la modélisation simple suivante pour représenter le matériau. Si l'architecture du matériau 2D est représentée par la juxtaposition de cellules (Figure 1), la perturbation peut être assimilée à la modification de deux cellules. Une cellule laissée libre par le décochement et remplie de matrice, ainsi qu'une cellule ou les deux fils transverses sont compactés (Figure 3). L'observation en microscopie confirme cet « écrasement » des deux fils impliqués dans le décochement. Le réseau potentiel de fissures inter-fil est très étendu et interconnecté, comme schématisé à la Figure 2. Ce réseau est encore rendu plus complexe par la présence des décochements.

Fissures interstrates ou délaminage: fissures de grande taille ($>50 \mu\text{m}$) apparaissant entre deux plis dans le plan du renfort.

Fissures intra-fil : cette fissuration est située préférentiellement au sein des fils parallèlement aux plans de l'architecture fibreuse (porosité intra-fil dénommée *primaire* en raison de son émergence à plus basse température dans le matériau composite de référence). ($e = 10-50 \mu\text{m}$). Une fissuration intra-fil *secondaire* (orientée indifféremment par rapport au plan du renfort) peut apparaître à plus haute température. Les fils subissant des torsions axisymétriques, il est très difficile de caractériser le réseau tridimensionnel formé par ce type de porosité. Les différents faciès des fils observés en section laissent cependant supposer que cette fissuration n'est pas continue le long d'un fil, et qu'elle n'est que localement interconnectée dans les matériaux où elle apparaît (Figure 4).

Décohésions : décohésions fibre/matrice aux interfaces, de largeur jusqu'à $5 \mu\text{m}$ localisées le long d'une fibre. En s'étendant, ce réseau de fissures peut coalescer en fissuration intra-fil ($5-10 \mu\text{m}$).

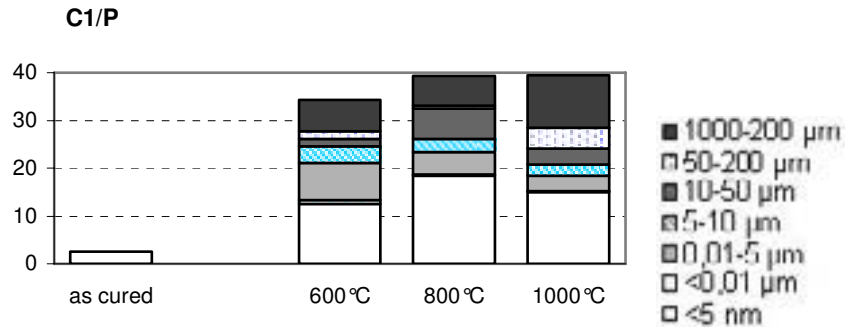


Figure 6: Volumes poreux (% du volume géométrique) des différents types de fissures au cours de la carbonisation de composites C1/P.

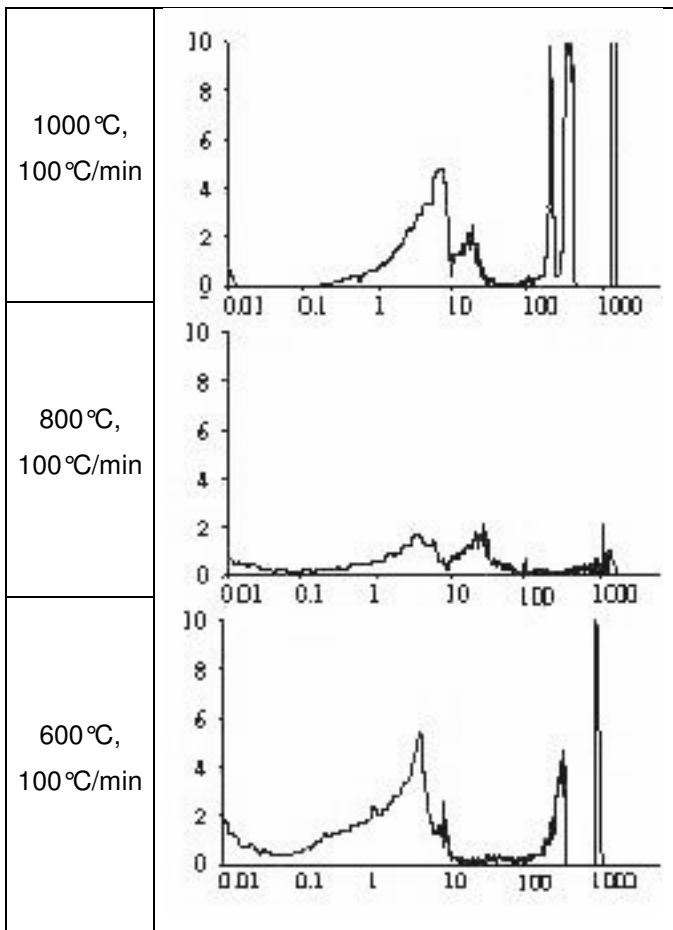


Figure 7: Volume poreux (y, mL/g) en fonction du diamètre apparent de pores (x, μm) du composite C1/P.

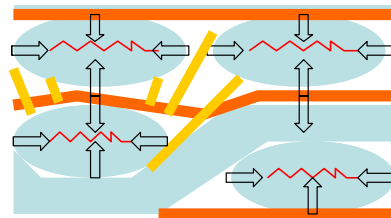
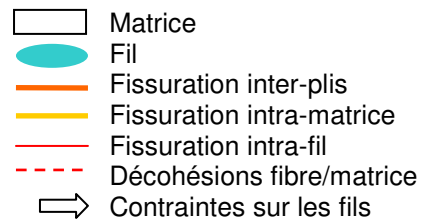


Figure 8 : Modèle de section C1/P – T > 600°C

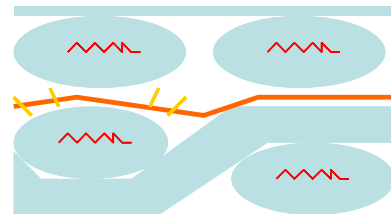
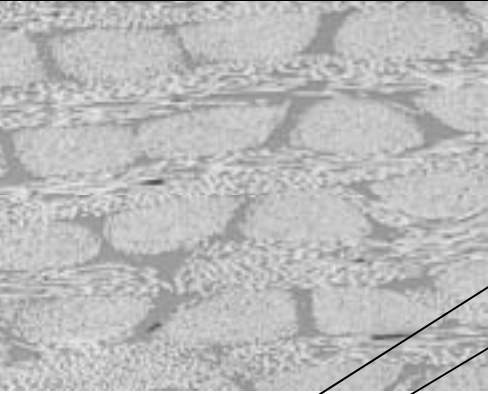
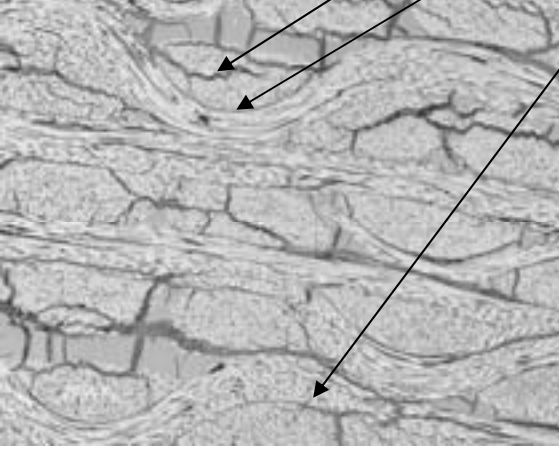

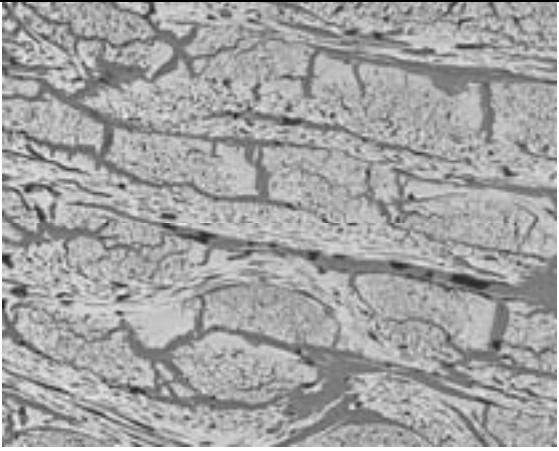
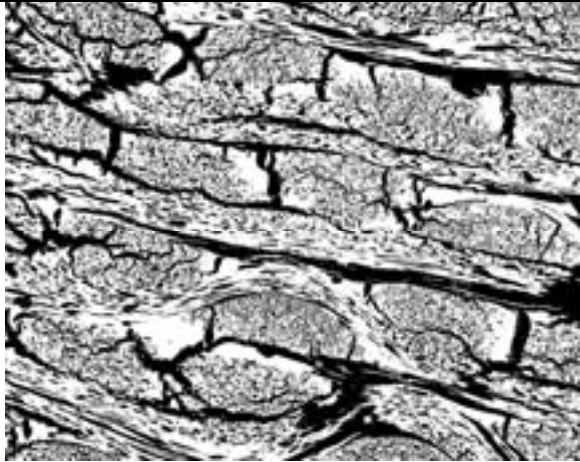
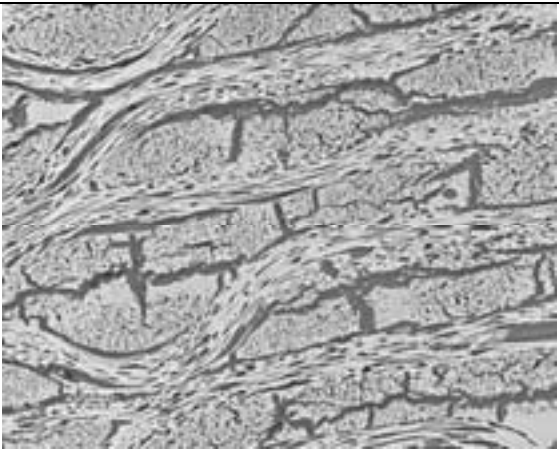
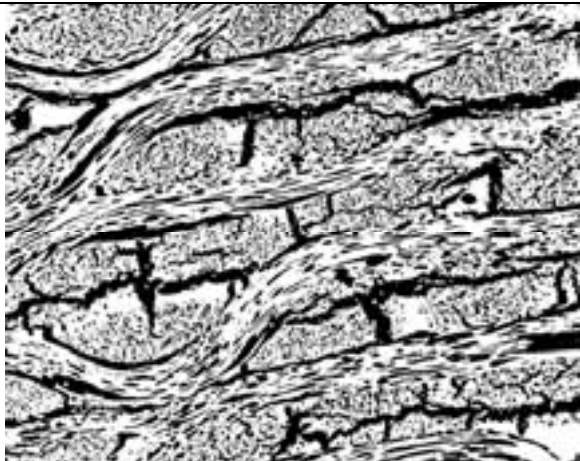


Figure 9 :Modèle de section C1/P – T < 600°C

Tableau 7 : Morphologie du composite C1/P avec la température.

	C1/P (x5, résolution 1µm)	Réseau poreux
Matériau brut		<p>Fissuration zone riche en résine</p> <p>Fissuration intra-fil</p> <p>Fissuration inter-fil (et inter-strates)</p>
600 °C (100 °C/min)		
800 °C (100 °C/min)		
1000 °C (100 °C/min)		

II.2. Evolution de la porosité dans le composite C1/P

Le comportement volumique du matériau traité thermiquement à 100°C/min se traduit par un gonflement jusqu'à 600°C (Tableau 6) consécutif à l'apparition de fissures intra-fils. Ces fissures sont créées lors de la modification chimique de la matrice et du rejet des produits de pyrolyse (courbes ATG à l'annexe 2C). Les zones à fort taux de matrice subissent un retrait, mais la cohésion de l'architecture fibreuse entraîne la création de contraintes conduisant à des fissures matricielles⁽⁴⁾ (20 µm). Les zones inter-plies (liées uniquement après la pré-polymérisation de la résine) se fissurent également (>40µm) sous la contrainte du retrait de la matrice. Enfin, des décohésions fibre/matrice (1 à 2 µm) se produisent intra-fil. Ces tailles de fissure sont confirmées en microscopie (Annexe 2D) et en porosimétrie à intrusion de mercure. Les volumes respectifs de chaque type de porosité sont représentés à la Figure 6.

La porosité de très petite taille (<10 nm) s'ouvre lors de la pyrolyse de la résine : il faut intégrer dans cette porosité la microporosité de la fibre (14% de la fraction volumique des fibres soit 7,2 % du volume géométrique total) rendue accessible par l'ouverture de « chemins » dans la matrice, et la microporosité créée au sein de la matrice (~5% par différence).

Entre 600°C et 800°C, le retrait volumique subi par le matériau conduit à refermer la porosité de faible dimension (0,01-5 µm) qui vient alimenter la population inférieure, qui augmente également du fait de l'achèvement de la carbonisation de la matrice. L'avancement de la carbonisation entraîne l'augmentation de la taille des fissures inter-fil. Les fissures de tailles supérieures ou égales à 10 µm (fissures intra-fil, intra-matricielle et inter-plies) s'élargissent en raison du retrait local et de la fragilisation de la matrice. Ceci se traduit sur la courbe de porosimétrie par un décalage de ces pics vers des largeurs de pore supérieures, qui conduit les fissures de plus grande taille à sortir de la zone de détection (Figure 7).

L'extension de ce réseau de fissures conduit à relaxer une partie des contraintes subies par les fils, ce qui se traduit par une refermeture partielle de la porosité intra-fil (symbolisé par les flèches sur la Figure 8). Jusqu'à 1000°C, les variations de propriétés de la matrice sont suffisantes pour accroître le réseau de fissures intra-fil (<10µm). La microporosité diminue quant à elle du fait de la relaxation des contraintes mais également probablement consécutivement au début d'apparition de la structure carbonée de la matrice.

II.3. Evolution de la porosité dans le composite C1/Pc

L'introduction de charges de noir de carbone dans la matrice, outre la modification des propriétés de la matrice, est supposé réduire et/ou homogénéiser le taux de contrainte généré au sein du composite^(5,6,7) : soit en favorisant les décohésions charge/matrice, soit en concentrant une partie du retrait matriciel sur les charges.

La répartition inhomogène des charges dans le composite C1/Pc conduit à un scénario différent de celui attendu (Figure 13).

Les zones de matrice chargées autour des fils où se concentrent les charges s'avèrent moins résistantes (moins de liant autour des renforts fibreux et dispersés) et se fissurent quasi-systématiquement dès les premières étapes de la pyrolyse du matériau. La fissuration intra-fil résultant du départ des volatils est de ce fait réduite en taille par rapport au composite de référence. A 600°C, un réseau de fissures important (50 µm) est observable. Cette fissuration s'opère d'une part dans les zones à fort taux de matrice (décochements du tissu) : la présence de charge ne suffit pas à empêcher l'apparition de ce type de fissures intra-matricielles. Le reste des fissures est localisé à la circonférence des fils, au niveau des zones d'accumulation des charges. Ces macro-fissures se propagent localement dans les fils, mais les conséquences générales sont une décohésion quasi systématique des torons les uns par rapport aux autres. A la différence du composite non-chargé, ce second matériau possède une localisation préférentielle des fissures dès 600°C. Le fort taux de charge à la circonférence des fils réduit la ténacité de ces zones par rapport aux zones intra-fil.

La microporosité détectable à 600°C est plus importante que pour le matériau précédent. Si le volume attribuable à la porosité des fibres (6,4% du volume du composite) est retranché, il apparaît que la contribution de la porosité des charges (dispersées de façon inhomogène) peut expliquer la différence de microporosité dans la matrice (12,6%).

A 800°C, les fissures existantes progressent intra-fils, et des fissures de taille caractéristique (1 µm) apparaissent comme conséquence de décohésions fibre-matrice.

Les fissures inter-fil relaxent une partie des contraintes générées par le retrait et permettent une réorganisation des constituants. La microporosité (<10nm) évolue peu, ce qui semble indiquer que la présence des charges facilite dès 600°C l'ouverture de la microporosité dans la résine (et donc la pyrolyse).

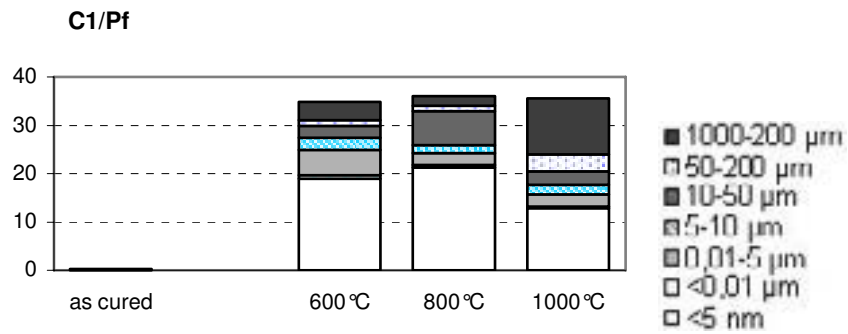


Figure 10: Volumes poreux (% du volume géométrique) des différents types de fissures au cours de la carbonisation de composites C1/Pc.

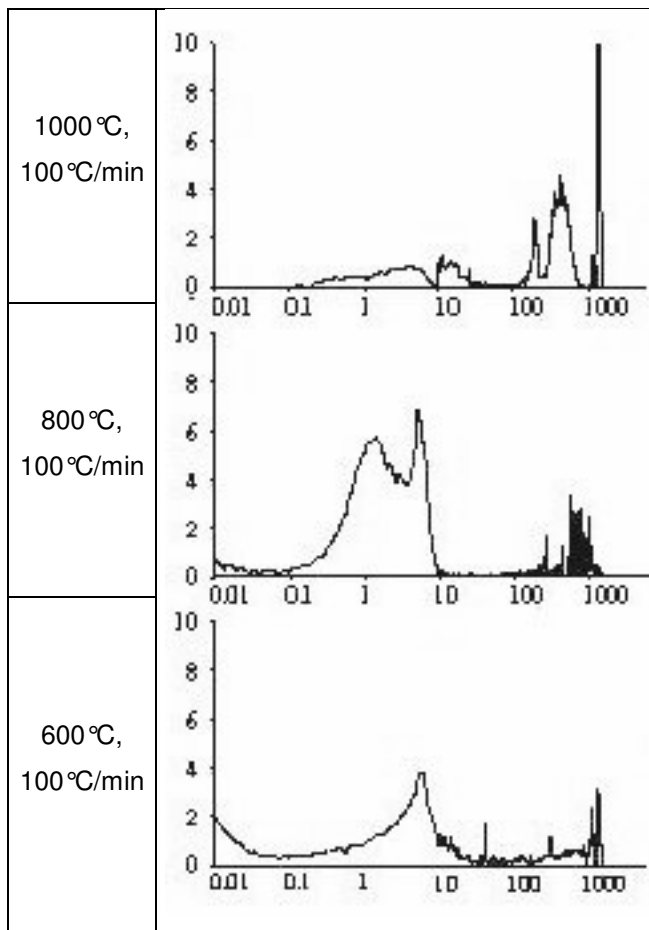


Figure 11: Volume poreux (y, mL/g) en fonction du diamètre apparent de pores (x, μm) du composite C1/Pc.

- Matrice
- Matrice chargée
- Accumulation de charges
- Fil
- Fissuration inter-plis
- Fissuration intra-matrice
- Fissuration intra-fil
- Décohésions fibre/matrice
- Contraintes sur les fils

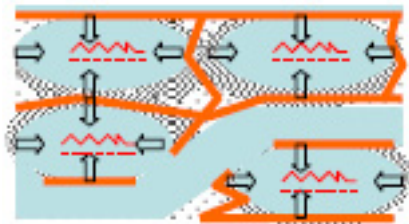


Figure 12 :Modèle de section C1/Pc - $T > 600^{\circ}\text{C}$

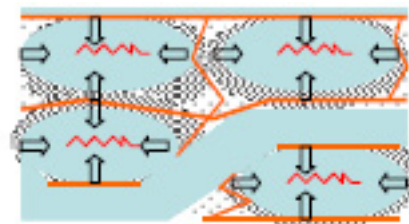
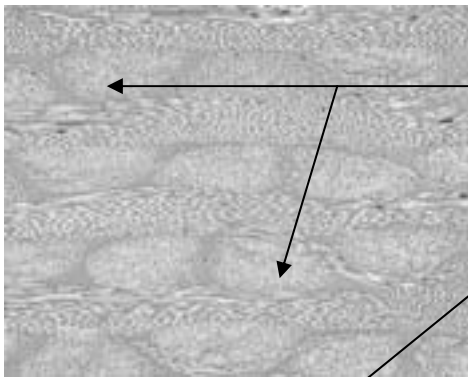
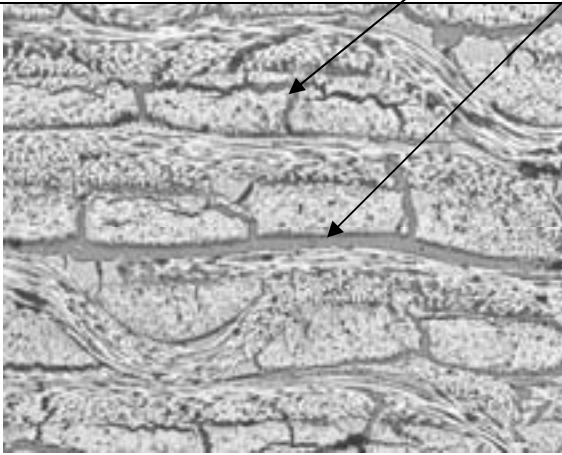
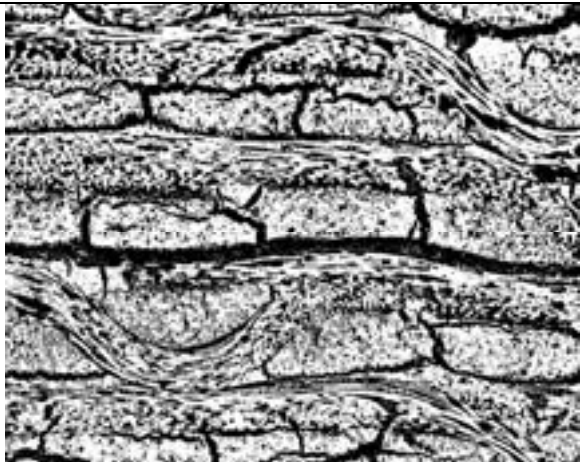
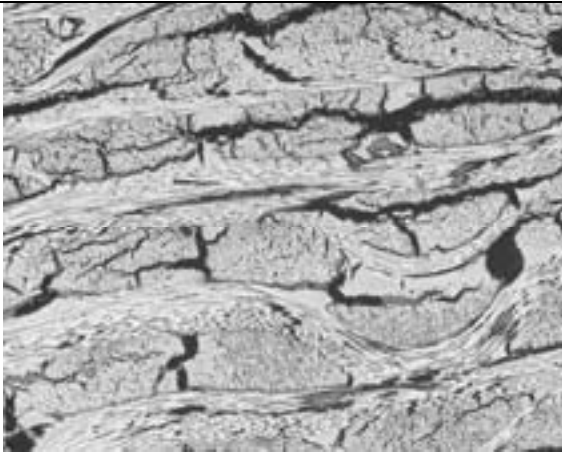
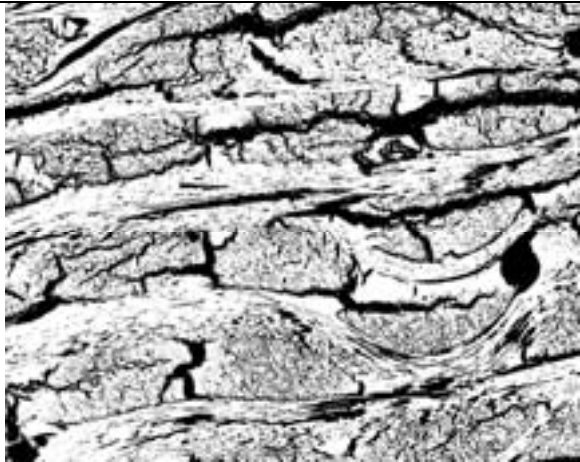
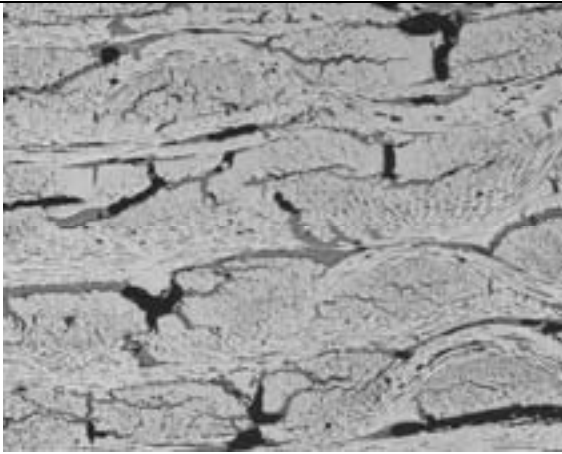
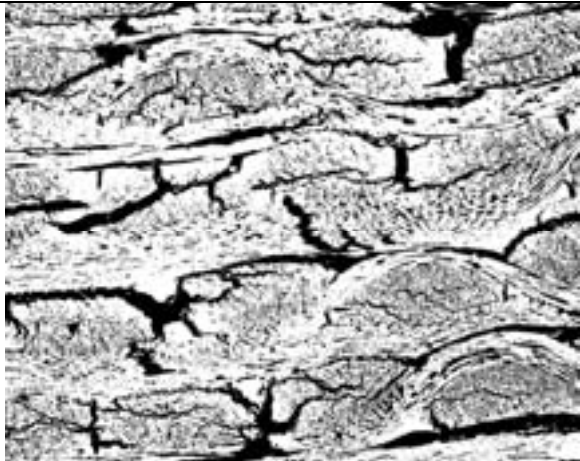


Figure 13 :Modèle de section C1/Pc - $T < 600^{\circ}\text{C}$

Tableau 8 : Morphologie du composite C1/Pc avec la température.

	C1/Pc	Réseau poreux
brut		<p>Zones riches en résine</p> <p>Fissuration intra-fil</p> <p>Fissuration inter-fil (et inter-strates)</p>
600 °C (100 °C/min)		
800 °C (100 °C/min)		
1000 °C (100 °C/min)		

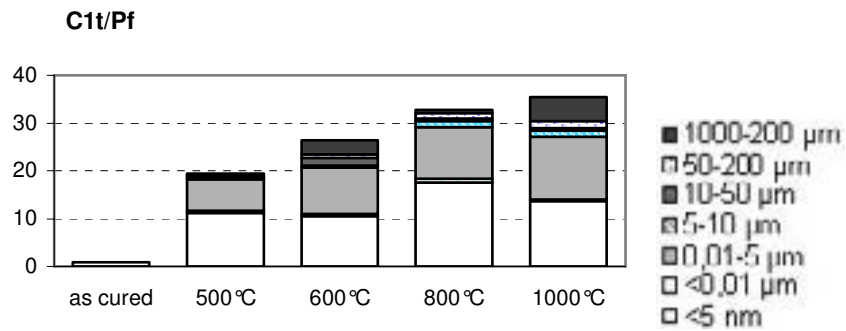


Figure 14: Volumes poreux (% du volume géométrique) des différents types de fissures au cours de la carbonisation du composite Ct1/Pc.

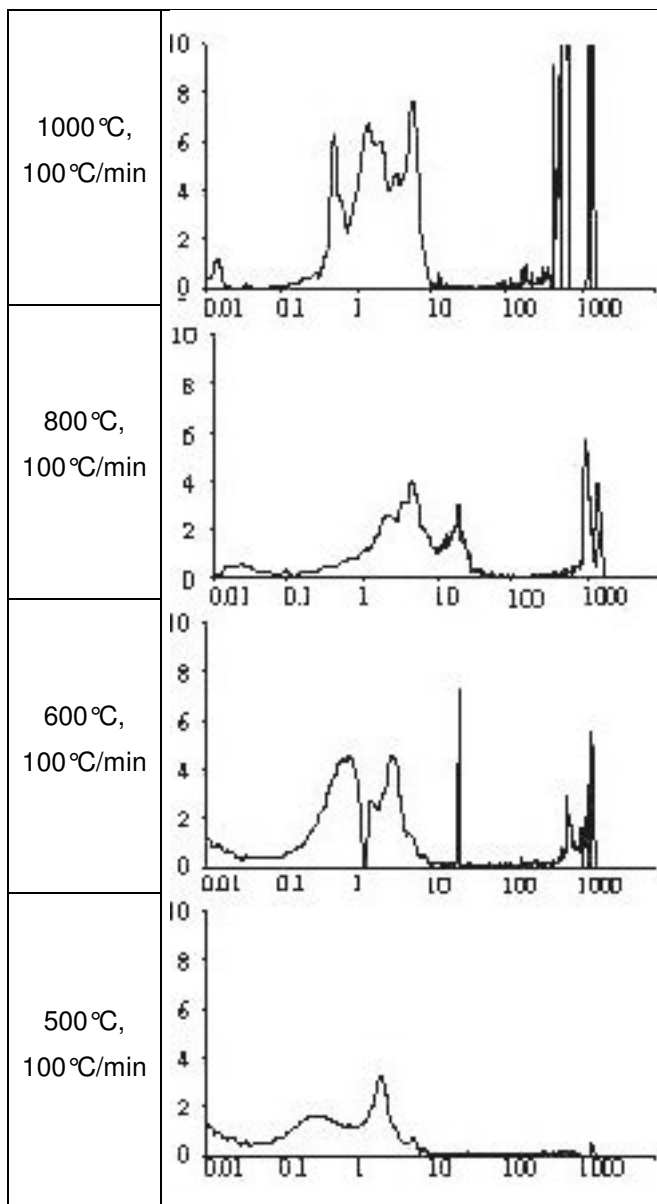


Figure 15: Volume poreux (y, mL/g) en fonction du diamètre apparent de pores (x, μm) du composite Ct1/Pc.

- Matrice
- Matrice chargée
- Accumulation de charges
- Fil
- Fissuration inter-plis
- Fissuration intra-matrice
- Fissuration intra-fil
- Décohésions fibre/matrice
- Contraintes sur les fils

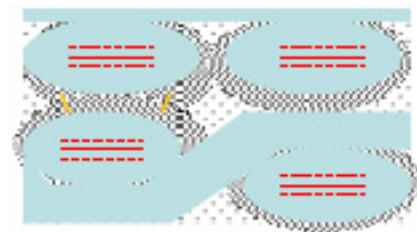


Figure 16 :Modèle de section Ct1/Pc - T>800°C

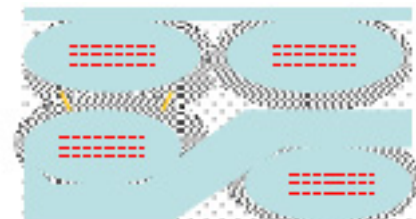
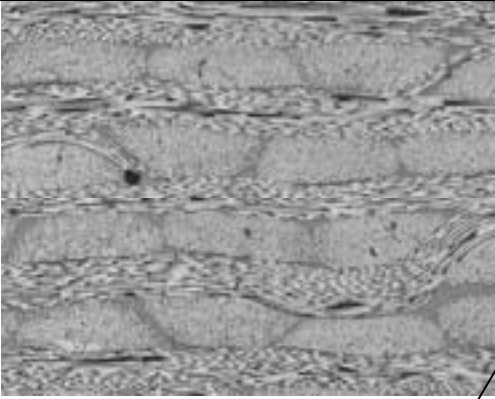
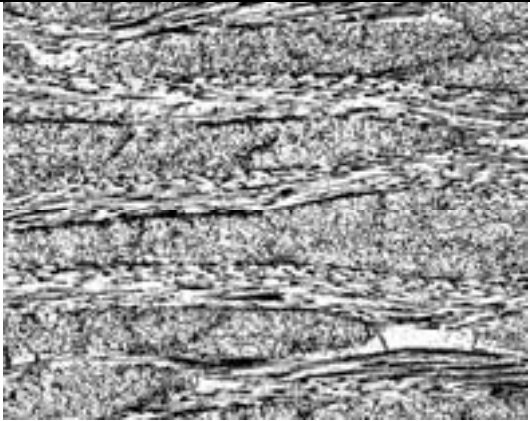
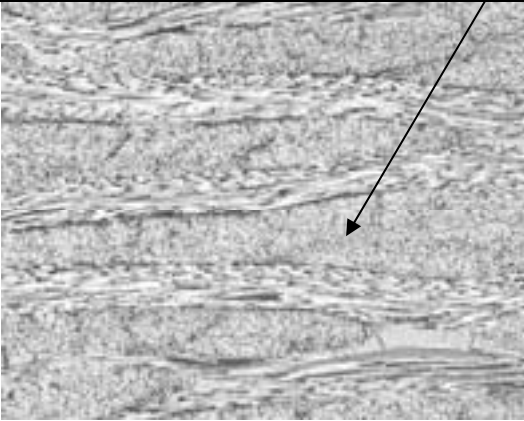
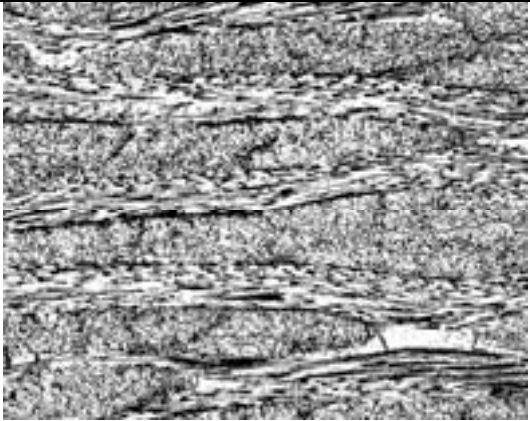
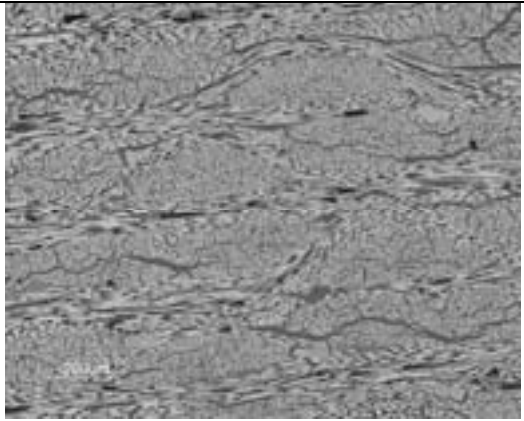
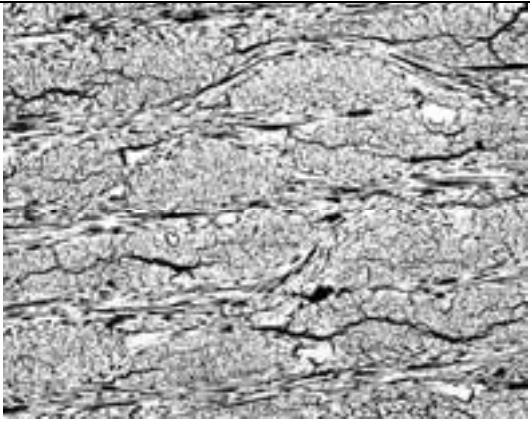
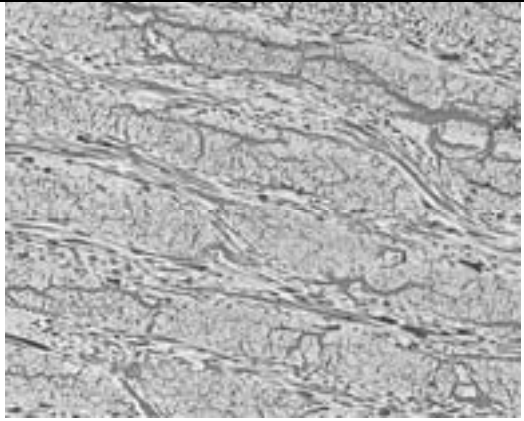
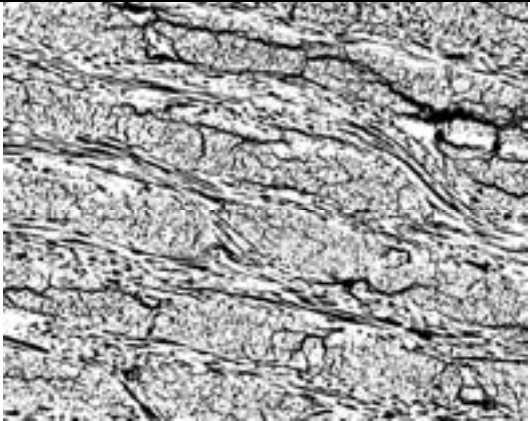


Figure 17 :Modèle de section Ct1/Pc - T<800°C

Tableau 9 : Morphologie du composite C1t/Pc avec la température.

	C1t/Pc	Réseau poreux
brut		<p>Porosité intra-fil (décohésions)</p> 
600 °C (100 °C/min)		
800 °C (100 °C/min)		
1000 °C (100 °C/min)		

Entre 800 et 1000 °C, les fissures inter-plis de grande taille (>100µm) s'agrandissent au détriment des fissures intermédiaires intra-fil (<50µm).

II.4. Evolution de la porosité dans le composite C1t/Pc

La modification du renfort fibreux était supposée permettre de moduler la liaison fibre/matrice au sein du composite final⁽⁸⁾. Cette étude a montré que cette modification avait des conséquences sur l'apparition du réseau de fissures.

Le tissu C1t contenant moins d'eau que le tissu C1, l'évacuation des volatils a des conséquences beaucoup moins dramatiques dans ce matériau que dans les deux précédents. Les interfaces cédant facilement sous la contrainte générée par le retrait matriciel contraint ont pour conséquence une décohésion fibre/matrice et facilitent cette évacuation associée au début de pyrolyse de la résine.

La répartition du volume poreux du composite C1t/Pc est mesurable et reproductible dès la température de traitement de 500°C (Figure 15). Il s'agit majoritairement de décohésions fibre/matrice (<5µm). Ce type de porosité s'étend sans s'élargir au-delà de 600°C, et entraîne une croissance régulière de la porosité ouverte (Figure 14). La microporosité (<10nm) est plus faible dans ce matériau et est attribuable aux charges et à la matrice en cours de pyrolyse. A 800°C, le volume de microporosité n'est plus explicable seulement par ces deux contributions. Soit il y a refermeture incomplète de fissures, soit les décohésions entraînent l'ouverture d'une partie de la porosité fermée des fibres FC1t. L'avancement de pyrolyse jusqu'à 1000°C conduit à une coalescence des décohésions dans les fils (Figure 16). Ce processus d'endommagement est suffisant pour relaxer les contraintes au sein du composite, et résulte en une morphologie homogène à l'échelle du composite. La pyrolyse de la résine conduit également à la formation de quelques fissures intra-matricielle de plus grande taille (20-40µm).

Entre 600 et 800°C, le réseau préexistant s'élargit (décalage des pics sur la Figure 15) puis s'étend entre 800 et 1000°C (création d'un volume poreux important de faible diamètre d'accès).

Le traitement des fibres entraîne lors de la pyrolyse la création d'une majorité de pores de petite taille par rapport au matériau de référence, et une localisation différente. Les fissures localisées à la circonférence des fils n'apparaissent pas malgré une répartition des charges identique à celle du matériau C1/Pc. Les interfaces charge/matrice restent intactes, et ce composite ne subit pas de retrait

volumique comme les deux autres (Tableau 6): le réseau de fissures homogène permet de relaxer les contraintes liées au retrait de la matrice.

Pour ce dernier matériau, la modification des propriétés de surface des fibres modifie radicalement l'émergence et la répartition de la porosité au sein du composite lors de son traitement thermique. La présence de charges de noir de carbone dispersées dans la matrice est susceptible de modifier la porosité du matériau. Cette modification de la composition de la matrice n'est pas un facteur prédominant vis-à-vis des propriétés de surface du tissu carbone pour ce dernier matériau.

Ce modèle d'émergence de la porosité dans les trois matériaux étudiés est précisé dans la communication [3] présentée en fin de ce chapitre. Il reste à évaluer les conséquences de ces modifications sur le comportement mécanique des composites au cours de la pyrolyse.

Matériau	Température de traitement à 100 °C/min (°C)	Surface spécifique (m ² /g)
C1/P	1000	270±5
	800	290±10
C1/Pc	1000	290±10
	800	330±15
C1t/Pc	1000	88±5
	800	95±5

Tableau 10 : Surfaces spécifiques des composites carbonisés mesurées par adsorption gazeuse traitée par le modèle BET (CO₂; 273,15 K).

III. Evolution structurale des matériaux

III.1. Surface spécifique.

Les valeurs de surface spécifiques traduisent l'accessibilité du CO₂ au réseau poreux des composites (Tableau 10). Les surfaces spécifiques mesurées à différents stades de la pyrolyse des matériaux C1/P et C1/Pc indiquent une diminution de la porosité de très faible dimension entre 800 °C et 1000 °C, la porosité plus faible de C1t/Pc restant stable. Cette porosité a deux sources possibles : (i) la porosité du résidu carboné de la matrice commence à se réorganiser à partir de 800 °C, et (ii) le réseau poreux des fibres C1, rendu accessible lors de la pyrolyse de la matrice, se referme du fait de la réorganisation structurale de la matrice autour de ces fibres.

III.2. Microscopie optique en lumière polarisée.

L'analyse en lumière polarisée (objectif sous eau x150) permet d'identifier les charges et révèle l'apparition entre 600 et 800 °C d'une orientation préférentielle statistique du carbone matriciel sensible en bordure de fissure et aux interfaces fibre/matrice sur les trois types de matériaux^(9,10). Les clichés mettent en évidence des plans d'orientation généraux tangents à la surface des fibres en radial et alignés suivant la fibre en longitudinal. (Figure 18 à Figure 23).

Les zones de résine ayant subi un retrait peuvent laisser apparaître des porosités et adoptent une morphologie imposée par les points d'ancrage fort vis-à-vis des fibres. Ce retrait contraint impose des intensités et orientations de contraintes au sein de la matrice en cours de pyrolyse^(11,12,13). Les zones de matrice contraintes suivant des directions préférentielles sont actives en lumière polarisée.

Cette analyse permet de mettre en évidence deux types de contraintes à l'état pyrolysé :

- contraintes tangentes aux interfaces fibre/matrice résultant de leur sollicitation en cisaillement.
- contraintes au sein de la matrice correspondant au retrait de la matrice entre deux points d'accrochage (fibres), parallèles à la direction imposée par ces deux points.

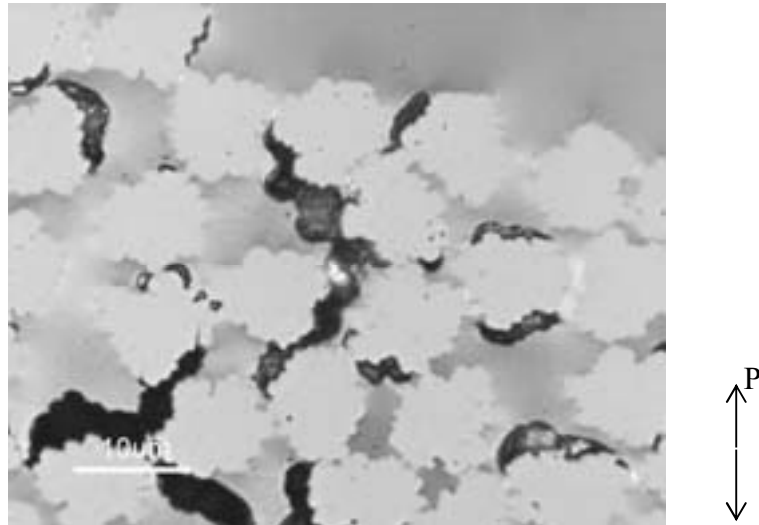


Figure 18 : Microscopie optique en lumière polarisée du composite C1/P traité à 800°C.

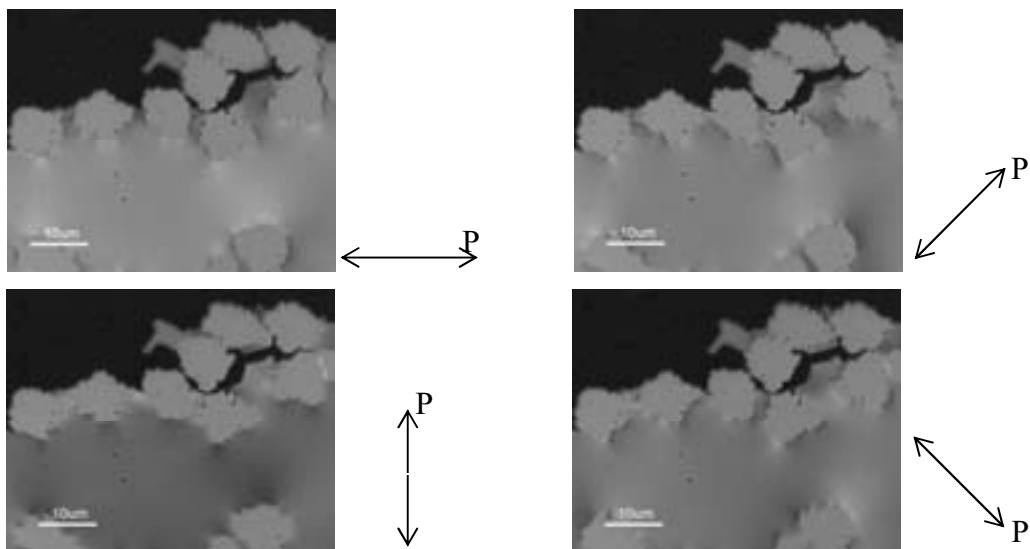


Figure 19 : Microscopies optiques en lumière polarisée du composite C1/P traité à 1000°C.

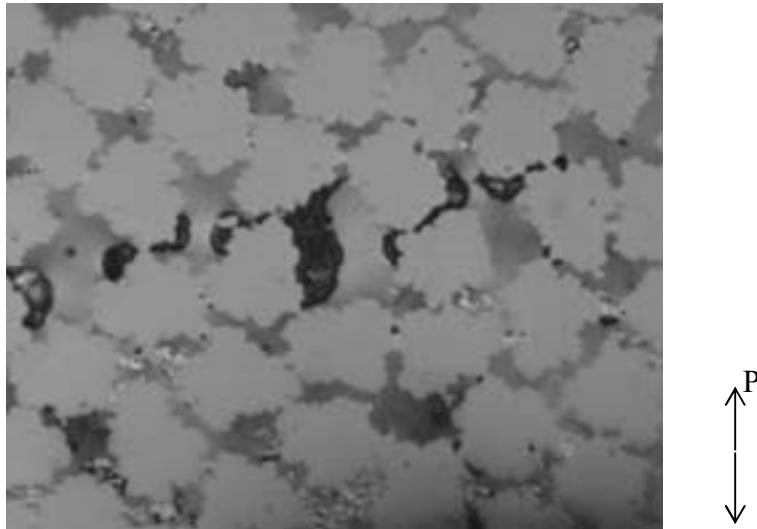


Figure 20 : Microscopie optique en lumière polarisée du composite C1/Pc traité à 800°C.

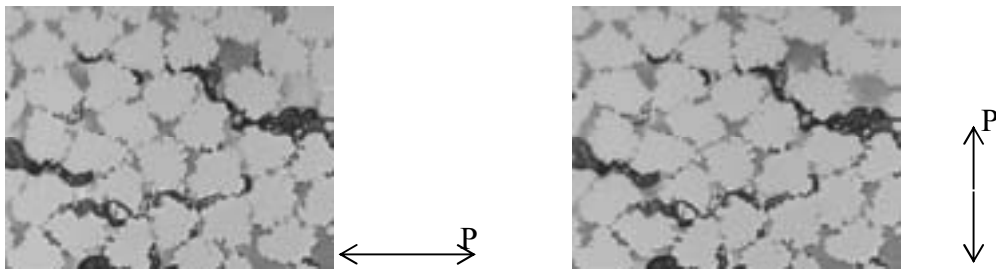


Figure 21 : Microscopie optique en lumière polarisée du composite C1/Pc traité à 1000°C.

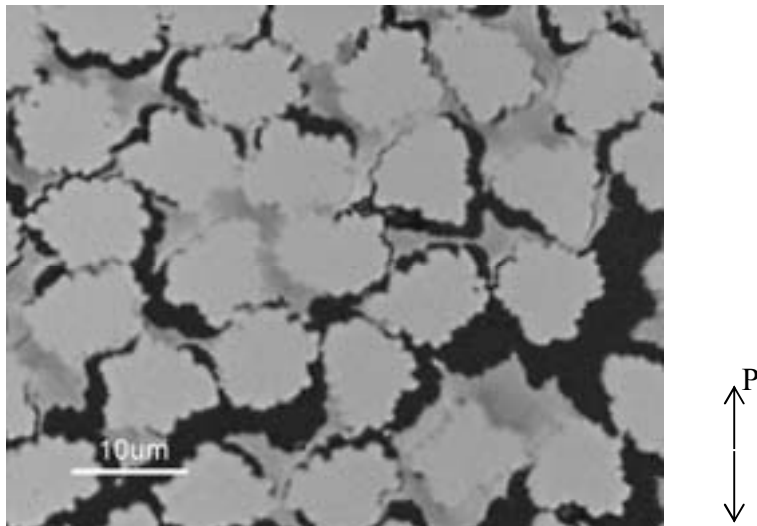


Figure 22 : Microscopie optique en lumière polarisée du composite C1t/Pc traité à 800°C.

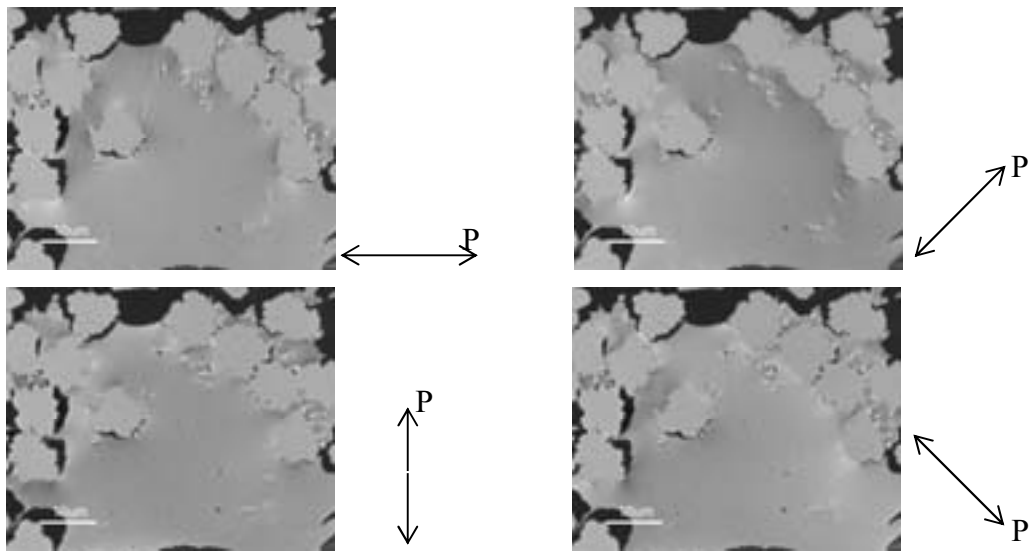


Figure 23 : Microscopies optiques en lumière polarisée du composite C1t/Pc traité à 1000°C.

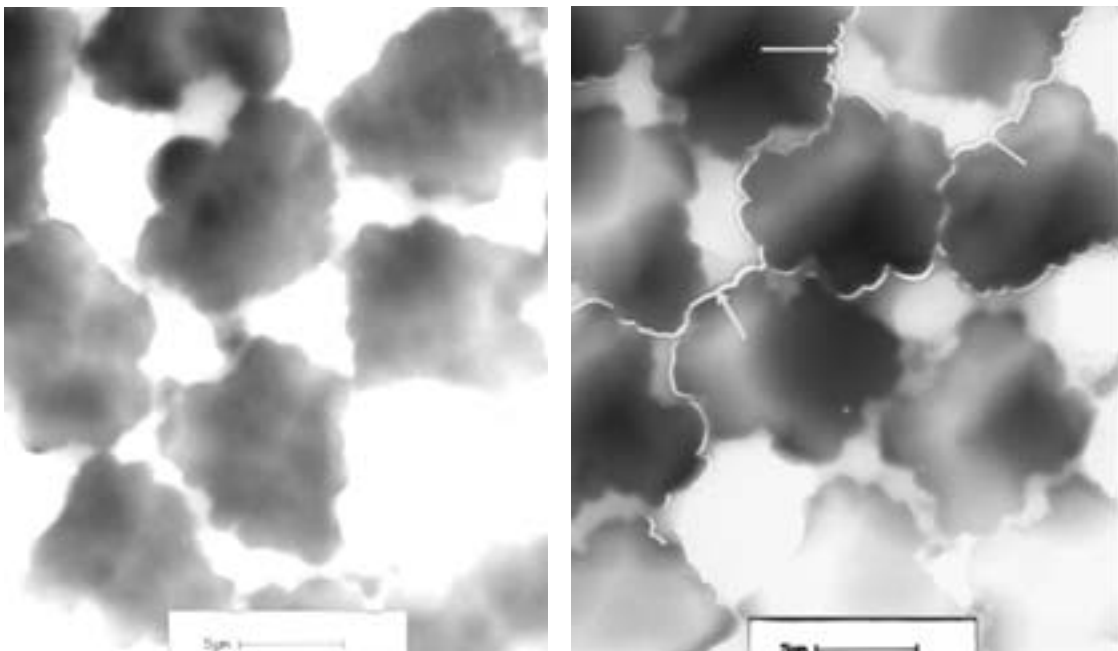


Figure 24 : Interfaces liées C1/Pc et interfaces déliées C1t/Pc dans les composites bruts (FCC, TEM).

Si la matrice laisse apparaître des zones d'anisotropie à proximité des interfaces (rompues ou non), cette anisotropie se « dilue » au fur et à mesure que l'on s'éloigne des interfaces. Le cœur des zones de matrice étendues ne laisse pas apparaître d'orientation générale préférentielle.

L'analyse en microscopie optique en lumière polarisée révèle que les matériaux ont subi des contraintes internes qui s'expriment aux interfaces fibre/matrice. La fissuration et le délaminage rendent compte de cet état de contrainte à l'échelle du matériau. Les différences de liaison fibre/matrice entre les systèmes P/C1 et P/C1t devraient induire des états de contrainte différents aux interfaces. Les techniques appliquées ici ne permettent pas de quantifier précisément ces états de contrainte.

III.3. Analyse en microscopie électronique en transmission (TEM).

Les amincissements de sections de composites C1/Pc ne présentent pas de décohésions fibre/matrice, alors que ces décohésions sont visibles sur les préparations de C1t/Pc. Quelle que soit l'origine de ces fissures (artefact de préparation ou conséquence de l'élaboration), ceci confirme la liaison fibre/matrice plus faible de la fibre C1t par rapport à la fibre non traitée C1 (Figure 24).

L'observation de la surface des fibres révèle également des différences : la fibre C1 présente une surface isotrope qui ne se différencie pas de sa structure à cœur (Figure 25). L'interface avec la résine liée apparaît car la résine ne renvoie en haute résolution que le bruit de fond de l'appareillage (fonction de transfert d'une structure « amorphe »). Sur la préparation du composite C1t/Pc (Figure 26), la déliaison a laissé de la résine en surface de la fibre. Cette surface est caractérisée par la présence de 6 à 10 couches de proto-plans de graphène, orientés globalement tangentiellement à la fibre. Sous cette « écorce », la structure isotrope de la fibre C1 est observée.

Après traitement à 1000 °C, la matrice carbonisée est constituée de proto-plans de graphène. La décohésion de l'interface fibre/matrice dans le composite C1t/Pc se produit sur le cliché de la Figure 27 au niveau des couches orientées de la surface. Les analyses en diffraction électronique indiquent que la fibre est localement isotrope, alors que la résine à proximité des interfaces est anisotrope. La sélection des orientations des proto-plans sur une zone plus étendue confirme ces résultats (Figure 28) : la zone matricielle en bordure d'interface apparaît plus claire sur le

cliché où les plans parallèles à l'interface sont sélectionnés, et plus sombre lorsque les plans perpendiculaires à l'interface sont sélectionnés, avec les mêmes conditions d'exposition. Les phénomènes reportés dans la littérature pouvant conduire à une graphitisation facilitée à haute température par l'orientation des zones interfaciales sont observés sur ces matériaux. Les contraintes en cisaillement aux interfaces fibre/matrice découlant des variations volumiques des constituants ont pour conséquence un début d'orientation des proto-plans de graphène dès 600-800 °C. Ceci souligne l'importance de la liaison interfaciale⁽¹⁴⁾ au cours de la carbonisation des composites : cette évolution va conditionner la qualité du transfert de charge des matériaux, mais également la structure et les propriétés intrinsèques des constituants.

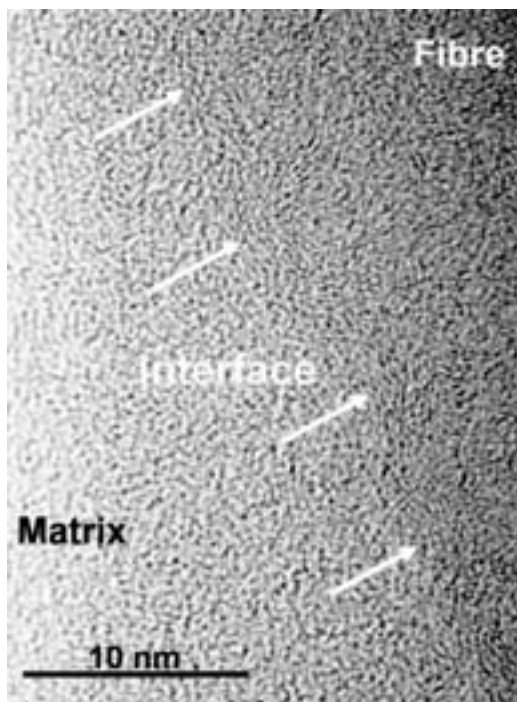


Figure 25 : Interface fibre/matrice liée dans le composite C1/Pc brut.

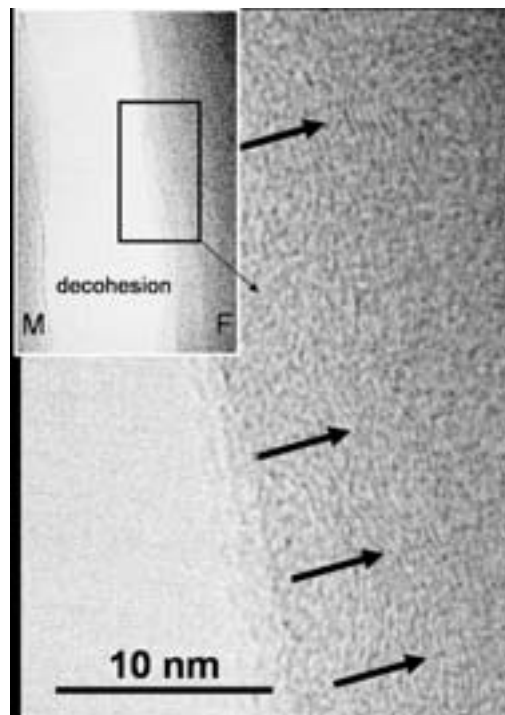


Figure 26 : « Décohésion » d'une interface fibre/matrice dans un composite C1t/Pc brut

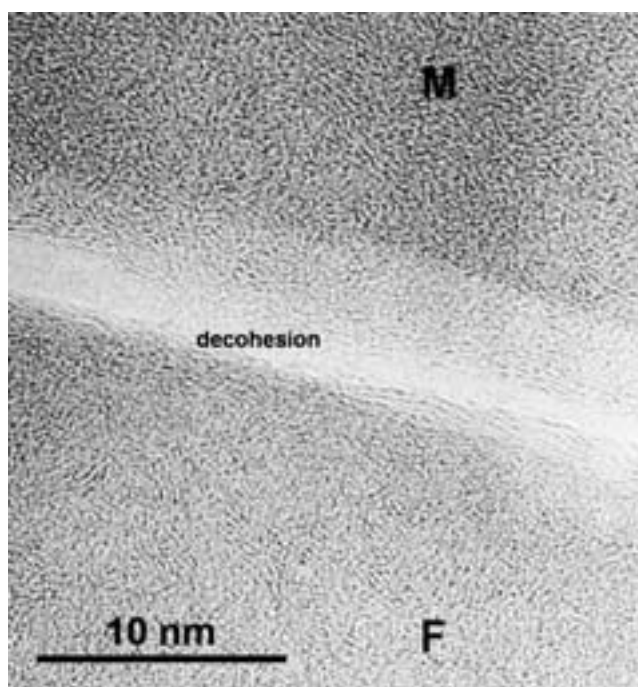


Figure 27 : Décohésion d'une interface F/M du composite C1t/Pc traité à 1000°C.

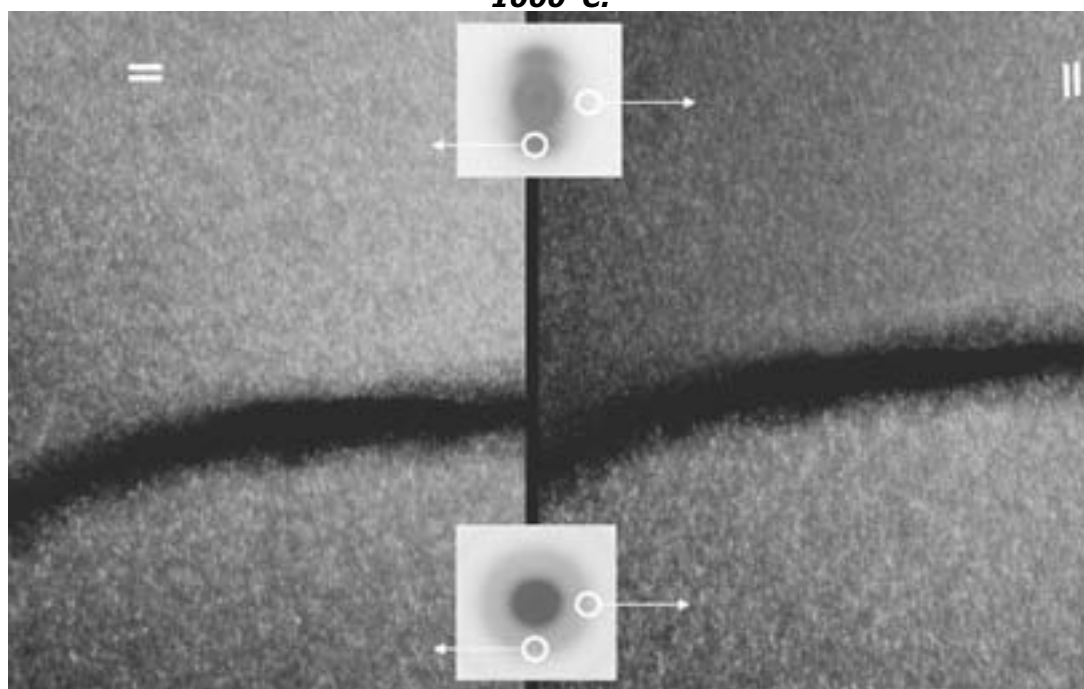


Figure 28 : TEM en fond noir 002 du composite C1t/Pc traité à 1000°C et cliché de diffraction X correspondants aux deux constituants observés – sélection des plans parallèles et perpendiculaires à l'interface.

L'influence de la liaison interfaciale sur les premiers stades d'apparition d'orientation aux interfaces au sein des composites intégrant les tissus C1 (liaison plus forte) ou C1t (liaison plus faible) n'a pu être quantifiée. Le nombre de décohésions fibre/matrice étant beaucoup plus important dans le matériau intégrant le tissu C1t, il est probable qu'on y retrouve moins de carbone orienté aux interfaces que dans les composites intégrant le tissu C1. Ce dernier apparaît comme susceptible de résister aux contraintes interfaciales, et donc de conduire à une contrainte plus systématique du carbone matriciel aux interfaces.

IV. Propriétés mécaniques des matériaux

La contrainte de rupture en cisaillement inter-laminaire est la caractéristique considérée comme représentative du comportement mécanique des composites en terme de cohésion. Celle-ci est mesurée à température ambiante sur les matériaux traités par le test de compression double-entaille^(15,16). Les séries d'échantillons testés sont de 4 à 6 éprouvettes pour chaque couple (matériau/température de traitement). Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 11 (graphiques à l'annexe 2E). La rupture des éprouvettes s'opère dans la majorité des cas de façon non-idéale (présence de liaisons résiduelles inter-plis) mais reproductible.

	Température de traitement thermique (100 °C/min)			
	Température d'élaboration	600 °C	800 °C	1000 °C
C1/P	41.8	2.2	2.0	2.0
C1/Pc	36.1	3.1	1.9	2.3
C1t/Pc	26.6	2.9	3.6	4.6

Tableau 11 : Contraintes en cisaillement inter-laminaire par compression d'éprouvettes double-entaille (MPa).

A 1000 °C, la cohésion du matériau intégrant le tissu C1t est meilleure que celle des deux autres matériaux, et les propriétés de ces trois composites restent du même ordre de grandeur que celles de matériaux C/Phénoliques rapportés dans la littérature.

Les composites intégrant le tissu C1 possèdent de meilleures propriétés mécaniques à l'état initial. Cette différence s'inverse après traitement thermique à 800 °C

(100°C/min). L'état de cohésion initial dépendant de la qualité d'imprégnation et de la liaison fibre/matrice, la liaison entre le tissu C1t et la résine est plus faible que celle entre la résine et le tissu C1. Ceci confirme l'hypothèse formulée à partir des propriétés de surface des fibres. Après carbonisation, l'évolution classique des propriétés de cohésion pour les composites à matrice phénolique est observée : une liaison fibre/matrice initiale forte entraîne de faibles propriétés finales pour le composite carbone/carbone.

Le composite à base de C1t, qui développe une liaison fibre/matrice plus faible, possède à 1000°C de meilleures propriétés de résistance au cisaillement interlaminaire en raison d'une reprise de propriété après le minimum observé autour de 600°C (température de dégradation chimique de la matrice). Cette augmentation est moins sensible pour les deux autres matériaux.

Conclusion

La fissuration du matériau à matrice phénolique renforcé par un tissu de C1 lors de la carbonisation de la matrice crée une porosité de grande dimension. Cette fissuration résulte du retrait matriciel contraint dans le matériau et des dégagements gazeux accompagnant la dégradation de la résine. Elle s'opère à deux échelles : décohésions fibre/matrice microscopiques et fissures macroscopique. Les contraintes développées aux interfaces sont suffisantes pour modifier la microstructure du carbone ex-résine.

La dispersion de charges dans la matrice entraîne la formation de zones à fort taux de charge par ségrégation dans les premières couches de fibres à la circonférence des fils. Ces zones à plus faible taux de résine constituent des zones de propagation préférentielle des microfissures avant 800°C, ce qui conduit à la préservation de l'intégrité des fils. Au-delà de 800°C, les fils s'endommagent et la porosité totale créée n'est pas significativement plus faible dans ce cas à 1000°C que pour le matériau non chargé.

La fibre C1t présente une plus faible porosité de surface et développe une liaison plus faible avec la matrice phénolique. Ceci favorise la décohésion fibre/matrice lors du retrait de la matrice. Cette distribution uniforme de décohésions fibre/matrice permet de réduire l'état de contrainte au sein du matériau et de limiter de façon importante la macrofissuration et le délaminage. Le volume poreux total est voisin de ceux mesurés pour C1/P et C1/Pc, mais la répartition de la porosité est plus

homogène. La description de l'évolution de ces matériaux précise et quantifie les tendances rapportées par Gao *et al.*⁽¹⁷⁾.

Les propriétés de résistance en cisaillement inter-laminaire sont peu sensibles à la répartition de la porosité à basse température. Par contre, une reprise de propriétés en cisaillement inter-laminaire du matériau C1t/Pc est constatée à 1000 °C, à la différence des deux autres matériaux. Cette reprise de propriétés liée à l'augmentation de la ténacité de la matrice implique l'existence de zones de contact inter-laminaires au cours de la pyrolyse assurant un transfert de charge. Il apparaît donc que le tissu développant la liaison la plus faible est celui susceptible de préserver la surface de contact fil/matrice la plus importante.

Le facteur prépondérant dans notre cas est l'état de fissuration mésoscopique au sein du matériau. L'occurrence d'une fissuration est ici irréversible, et la cohésion du matériau final va dépendre de sa capacité à préserver les liaisons fibre/matrice, inter-fil et inter-plis au cours de la carbonisation du composite. Préserver ces liaisons nécessite de pouvoir relaxer les contraintes importantes développées lors du retrait contraint de la matrice phénolique. Dans cette étude, ce but n'a pu être atteint par la dispersion de charges dans la matrice. En revanche, l'utilisation d'un renfort développant une liaison plus faible permet d'éviter la formation de fissures inter-fils et inter-plis. Les déliaisons microscopiques fibre/matrices permettent un retrait peu contraint de la matrice, alors que des interfaces résistantes transfèrent et concentrent les contraintes vers les zones les moins résistantes du composite (plan inter-plis, matrice). C'est donc la force de la liaison fibre/matrice à la température de dégradation de la résine phénolique qui est le facteur déterminant des performances en cisaillement inter-laminaire du composite carbone/carbone. Une liaison fibre/matrice forte conduit à une fissuration catastrophique (quelle que soit sa localisation), une liaison faible à la régulation des contraintes internes.

En conclusion, l'obtention de composites carbone/carbone possédant de bonnes propriétés de cohésion nécessite de pouvoir maîtriser le mode de fissuration du matériau lors de la pyrolyse de la matrice phénolique.

La diminution de la liaison interfaciale a conduit à un matériau beaucoup plus homogène, non délaminé, dont le comportement mécanique à haute température (au-delà de 1000 °C) semble plus prometteur.

Perspectives

La caractérisation et la quantification complète de la porosité dans les matériaux étudiés constituent une base de données pour une modélisation des conséquences de la fissuration sur l'avancement de la pyrolyse, sur l'évolution des propriétés des matériaux, ou encore sur l'état de contrainte au sein de ce type d'architecture soumis à un retrait matriciel.

La méthode suggérée par certains auteurs ⁽⁷⁾ consistant à favoriser les déliaisons entre charges et matrice afin de préserver les interfaces fibre/matrice tout en maîtrisant l'état de contrainte interne lors de la carbonisation de ces matériaux n'a pas été totalement évaluée dans cette étude, du fait d'une distribution inhomogène des charges. Cette méthode doit impliquer une charge développant une liaison charge/matrice inférieure à la liaison fibre/matrice. Elle requiert également de disperser de façon homogène ces charges dans la matrice, et en particulier à l'intérieur des fils, technique non maîtrisée à ce jour.

La valeur finale de la liaison fibre/matrice dans les matériaux carbone/carbone s'est révélée un paramètre secondaire des propriétés en cisaillement inter-laminaire des carbone/carbone finaux, au regard de l'état de fissuration macroscopique des matériaux étudiés. Ce facteur reste à optimiser pour améliorer les propriétés des composites.

L'utilisation d'interphases réactives à haute température, développant une faible liaison avec les constituants pendant la pyrolyse du composite, puis interagissant au-delà de 800°C pour venir lier les constituants est une autre piste théorique qui peut être déduite de l'étude précédente.

Références

- ¹ Dauchier M., Cavalier J.-C., Tech. de l'Ing. AM 5 325
- ² Buffard J., Rapport de DESS, LCTS,2001
- ³ Stockes E.H., AiAA Journal Vol. 33, N°3 (1993) 584-589
- ⁴ Jortner J., Carbon 30 (1990) 153
- ⁵ Yasuda E, Tanabe Y., Manocha L.M., Kimura S., Carbon 26 (1988) 333
- ⁶ Inagaki M., Washiyama M., Goto K., J. Mater. Sci. 22 (1987) 3315
- ⁷ Wang S., Adanur S., Jang B.Z., Composites Part B 28B (1997) 215-231
- ⁸ Manocha L.M., Bahl O.P., Singh Y.K., Carbon 27 (1989) 381
- ⁹ Hishiyama Y., Inagaki M., Kimura S., Yamada S., Carbon 12 (1974) 249
- ¹⁰ Ju C.P., Don J., Mater. Charact. 24 (1990) 77
- ¹¹ Fukuyama K., Nishizawa T., Nishikawa K. Carbon 39 (2001) 2017-2021
- ¹² Lüdenbach G., Peters P.W.M., Ekenhorst D., Müller B.R., J. Europ Cer Soc (1998) 1531-1538
- ¹³ Ko T.H., Kuo W.-S., Chang Y.-H., Polymer Composites 21,5 (2000) 745-750
- ¹⁴ Dhakate S.R., Bahl P., Sahare P.D., J. of Materials Science Letters 19 (2000) 1959-1961
- ¹⁵ Li M., Matsuyama R., Sakai M., Carbon 37 (1999) 1749-1757
- ¹⁶ European pre-standard ENV 658-4 (1992)
- ¹⁷ Gao F., Patrick J.W., Walker A., Carbon 31 (1993) 103-108

Communication [3]

Porosity and structure of carbon fibres reinforced phenolic matrix composites during carbonization.

Pierre BAUDRY, René PAILLER, Marie- Anne DOURGES

Laboratoire des Composites Thermo-Structuraux, 2 Allée de la Boétie, 33600 PESSAC France

Abstract

Phenolic matrix 2D composites reinforced with ex-rayon carbon fibres are investigated. The porosity and cracking is described and recorded from resin pyrolysis temperature (600°C) until composite's carbonization (1000°C). The influences of fibre surface properties and filler on the porosity were evaluated, and interlaminar shear strengths of these materials were recorded. On the investigated materials, a lower fibre/matrix bonding is found to preserve material cohesion by promoting interfacial debonding and thus limiting restrained shrinkage during matrix carbonisation.

Introduction

Carbon/carbon composites (C/C) are the most suitable thermo-structural material for certain aeronautics and aerospace applications, considering their mechanical performances stability up to higher temperatures. The polymer impregnation and pyrolysis (PIP) is one of the methods used to produce these composites. It consists in pyrolysing resin matrix composites reinforced with carbon fibres (CFPM). Phenolic resins are commonly used as matrix precursor due to their high char yield during carbonisation and to the properties of the carbonaceous residue in elaborated C/C. The matrix material produced by this way is characterized by average mechanical properties when compared with others C/C, an isotropic and amorphous structure and a nanoporous microstructure.

The pyrolysis of this precursor material in a 2D composite results in a complex combination of thermo-physical and –chemical phenomena. The internal stress generated in carbonized phenolic matrix composites results from two phenomena identified as: (i) fibre and matrix differential thermal expansion and (ii) resin expansion during drying or first step of transformation and resin shrinkage during matrix carbonisation. These two aspects are tightly connected to the porosity and crack initiation in the composite, that permits (i) to release interfacial stresses by debonding and (ii) to limit further stress establishment by creating exit paths for drying gas or carbonisation products. Controlling porosity and thus gas permeation

during CFPM carbonisation is thought to lead to control residual stresses and enhance C/C mechanical properties.

The chemical pyrolysis of the resin has been extensively investigated and mechanisms of carbonization were proposed¹. The extent and consequences of matrix shrinkage have also been widely studied, modelled and reviewed^{2,3}. The stress state variations within CFPM composites during the carbonization of the phenolic matrix (<1000°C) have been found to influence the residual carbon ability to develop further organisation^{4,5,6}. It has been proposed⁷ that the matrix structure in pyrolysed CFPM depends on the strain state created through matrix restrained shrinkage at the fiber/matrix interface. It implies that the composite structure depends on interfacial bonding⁸ during carbonization.

This parameter variation during composite pyrolysis is still uncertain. The initial carbon fibre/phenolic matrix bonding is known to be of chemical type⁹. Recent published works¹⁰ on model unidirectional CFPM composites proposed that this bonding evolves from chemical to mechanical type during pyrolysis, involving fibres surface morphology. A strong initial fiber/matrix (f/m) bonding would promote directional shrinkage onto the fibers. It would cause strong f/m mechanical interactions at a temperature at which fibre surface functions have been removed. The strain state created during this matrix shrinkage step is restrained by fibres architecture but may be strong enough to cause matrix failure and/or fibre matrix debonding, and results in the development of a voids and cracks network in 2D-composites. This porosity has been described in pyrolysed rayon-based carbon CFPM 2D-composites using image analysis¹¹. The extent of the different listed porosity types (namely co-planar cracks, bundle cracks, inter-fibre pores and inter-fibre cracks) were evaluated on material cross-sections. Porosity could not be clearly related to carbon-fibres properties or precursor. The porosity network in 2D-composite is supposed to depend more on elaboration techniques and reinforcement architecture than on fibre properties.

The mechanical behaviour of PAN-based 2D-CFPM during pyrolysis has been reported^{12,13}. Strong initial f/m bonding confers a brittle behaviour to corresponding C/C, whereas interfaces in weak-bonded CFPM tend to debond and to annihilate load transfer in resulting C/C. The crack network and/or matrix structure also limit the composites cohesion and inter-laminar shear strength.

The dispersion of carbon black filler modifies matrix properties¹⁴ and reduces resin content. It also prevents f/m interfacial stress either by promoting filler/matrix debonding and cracks deviation (weak filler/matrix bonding) or by concentrating resin shrinkage onto filler particles (strong filler/matrix bonding).

Foreseeing CFPM-derived C/C composites properties is subsequently not obvious and requires understanding f/m bonding evolution during pyrolysis, and its influence on material porosity and matricial structure development. The present study is an attempt to contribute to the comprehension of interfacial phenomena and matrix structural consequences in real-sized phenolic matrix composites reinforced with 2D rayon-based carbon preform. The porosity network and the carboneous matricial structure are investigated during composite carbonization up to 1000°C to evaluate their respective contribution to materials mechanical properties.

Experimental

Material

Rayon-based carbon fibres (further referred to as C1) were treated to modify their surface properties (fibres referenced C1t). Eight-harness satin-weave fabrics of these two types of fibres were impregnated by a phenolic resin, with or without carbon black fillers. The resulting prepregs were cut, piled up (0-0° orientation) and moulded under pressure to obtain 100x160x60 mm³ 2D-composites. These materials are presented in Table 1.

Table 1: Elaborated composites.

Reference	Fibre type	Matrix	Filler
C1/P	C1	Phenolic	none
C1/Pf	C1	Phenolic	Carbon black
C1t/Pf	C1t	Phenolic	Carbon black

Resin matrices were pre-cured and cured up to 180°C following a classical polymerization cycle. Composite samples were then pyrolysed in an inert atmosphere (pure N₂) at different temperatures up to carbonization (1000°C) with a 100°C/min heating rate. This heating rate is much higher than the one allowing exhausting the gases produced through the resin pyrolysis without damaging the matrix. It is thus supposed to accentuate the cracking phenomena during heat treatment¹⁵.

Characterization

Surface properties

Fibres surface properties were investigated using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, VG220iXL) to measure their oxygen content. Atomic force microscopy (AFM) was performed using a Nanoscope III (Digital Instrument) to evaluate the fibres surface roughness. The raw data supplied by AFM recording was processed to obtain the “average roughness” value R_a corresponding to the following expression with a method described elsewhere¹⁶.

$$R_a = \frac{1}{x_a y_a} \int \int_{x y} |Z_{(x,y)} - Z_0| dx dy$$

where

$$Z_0 = \frac{1}{x_a y_a} \int \int_{x y} Z(x, y) dx dy$$

x_a, y_a are the dimensions of the investigated rectangular area on the fibre surface. Here, $x_a = y_a = 100\text{nm}$ to avoid experimental problems resulting from fibre surface curvature.

Density and open porosity

Material densities were measured by helium pycnometry (Micromeritics AccuPyc 1330). Open porosity was then deduced from geometrical density measurements. Porosity was also characterized by mercury intrusion porosimetry (MIP, Micromeritics Autopores IV).

Structure and morphology

The specific surfaces of the composite constituents were measured using CO_2 or N_2 gas adsorption (Micromeritics ASAP2010) modelled by B.E.T. theory. Composites treated at different temperature were investigated by optical microscopy (Nikon ME600). Samples faces ($10 \times 10 \text{ mm}^2$) were prepared using polishing devices with granulometry range from 1200 to $0.3 \mu\text{m}$. The three characteristic axis of the fabric were considered in the composite. Interfacial structures and carboneous textures in both fibers and matrix were observed using transmitted electron microscopy (TEM, Phillips CM30ST) in pyrolysed composites.

Mechanical properties

The composite cohesion was tested at different step of the pyrolysis by measuring inter-laminar shear strength (ILSS) of samples submitted to double-notched compression (DNC) test. Samples dimensions are reported at the Fig. 1.

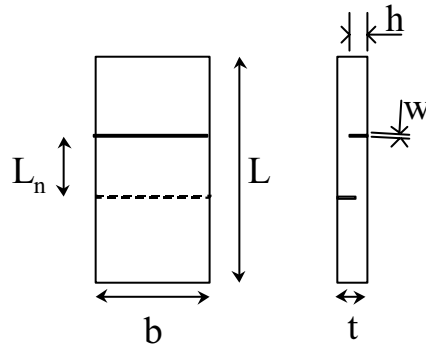


Fig. 1. Double-notched compression specimen dimensions: $L=30$, $b=15$, $L_n=8$, $t=4$, $W=0,3$, $h=2,3$ in mm.

The shear tested direction is along the fibres reinforced direction, and the specimen are prevented to buckle by an adapted tool¹⁷. Four to six samples are tested in each case.

Results and discussion

Material composition and properties

Data collected on investigated carbon fibres and fillers are summarized in Table 2.

Table 2. Fibres and fillers properties

	C1 fiber	C1t fiber
Fibre section area (μm^2)	50 \pm 5	50 \pm 5
H_e apparent density ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1,88 \pm 0.01	1,61 \pm 0.01
Specific area (m^2/g)	343 \pm 5 (CO_2)	1,73 \pm 0.1 (N_2)
Tensile modulus (GPa)*	40	40
Tensile strength (MPa)*	600-700	600-700
Surface pH*	9	7
Surface atomic composition(%)	C(82.3%) O (14.4%) N(0.0%) Na(0.0%) Si(3.3%)	C(87.3%) O (10.7%) N(0.0%) Na(2.0%) Si(0.0%)
Surface O/C elemental ratio	0.17	0.12
Roughness 100x100 nm^2 (nm)	0.8 \pm 0.1	1.1 \pm 0.1
Carbon black filler		
H_e apparent density (g/cm^3)	1.73 \pm 0.01	
Specific area (m^2/g)	12.8 \pm 0.4	

(* data from material supplier)

The mechanical properties and the morphology of the two investigated fibres are very close. At a 100nm scale, the average roughness is low for both fibres. The specific area has been drastically reduced by the fibre treatment. From the lower C1t density, it can be inferred that the treatment endured by this fibre results in closing the surface pores present on the C1 fibre. Moreover, the surface oxygen content is lower for the C1t than for the C1. For these two reasons, the C1t fibre ability to interact with a phenolic matrix is suspected to be lower than for the C1 fibre.

The Table 3 shows the cured CFPM material volumes repartition as deduced from H_e pycnometry data assuming a negligible closed porosity and a constant matrix density of 1.28 g/cm^3 .

Table 3: Materials volumic composition

Material	Fiber volume fraction	Filler volume fraction	Open porosity fraction	Matrix volume fraction
C1/P	0.49 ± 0.03	0	0.03 ± 0.01	0.45 ± 0.04
C1/Pf	0.46 ± 0.03	0.10	≤ 0.01	0.43 ± 0.03
C1t/Pf	0.53 ± 0.03	0.08	0.01 ± 0.01	0.38 ± 0.03

Composites pyrolysis

CFPM composites were analysed by TGA with a $100^\circ\text{C}/\text{min}$ heating rate under N_2 flow (Fig. 2). As the carbon fibres mass remains constant because of their higher elaboration temperature, the mass loss is described by the phenolic resin pyrolysis. The general evolution of the three composites mass loss curves exhibits two major stages.

The first mass loss centred at 335°C for C1/P and C1t/Pf, and at 345°C for the C1/Pf sample. It is mainly due to the vaporization of water present in rayon-based carbon fibres¹⁸, and to residual water and solvent in resin. Despite the samples preparation caution, the composites rapidly adsorb a consistent amount of water during industrial and transfer to analysis devices, and resin is also known to exhibit slow desorption of inner linked water. This could explain the different first peak temperature for the C1/Pf value, but also the different values of this first mass loss for the three types of composites, which can not be satisfyingly explained when one only considering the different matrix and fibre contents in these three composites.

The second mass loss occurs between 400 and 800 for the three samples, and the broad peaks of the derivate are centred at $590 \pm 5^\circ\text{C}$.

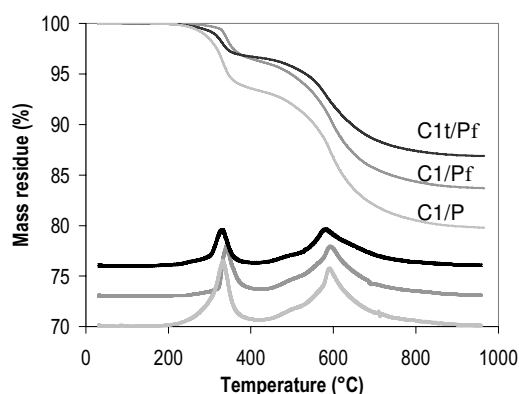


Fig. 2. Mass loss during pyrolysis of phenolic matrix composites.

The second mass loss profile is close from the one reported in former studies¹⁹ during the pyrolysis of CFPR composites. When compared with these studies, the reaction peaks are in the present study undiscriminated and their maximal temperatures are shifted of about 150°C to higher temperature due to the higher heating rate. The second mass loss depends on resin matrix content: the pyrolysis mechanism of these composites is thus supposed neither to be influenced by matrix content nor by the type of carbon reinforcement or filler, and to correspond to the one proposed in the literature.

Density and porosity

The geometrical densities of the composites during pyrolysis are shown on Fig. 3. The values of geometrical densities decrease from 1.42 to about 1.2 g/cm³ and are almost independent of the composites nature. This decrease is a consequence of the ~2% composite expansion measured on all samples in perpendicular-to-ply direction. This change is due to inter-laminar cracking and delaminating process during pyrolysis that will be described further. The skeletal density increases with treatment temperature, as a consequence of resin carbonisation and shrinkage. The initial and final value are the same for the three composites, but the variation during resin pyrolysis are different. The C1/P and C1/Pf composites reach their maximal densities respectively at 600 and 800°C, whereas the C1t/Pf H_c density increases linearly during the whole pyrolysis. As the differences in materials geometrical densities remain low until 1000°C, it means that the open porosity volume is created before 600°C for C1/P, before 800°C for C1/Pf, and increases during the whole treatment for C1t/Pf (Fig. 4).

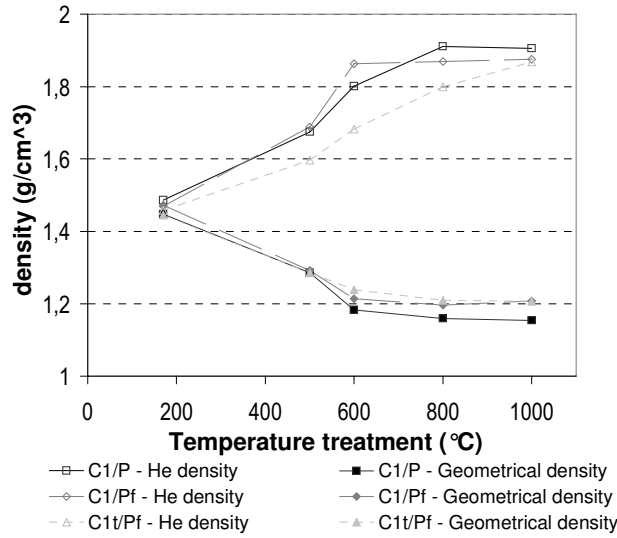


Fig. 3. Apparent (H_e) and geometrical density of heat treated composites.

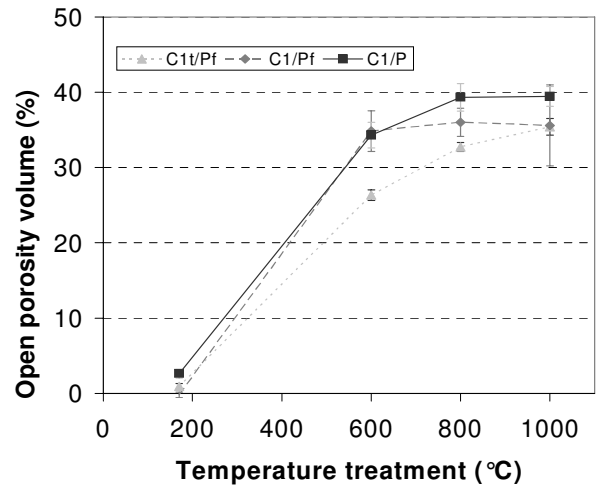


Fig. 4. Open porosity of heat treated composites.

Mercury intrusion porosimetry is performed on investigated materials and the curves of the open porosity volume corresponding to equivalent cylinder-shaped pores diameter repartition are detailed on the Fig. 5.

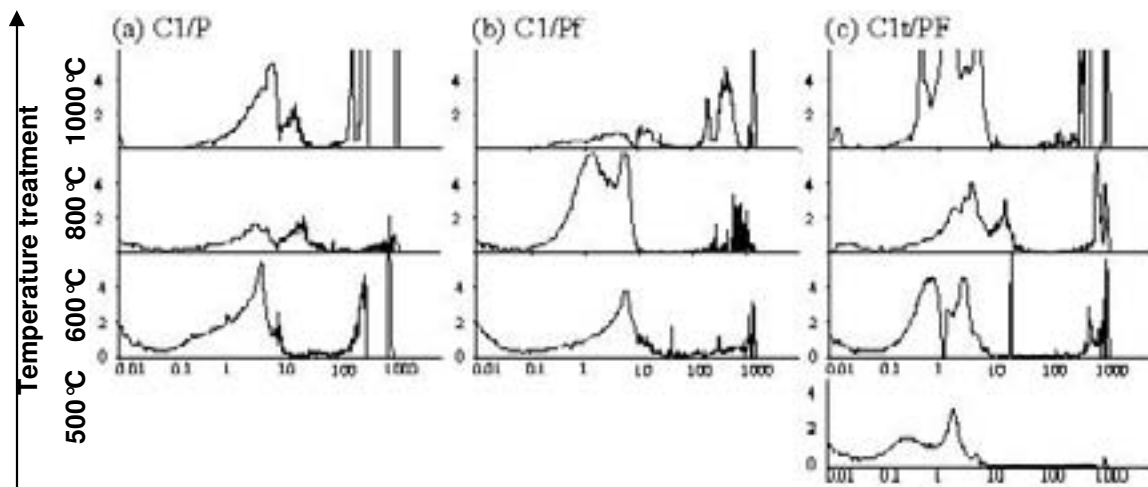


Fig. 5. Apparent pore size distribution (x-axis, μm) of porosity volume (y-axis, mL/g) for the (a) C1/P, (b) C1/Pf and (c) C1t/Pf composites heat treated at 500, 600, 800 and 1000°C.

The processing of these data in order to define material apparent pore size distribution was discussed in former published works²⁰. The Washburn equation is used to correlate the pore radius r to a given mercury intrusion pressure P :

$$P = -2\gamma \frac{\cos \theta}{r}$$

where ν is the surface tension of mercury and θ the material/mercury contact angle (155°). This equation assumes an unconnected cylindrical shape for the pores that is rarely found in real materials. Connected pores or fractures with various shape and size will obviously not be precisely measured by this method, especially when large pores are connected through small ones: that causes the whole porosity to be attributed to a small size pore population. The reproducibility of this technique has although be reported to be high, and the compressibility effect to be of small influence²¹. In materials with extended and large size porosity networks like pyrolysed carbon/phenolic composites, the pore size distribution is obtained with a good accuracy when compared with SEM analyses²². The tortuosity effect described above is in this case by-passed during intrusion by the large fractures network. The reproducibility of the method is actually found to be good on these highly cracked composites. This technique does not take into account the pores sizes under 0.01 μm . The volumes of the pores with equivalent diameter under 10 μm are calculated by difference between the H_e and H_g densities. In the following, closed porosity will be assumed to be negligible compared with open porosity: this assertion follows former results obtained on pure phenolic resin²³. Perpendicular-to-reinforcement-plane cross-sections along woven axes are found to be equivalent by optical microscopy. Fibres extraction has been noted to be higher with C1t/Pf samples and has to be taken into account for microscopic analysis.

The MIP curves show porosity populations whose limit sizes are listed in Fig. 8. An independent study of micrographs allows defining cracks types. The dimension of these cracks types on micrographs are found to correspond with porosity diameter recorded by MIP. The volumes corresponding to each pore population are indicated on Fig. 7. These volumes are in good agreement with values estimated by 2D image analysis on materials cross sections.

The initial porosities of the composites are relatively low (Fig. 6) and consist in small-sized pores, which are thought to be due to impregnation defects and fibre pores.

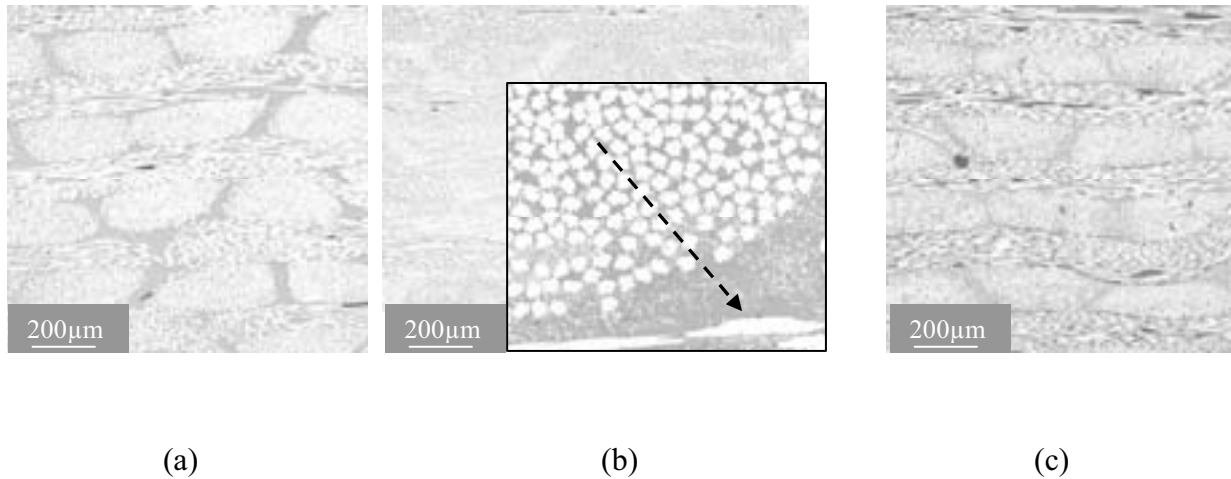


Fig. 6. Optical Microscopy of (a) C1/P, (b) C1/Pf and (c) C1t/Pf composites at elaboration stage. Filler concentration gradient at bundles circumference is presented for one of the filler reinforced matrix composite on the microscopic enlargement (b).

When heat treated up to 600°C, the C1/P composite porosity mainly consists in two major populations: cracks with apparent entrance diameter of 0.1-10 μm and cracks above 100 μm width. The first population can be identified by optical microscopy (Fig. 8a) as *intra-bundle cracks* mainly directed in the plane of the 2D reinforcement. Intra-bundle cracks perpendicular to the plane also occur but are limited by transverse bundles. Matrix rich areas fissure and exhibit 10 to 20 μm width cracks perpendicular to the reinforcement plane. As the matrix rich areas are z-axis thick and (x-y plane) comparatively wide, it confirms that resin carbonisation and shrinkage started at this temperature, and cause high stress zones in the composites. These matrix rich regions are furthermore found to create cracks and *delaminating* in close neighbourhood. The porosity of over 100 μm size is attributed to these large in plane *inter-laminar cracks*. The matrix shrinkage is thus responsible for the *inter-bundle cracks*, but intra-bundle cracks initiation does not depend on the local matrix content. It could be due either to elaboration stress release started by composite thermal expansion or to the gas released during the first step of the composite drying (330°C) or resin decomposition (400-600°C). At 800°C, pre-existing cracks enlarge and this results in a shift of population peak to higher diameter. In plane inter-laminar cracks sizes grow over MIP-detected range as a consequence of rich matrix areas shrinkage. It allows releasing intra-bundle stress, and this effect combined with the matrix shrinkage within the bundles lead intra-bundle cracks to slightly close. The co-axial compression of bundles and the increase of matrix stiffness also leads the x-y bundle/bundle interfaces to fail and creates a new population of inter-bundle cracks (10-50 μm) around the bundles in matrix poor areas. At

1000°C, no further shrinkage of the matrix happens, but cracks perpendicular to reinforcement direction extend within the bundles due to higher matrix stiffness (Fig. 9 a).

The green C1/Pf composite does not exhibit impregnation defaults, but the filler dispersion in the matrix is not homogeneous. When the bundles are impregnated by the matrix, the filler can not easily reach bundles core and get filtered by external fibres disposition. It results in a high fillers concentration layer around the bundle with a 30-40 µm thick gradient towards the inner bundle where no filler penetrates. When heat treated at 600°C, the cracks repartition in this composite differs from the C1/P composite. *Intra-bundle cracking* occurs but is not as systematic as in the C1/P composite (Fig. 8 b). On the other hand, *inter-bundle cracks* take place around each bundle in fillers rich zones. The fibre and filler concentration in these zones is high and may allow cracks to propagate because of the lack of matricial binder. Matrix rich areas still cause perpendicular- to-plane cracks in this case and inter-laminar large cracks extend by the inter-bundle cracks coalescence. At 800°C, shrinkage stresses seem to be relaxed through the extent of small-sized intra-bundle cracks in both z and (xy) directions, and *local fibre/matrix decohesions* within the bundle. Until 1000°C, the pre-existing cracks network grows and creates large inter-laminar and even inter-bundle cracks over 100 µm (Fig. 9 b).

C1t/Pf elaboration stage does not show impregnation defect, but the same filler repartition is found than in C1/Pf green composite. When these composites are heat treated, the micrographs are drastically different from that of the two former. Resin rich areas still produce perpendicular-to-reinforcement-plane cracks of about 5 µm at 600°C, but in a much lesser extend than for composites reinforced with C1 fibre (Fig. 8 c). No crack over 10 µm is either seen or MIP detected. In the same time, a systematic fibre/matrix decohesion (size around 1 µm) occurs and sometimes coalesces to produce 5 to 10 µm intra-bundles cracks. The fibre/matrix decohesions further coalesce and intra-bundle cracks grow in all directions until 800°C, and thus cause a peak shift on MIP curves. At 1000°C, pre-existing cracks and decohesion network has extended, and a few major cracks (still under 500 µm) appears as the result of intra-bundle cracks growth (Fig. 9). At this temperature, neither inter-laminar cracks nor delaminating phenomenon have been seen, and the homogeneity of the C1t/Pf composite appears to be better than the two others.

In the present study, the C1/P porosity and cracking distribution is close in pattern and extent to former studies. F.Gao *et al.* described the different inter-layer, inter-bundle and intra-bundle cracks in a rayon-based carbon fibres eight-harness satin-weave impregnated with phenolic and pyrolysed until 1000°C. The proposed classification of cracks can also be

applied on C1/P composite, and the porosity approximated by image analysis is in the same range of value (21,7 %) than in the present case. More regular transverse cracking can be recorded with lower heating rate and plain-woven reinforcement as S.-S. Tzeng *et al.* reported²⁴ for example.

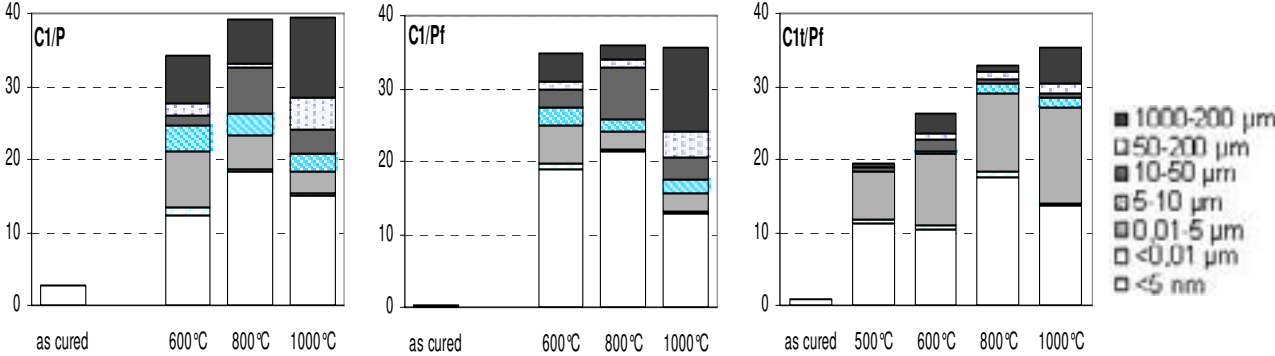
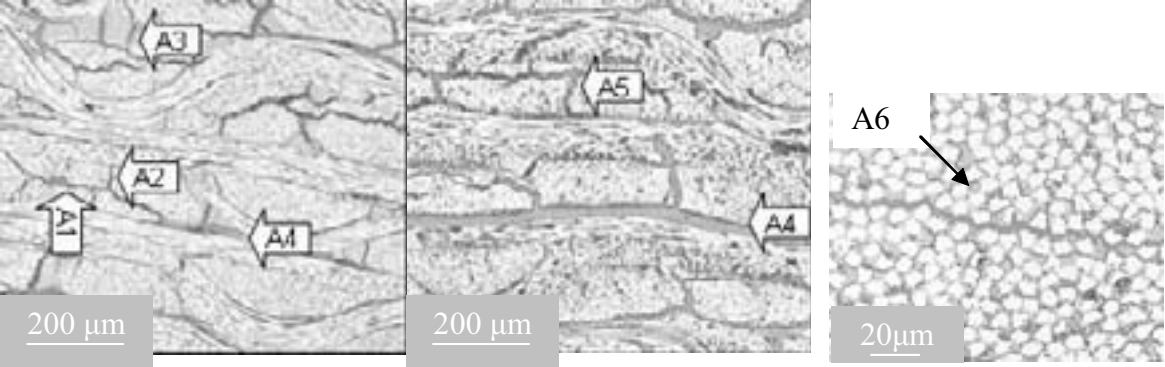


Fig. 7. Volumes repartition (%) of pores apparent diameter in heat treated composites.



	Porosity class	Characteristic size
A1	<i>Intra-bundle longitudinal cracks</i>	5 - 50μm
A2	<i>Intra-bundle transverse cracks</i>	
A3	<i>Intra-matrix transverse cracks</i>	10 - 50μm
A4	<i>Inter-laminar cracks and delaminating</i>	> 50 μm
A5	<i>Inter-bundle cracks</i>	10 – 50 μm
A6	Fibre/matrix decohesion	0.01 – 5 μm

Fig. 8. Optical Microscopy of (a) C1/P, (b) C1/Pf, (c) C1t/Pf composites heat treated at 600°C (100°C/min). Enlargement of fiber/matrix debonding on C1t/Pf material and corresponding porosity classes.

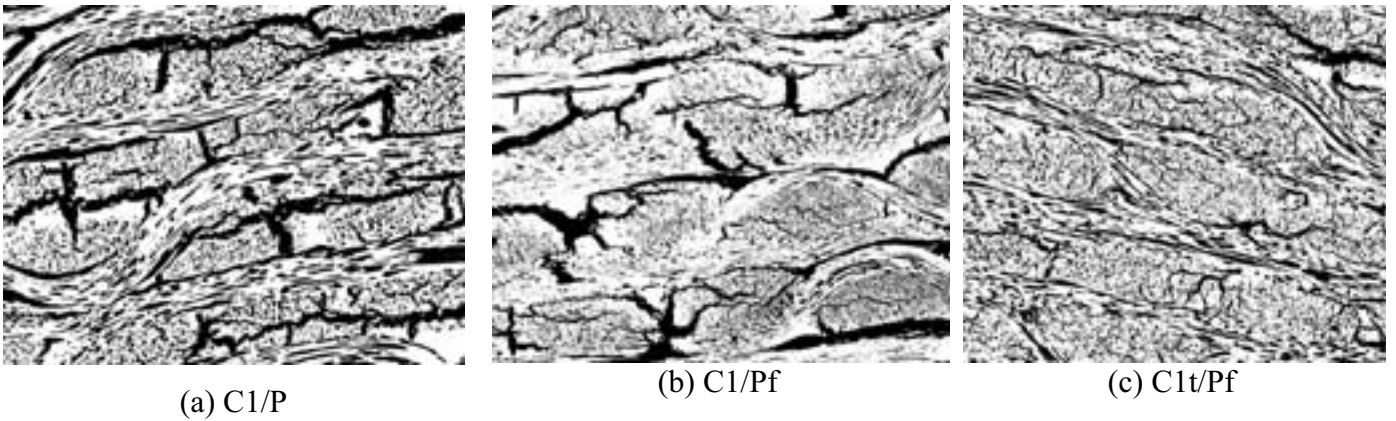


Fig. 9. Porosity network (in black) of the 1000°C heat treated composites (a) C1/P, (b) C1/Pf and (c) C1t/Pf on binarised optical microscopy

A porosity emergence model is proposed at the Fig. 10. It takes into account microscopic recordings and quantitative porosity diameter and volume analyses performed on these materials.

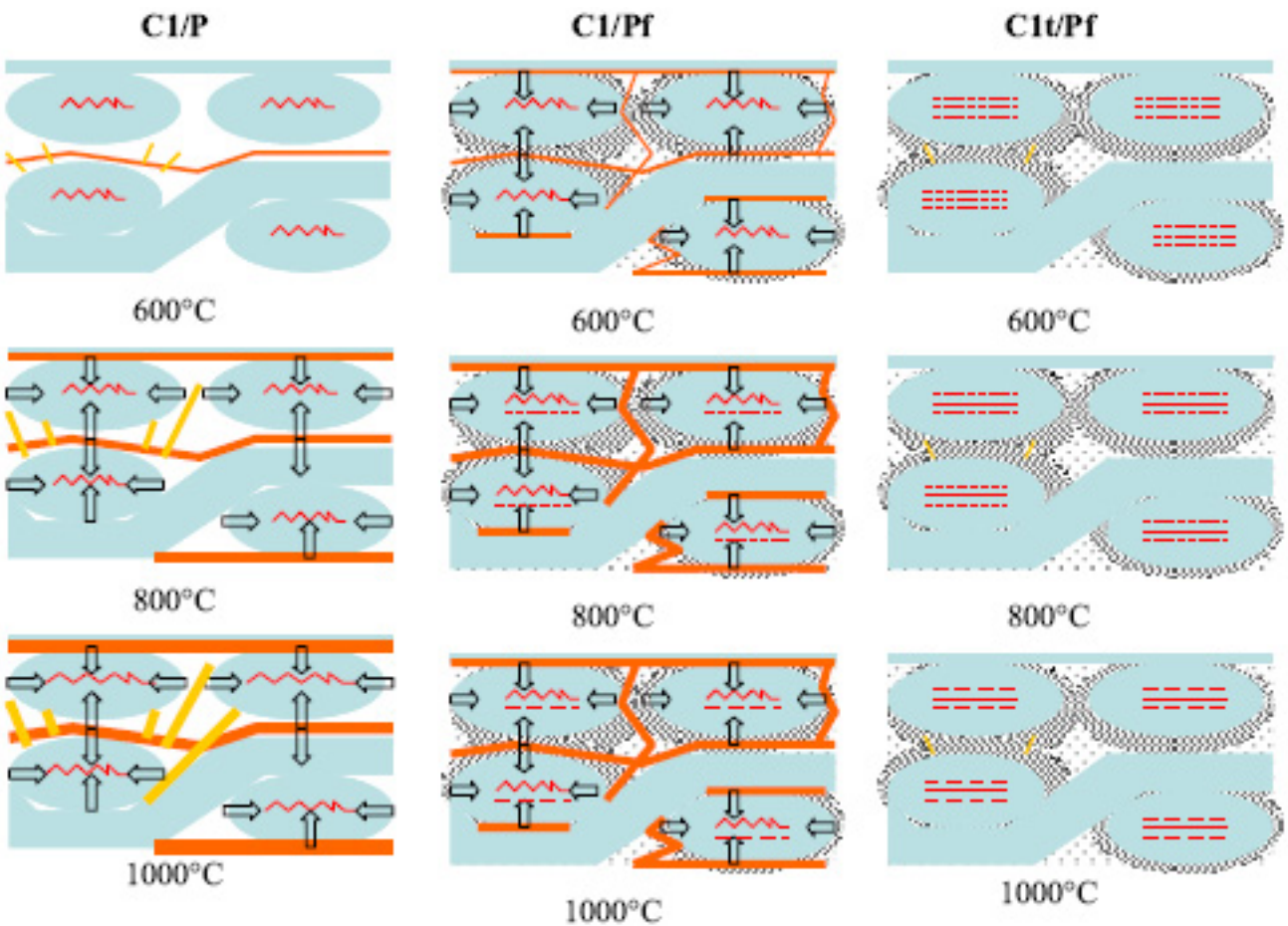


Fig. 10: Porosity emergence model in C1 and C1t reinforced phenolic matrix with or without filler composite during carbonisation.

Some further characteristic behaviour can be deduced from this simplified representation of the material behaviour. The initial intra-bundle cracking created by gas exhaust at 400°C does not further extend once the bundle stress state has been relaxed. This relaxation may come from inter-laminar (C1/P) or inter-bundle (C1/Pf) crack propagation. In C1/P, it causes smaller intra-bundle cracks to slightly close at 800°C. After the bundle stress relaxation in C1/Pf, the local stresses due to matrix shrinkage restrained by the linked fibres results in intra-bundles decohesions.

In C1t reinforced material, the fibre/matrix generalised decohesion relaxes enough stress and no critical cracks initiates.

Composite structure

Green and 1000°C treated C1/Pf and C1t/Pf composites are prepared by ion-beam thinning. The cohesion of intra-bundles zones remains high enough to allow performing transmission electronic microscopy. Interfaces are bonded in as cured C1/Pf composite (Fig. 11) and debonded in the green C1t/Pf composite. This debonding may be due to differential thermal expansion during cooling or to the preparation stresses. In both cases, it corroborates the hypothesis of a lower adhesion of the C1t fibre to the matrix when compared with C1/phenolic matrix bonding. High resolution analysis of these interfaces (Fig. 12) show that the matrix is not organised, and that the C1 fibre is isotropic. The core C1t is isotropic to, but a few (6 to 10) better organised layers can be seen on its surface, and should result from the surface treatment undergone by this fibre. The decohesion is not located exactly at the interface, that does not allow to conclude on its cause.

The 1000°C heat treated isotropic matrix exhibits a better organisation in both composites, and some larger pores can also be seen in this nanoporous carbonized matrix. The fibres microstructure is not found to vary, but the debonding occurs at the f/m interface in this pyrolysed C1t reinforced material. When selecting microstructural units orientations by electronic diffraction in the carboneous matrix, the general orientation is better parallel to the fiber/matrix interfaces, as can be stated on the two pictures (Fig. 13) exposed the same duration. This stress correlated orientation of the microstructural units are found -as reported in former published works- to occur at the fibre/matrix interfaces in all investigated materials. Since 500°C, i.e. from the beginning of the matrix chemical decomposition, the interfacial stress state is high enough to influence the carboneous matrix microstructure. This orientation also occurs in matrix submitted to restrained shrinkage.

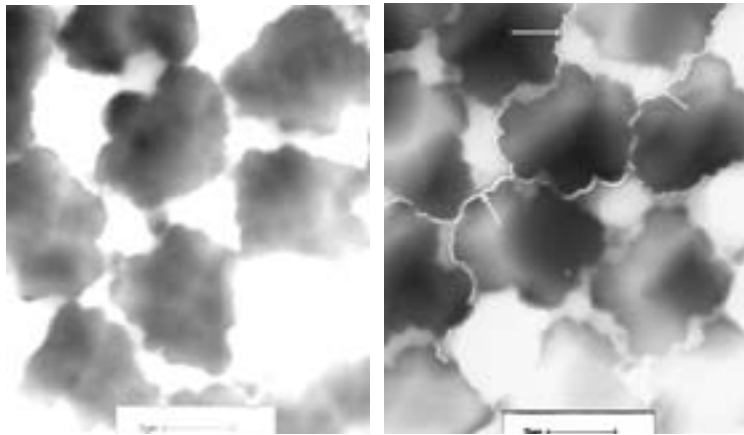


Fig. 11. Cohesive fibre/matrix interfaces in as cured C1/Pf and decohesive interfaces in as cured C1t/Pf composite.

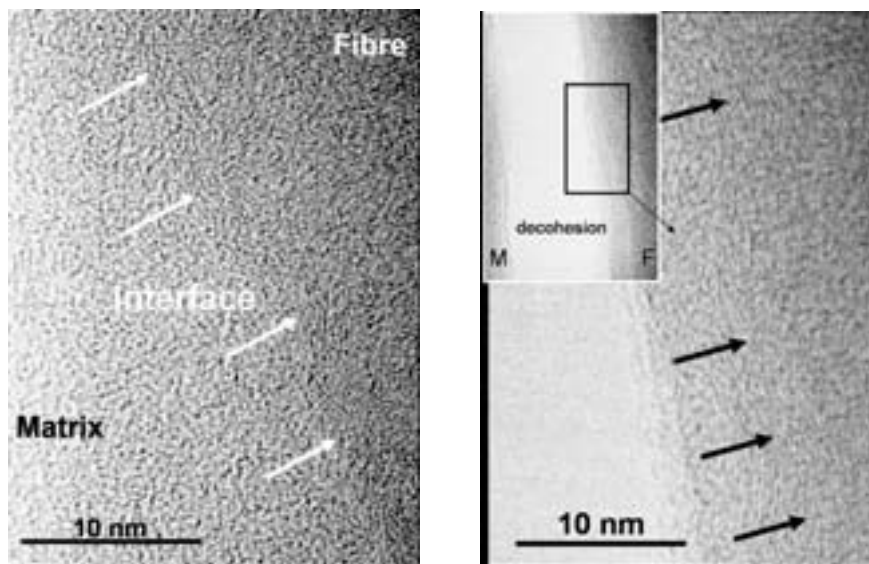


Fig. 12. Bonded fibre/matrix interface in as cured C1/Pf and debonded f/m interface in as cured C1t/Pf composites.

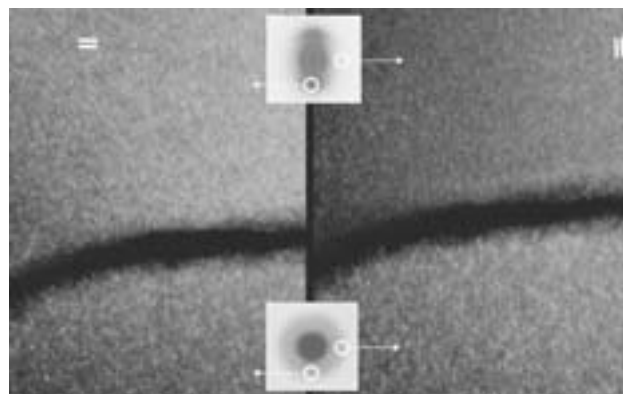
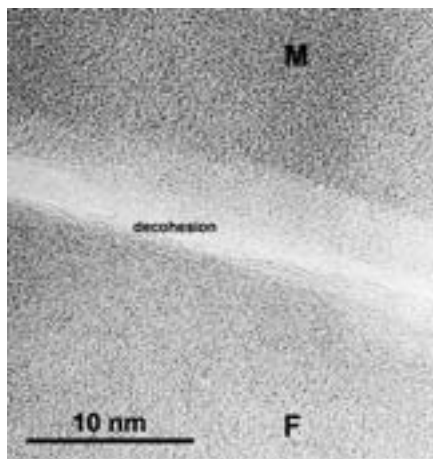


Fig. 13. High resolution TEM of 1000°C-treated C1t/Pf debonded interface and selection of parallel or perpendicular to the interface orientation of the structural units.

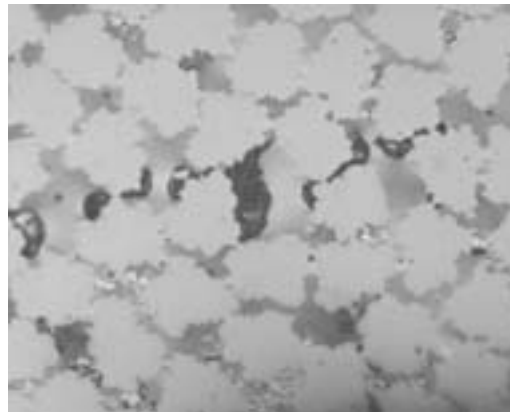


Fig. 14. Polarized light microscopy of C1/Pf

Mechanical properties

The inter-laminar shear strength as determined from the DNC test are reported at the Table 4. This test has been reported to supply data comparable with other techniques^{25,26}.

Table 4. ILSS of heat treated composites (MPa).

Material	C1/P	C1/Pf	C1t/Pf
As cured	41.8±0.9	36.1±4.2	26.6±1.0
600°C	2.2±0.3	3.1±3.1	2.9±0.3
800°C	2.0±0.7	1.9±0.5	3.6±0.9
1000°C	2.0±0.5	2.3±0.3	4.6±0.9

The test reproducibility is good, even when samples do not fail in a perfect inter-laminar plane. The C1/P ILSS drops as the carbonisation occurs. The extent of the in-reinforcement-plane cracks network results in the stress of limited inter-laminar bonding points that can not endure high local stress during the test. Failure occurs in inter-laminar plane for all the samples. Matrix properties evolution is not sensible in this case until 1000°C. The initial ILSS in green C1/Pf composite is lower than for the green C1/P composite: this may be due to the higher filler content in inter-laminar planes as a consequence of filler segregation around the bundles. After heat treatment at 600°C, the drop in ILSS value is of the same order as for C1/P composite, but the scattering is higher and a few sample fail through different inter-laminar plane. As the perpendicular-to-reinforcement plane cracks network is more developed in this material at 600°C, this type of cracks could be responsible for data scattering and out-

of-inter-laminar plane failures. ILSS values remain low until 1000°C for this composite. The addition of filler modified the variation of cracking during the composite carbonisation. However, no influence of these modifications could be recorded on the 2D composite ILSS values in reinforcement plane by DNC test. The ILSS values of 1000°C carbonized composite are low when compared with others C/C ILSS (5-20 MPa)²⁷, but is of the same order than the 75%vol. satin woven lamina tested with the same DNC test by M. Li *et al* (ILSS: 7.80±1.01). The 2D-reinforcement geometry is known to have a major effect on cracks repartition on 2D composites and M.S. Aly-Hassan *et al.*²⁸ suggested that a 3D-reinforcement would further reduce C/C ILSS. Here, the reinforcement geometry creates matrix rich areas in C1/P that are supposed to cause high local stresses and cracks that propagate within bundles or at inter-laminar interfaces.

The value of as cured C1t/Pf ILSS is lower than that of the two others materials. This can be linked with the lower matrix content of this composite and with the inhomogeneous repartition of the resin around and within the bundles because of filler segregation. The ILSS drops with heat treatment to the same value as for the C1 reinforced materials. This is quite surprising because the crack network is for this particular composite not extended. Possible explanation could come either from very low filled matrix shear strength or from an ineffective stress transfer at the interfaces because of low fibre/matrix bonding. At higher temperature, the ILSS slightly increases again until 1000°C. One or both of the two possible parameters (matrix properties and/or interfacial bonding) increase, and this evolution is not masked for this composite by the cracking extent. The complete modification of porosity emergence in the composite induced by the C1t fibre use does not lead to a better ILSS at 600°C. Nevertheless, the more homogeneous repartition of porosity in decohesion instead of large inter-bundle cracks tends to make carboneous matrix rearrangement and/or increasing fibre/matrix bonding more effective on composite large-scale properties.

Conclusion

C1/P composite exhibits a porous and cracks network whose shape and extent seem to mainly depend on reinforcement geometry, as ascertained on others material²⁹.

The introduction of fillers in the matrix modifies matrix properties and creates filler rich zones at the circumference of the bundles. These zones appear to behave as cracks deviating areas and prevent cracks to propagate within the bundles at lower temperature. In the meantime, the filler rich matrix forms a weak zone which more easily fails than bulk matrix

when submitted to constituent's volumic changes. As a consequence, despite their porosity differences, the shear mechanical behaviour of the 1000°C pyrolysed C1/Pf composite is not better than the C1/P C/C composite

C1t/Pf composite exhibits an initial fibre/matrix bonding lower than the two others materials. All internal stresses generated during the composite pyrolysis are found to be released by fibre/matrix debonding and intra-bundle micro-cracking until 1000°C. Filler rich matrix interfaces rarely fail, and it suggests that fibre/matrix interface is weaker than the filler/matrix one. Few major cracking and no delaminating have been noted. For this material, the reinforcement geometry has no major influence on cracking development until 1000°C. The porosity at 1000°C occupies the same volume as in the two others composites, but the repartition is different, consisting in <10µm debondings and cracking when C1 reinforced composites exhibit mainly >100µm cracks.

In this particular study, residual stresses are managed to remain low during carbonisation process (and especially when lowest matrix properties is overcome) by weakening fibre/matrix bonding. But the micro-cracking process that occurs, namely systematic fibre/matrix decohesion, probably restricts the stress transfer efficiency in the composite, and is suspected to limit composites mechanical performances. As the filler are found not to reach inner bundle and to accumulate at the bundle circumference, it can be assessed that a decrease in filler/matrix adhesion to obtain a filler/matrix bonding lower than the fibre/matrix one would not be a solution. As stated on C1/Pf composite during its carbonisation, this results in major inter-bundle cracks that have the same consequences than the inter-laminar cracks on mechanical behaviour. When considering the size of the cracks network at 600°C in such composites (>5 µm), it appears that the porosity network created by micro-cracks at the filler/matrix interface in carbon black reinforced materials is not sufficient to allow gas to exhaust. A homogenous dispersion of filler in the matrix requires smaller size filler or more complicated composite elaboration process.

Following remarks can be inferred from this study:

- Fibre bonding to a phenolic matrix has been reduced by treatment of the fibre. The fibre/matrix low interfacial bonding consequences in C1t/Pf are stated to prevail on others usually predominating parameters as 2D-satin reinforcement geometry, or bundles ability to exhaust carbonisation gas.
- Filler repartition in composite matrix is not homogeneous and creates filler gradient around and in a 30 µm deep layer within the bundles.

- The material porosity emergence has been described, cracks classes have been defined and corresponding pore volumes measured by MIP during pyrolysis. The cracks repartition is found to depend on filler repartition and filler/matrix bonding for the C1/Pf composite, and on fibre/matrix interfacial strength for the C1t/Pf composite.
- Inter-laminar shear strength drops when resin pyrolysis initiates, and remains low for the C1 reinforced material. No influence of the filler is sensible on this property, and it suggests that the composite shear behaviour is ruled by fibre/matrix adhesion.
- ILSS also drops for C1t reinforced material, but is higher at 1000°C. It is proposed that a better stress transfer at composite scale is responsible for this behaviour, due to a more effective inter-bundles linking. This could be made possible by the homogeneous repartition of porosity (decohesion) and the absence of major cracks in this composite until 1000°C.

References

- ¹ Trick K.A., Saliba T.E. ; Carbon 33, N°11 (1995) 1509-1515
- ² C.J. Wang, Reinforced Plastics and Composites 15 (1996) 1011-1026
- ³ Fitzer E., Manocha L.M., Carbon reinforcements and Carbon/Carbon composites, Springer ed., Berlin (1998)
- ⁴ Fukuyama K., Nishizawa T., Nishikawa K. Carbon 39 (2001) 2017-2021
- ⁵ Lüdenbach G., Peters P.W.M., Ekenhorst D., Müller B.R., J. Europ Cer Soc (1998) 1531-1538
- ⁶ Ko T.H., Kuo W.-S., Chang Y.-H., Polymer Composites 21,5 (2000) 745-750
- ⁷ Rellick G.S., Chang D.J., Zaldivar R.J., J. Mater. Res. 7 (1992) 2798-2809
- ⁸ Dhakate S.R., Bahl P., Sahare P.D., J. of Materials Science Letters 19 (2000) 1959-1961
- ⁹ Fitzer E., Geigl K.-H., Manocha L.M. Proc 5th London Int carbon conf (1978) 405-417
- ¹⁰ Appleyard S.P., Rand B., Carbon 40 (2002) 817-834
- ¹¹ Gao F., Patrick J.W., Walker A., Carbon 31 (1993) 103-108
- ¹² Tzeng S.-S., Chr Y.-G., Materials Chemistry and Physics 73 (2002) 162-169
- ¹³ Lüdenbach G., Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 5, N°490 (1997)
- ¹⁴ Wang S., Adanur S., Jang B.Z., Composites Part B 28B (1997) 215-231
- ¹⁵ Savage G., Carbon-Carbon Composites, London, Chapman & Hall, 1993
- ¹⁶ Baudry P., Pailler R., Dourges M.-A., GN-MEBA proceedings, Pessac, France (2003)
- ¹⁷ Li M., Matsuyama R., Sakai M., Carbon 37 (1999) 1749-1757
- ¹⁸ Stockes E.H., AiAA Journal Vol. 33, N°3 (1993) 584-589
- ¹⁹ Trick K.A., Saliba T.E. ; Carbon 33, N°11 (1995) 1509-1515
- ²⁰ Diamond S., Cement and Concrete Research 30 (2000) 1517-1525
- ²¹ de With G., Glass H.J., J. Europ. Cer. Soc. 17(1997) 753-757
- ²² Bacos M.-P., Dorvaux J.-M., Lavigne O., Renollet Y., Carbon 38 (2000) 77-92

²⁴ Tzeng S.-S., Chr Y.-G., *Materials Chemistry and Physics* 73 (2002) 162-169

²⁵ Li M., Matsuyama R., Sakai M., *Carbon* 37 (1999) 1749-1757

²⁶ European pre-standard ENV 658-4 (1992)

²⁷ Fitzer E., Manocha L.M. (1998) *Carbon reinforcement and carbon/carbon composites*, Springer ed., Berlin

²⁸ Aly-Hassan M.s. *et al*, *Carbon* 41 (2003) 1069-1078

²⁹

Chapitre 3:

Influence des liaisons interfaciales sur le comportement mécanique de composites à matrice mixte C-SiC renforcés par des fibres de carbone ex-PAN.

I. Constituants et composites élaborés.....	151
I.1. Rappel des propriétés des fibres de carbone étudiées.	151
I.2. Composites consolidés et infiltrés.....	153
I.2.a. Composites à matrice phénolique	153
I.2.b. Etat consolidé C/C	153
I.2.c. Etat infiltré C/C-SiC	155
II. Comportement mécanique en traction des composites infiltrés C/C-SiC... 156	
II.1. Comportement en traction monotone	156
II.2. Comportement en traction cyclée – Evaluation de l’endommagement.	159
II.3. Evaluation du transfert de charge dans ces composites à matrice mixte C/SiC.	
.....	160
II.3.a. Modèle de Aveston, Cooper & Kelly ⁰	161
II.3.b. Modèle de Marshall, Cox & Evans ⁰	161
II.3.c. Modèle de Lamon, Rebillat & Evans ⁰	162
III. Rôle des interfaces dans les composites à matrice mixte C-SiC.....	164
Conclusion	165
Références	168

Fibre	Masse volumique (Pycno. He)	Diamètre moyen d (μm)	Module d'Young E_f (GPa)	Contrainte à rupture σ_r (MPa)	Déformation à rupture ε_r (%)
Panex 33 STS	1,80	7,06 $\pm 0,18$	230 ± 12	3573 ± 207	1,37 $\pm 0,03$
Panex 33 AFS THT	1,82	7,00 $\pm 0,18$	253 ± 16	3523 ± 204	1,35 $\pm 0,03$
Tenax HTA THT	1,76	6,74 $\pm 0,16$	276 ± 16	3854 ± 216	1,39 $\pm 0,03$

Tableau 1 : Propriétés mécaniques des fibres utilisées ($l_0=50$ mm)

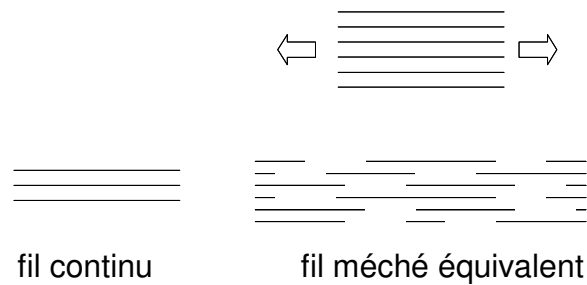


Figure 1 : Principe du méchage

Fibre	Rapport atomique de surface O/C	Rugosité Ra (100x100nm) (nm)
Panex 33 STS	0,22	1,63
Panex 33 AFS THT	0,09	2,14
Tenax HTA THT	0,04	

Tableau 2 : Propriétés de surface des fibres utilisées pour élaborer les composites.

L'imprégnation/pyrolyse d'un renfort fibreux (préforme 2D ou 3D) par une résine phénolique (10%vol.) permet de s'affranchir d'un outillage coûteux lors de l'infiltration chimique en phase vapeur d'une matrice SiC par exemple. Cependant, les interactions du carbone ex-phénolique avec la fibre d'une part, et avec la matrice SiC d'autre part continuent de poser problème pour la maîtrise de l'élaboration de ces composites. Les chapitres précédents ont démontré le rôle de la surface des fibres sur les liaisons interfaciales et la répartition de la porosité dans les C/C. Dans ce chapitre, ces caractéristiques seront étudiées dans des composites à matrice mixte C-SiC, et corrélées au comportement mécanique en traction de ces matériaux. Le rôle des interfaces au sein de ces composites sera particulièrement interprété en relation avec les propriétés des renforts fibreux employés.

I. Constituants et composites élaborés

1.1. Rappel des propriétés des fibres de carbone étudiées.

Les propriétés mécaniques des fibres constituant la préforme (satin de 8 à décochement de 5) destinée à renforcer les composites élaborés sont présentées au Tableau 1. Les caractéristiques des trois types de filaments sont très proches. Ces données sont en accord avec les résultats de la littérature^(1,2). Les fils constituant le renfort sont de nature différente : Le fil Tenax HTA 3K comporte 3000 filaments continus, alors que les fils Panex 33 sont méchés et obtenus par craquage (étirage et rupture, cf .Figure 1) de fils initiaux de 48000 filaments continus pour obtenir des fils équivalents 3000 filaments comportant des filaments discontinus de longueur moyenne 50 mm.

Le Tableau 2 rappelle les propriétés de surface des fibres utilisées, c'est-à-dire la proportion de fonctions de surface indiquée par le rapport atomique O/C et la rugosité de surface.

	fraction massique		fraction volumique de la phase solide	
	fibre	résine	fibre	résine
P33-SFS/P	0,81	0,19	0,75	0,25
P33-AFS-THT/P	0,77	0,23	0,71	0,29
HTA-THT/P	0,82	0,18	0,77	0,23

Tableau 3 : Fractions massiques et volumiques de fibre et de résine des matériaux bruts

	V_f (fibre)	V_c (matrice C)	V_p (porosité)
P33-SFS/C	0,60	0,07	0,33
P33-AFS-THT/C	0,61	0,09	0,30
HTA-THT/C	0,56	0,06	0,38

Tableau 4 : Composition volumique des matériaux C/C.

	V_f (fibre)	V_c (matrice C)	V_{SiC} (matrice SiC)	V_p (porosité)
P33-SFS/C-SiC	0,49	0,05	0,29	0,17
P33-AFS-THT/C-SiC	0,47	0,08	0,28	0,17
HTA-THT/C-SiC	0,46	0,05	0,26	0,23

Tableau 5: Composition volumique des matériaux C/C-SiC

I.2. Composites consolidés et infiltrés

Les méthodes de calcul des compositions massiques et volumiques sont décrites à l'annexe 3C, et les sections polies de composite sont présentées à l'annexe 3D. La caractérisation de la porosité est effectuée en corrélant les analyses en porosimétrie à intrusion de mercure (annexe 3A), la densimétrie hélium et les mesures de densités géométriques. Les différentes classes de porosités (Tableau 6) sont déduites des analyses microscopiques: microporosités ($<0,2\mu\text{m}$), décohésions et fissuration intra-fil ($0,2-10\ \mu\text{m}$), fissures inter-fil ($10-200\ \mu\text{m}$) et délaminages et/ou défauts de texture des matériaux ($>200\ \mu\text{m}$).

I.2.a. Composites à matrice phénolique

Les compositions massiques et volumiques des préformes consolidées par la résine sont données au Tableau 3. Les sections de composites polies sont présentées à l'annexe 3D. Elles démontrent un mouillage correct des fibres par la résine (interfaces fibre/résine quasi exclusivement). Deux types de porosités peuvent être définis à cette échelle d'observation :

Porosité interfil (de l'ordre de grandeur des fils, $100\mu\text{m}$) due à la quantité faible de résine avec laquelle le composite est imprégné.

Porosité intra-fil (de l'ordre de grandeur des fibres, $10\mu\text{m}$) due aux défauts d'imprégnation. Ce second type de porosité est particulièrement répandu dans le composite à base de fibre Tenax HTA THT (Figure 2). Le fil continu semble pénaliser la pénétration de la résine au cœur du fil contrairement au fil méché qui permet une bonne pénétration. La faible porosité ouverte des matériaux à ce stade d'élaboration peut être divisée en deux classes : microporosité (vraisemblablement de la fibre) et porosité inter-fil de l'ordre de taille des fils ($10-200\ \mu\text{m}$). Le volume poreux ouvert du matériau renforcé par la fibre Tenax HTA continue est supérieur à ceux des deux autres composites : ceci est dû à la morphologie plus compacte du fil continu, alors que les fils méchés ont tendance à foisonner.

I.2.b. Etat consolidé C/C

L'évolution de la porosité après pyrolyse de la résine est en accord avec les tendances et le modèle proposé au chapitre 2. La microporosité augmente avec la pyrolyse de la matrice. Les matériaux renforcés par des fibres traitées thermiquement gardent une porosité inter-fil constante, et une décohésion

Taille de porosité	Type de porosité
200-600 μm	Porosité due à la texture du tissage
10-200 μm	Porosité résiduelle inter-fil
0,2-10 μm	Décohésions, porosité résiduelle et fissuration intra-fil
< 0,2 μm	Microporosité de surface des fibres et matricielle

Tableau 6 : caractéristiques de la porosité

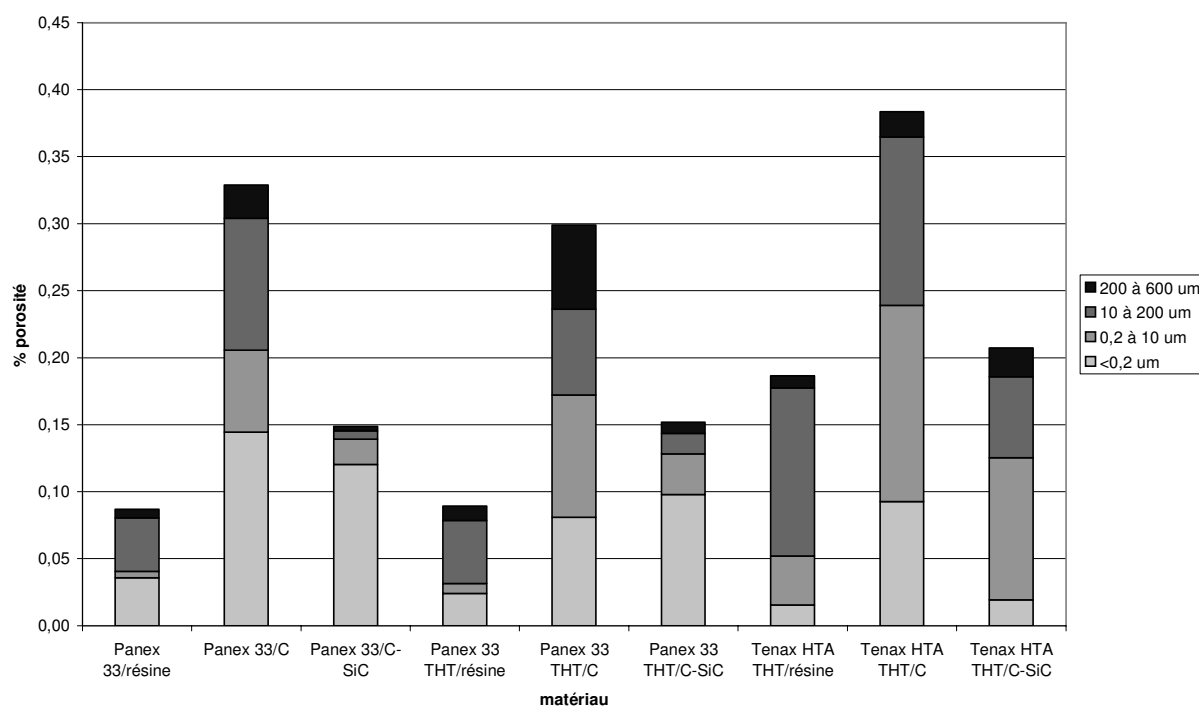


Figure 2 : Volume d'occupation de chaque population de porosités

généralisée aux interfaces fibre/matrice (0,2-10 μm) est développée. Des fissures macroscopiques sont créées et conduisent au délaminage du matériau à base de HTA-THT. Le matériau P33-SFS/C, dont la liaison initiale fibre/matrice est plus élevée, se singularise par l'augmentation supérieure de sa porosité inter-fil et l'augmentation plus faible de sa porosité intra-fil par rapport à P33-AFS-THT/C.

Il semble difficile d'évaluer à ce stade de l'élaboration les conséquences de ces phénomènes favorables à la densification SiC (préservation du réseau de porosité) mais néfastes à la consolidation de la préforme (affaiblissement inter-laminaire).

I.2.c. Etat infiltré C/C-SiC

Un dépôt de pyrocarbone (PyC) est effectué sur le C/C préalablement à l'infiltration SiC pour améliorer les propriétés des interfaces avec le SiC. Ceci modifie la microporosité des matériaux.

Lors de l'infiltration, le SiC pénètre de façon homogène à cœur dans les fils mêchés de type Panex. Ceci a pour conséquence de réduire le volume et le diamètre des fissures intra-fil, voire de les boucher. A l'échelle du fil, le bouchage progressif des fissures crée un coating de 10 à 20 μm autour de chaque fil, et celui-ci constitue de plus des points d'ancrages entre fils adjacents, et donc entre plis du composite. Les interfaces dans ces composites sont donc de type $C_{\text{fibre}}/C_{\text{matrice}}$ ou $C_{\text{fibre}}/\text{PyC}/\text{SiC}$ ou $C_{\text{matrice}}/\text{PyC}/\text{SiC}$.

L'infiltration semble être affectée de la même façon que l'imprégnation par les fibres continues : les fissures à la périphérie des fils semblent se boucher rapidement, ce qui a pour conséquence d'empêcher le SiC de se déposer à cœur des fils. Le coating autour des fils est de ce fait plus large (40 μm) et crée là aussi des points d'ancrage inter-laminaires. Au sein de ces matériaux, la proportion d'interfaces $C_{\text{matrice}}/\text{PyC}/\text{SiC}$ est réduite par rapport aux deux autres citées précédemment, et la porosité résiduelle intra-fil est plus importante (Tableau 5).

L'analyse de l'état poreux après infiltration SiC est rendue complexe par la réduction de volume et de diamètre d'entrée des pores existant (annexe 3A), le bouchage des pores de faibles diamètre, la fissuration matricielle du SiC ou les décohésions interfaciales C/SiC d'origine thermique. Les conséquences de l'infiltration SiC peuvent être observées sur les populations de fissure de grande taille sur les courbes de porosimétrie et se traduisent par une diminution conjointe du diamètre d'entrée et du volume de ces populations.

II. Comportement mécanique en traction des composites infiltrés C/C-SiC.

Les propriétés mécaniques des matériaux finaux C/C-SiC ont été évaluées suivant les procédures décrites à l'annexe 3B.

II.1. Comportement en traction monotone

L'allure des courbes de traction monotone (Figure 3) pour ces trois matériaux est proche de celles de matériaux C/SiC consolidés par voie gazeuse. Elles se composent d'un domaine élastique linéaire initial réduit^(3,4) (Tableau 7) puis d'un domaine non-linéaire différent selon les composites. Le module à l'origine supérieur pour le matériau P33-AFS-THT/C-SiC reflète les propriétés de la fibre.

La courbe du matériau P33-SFS/C-SiC est quasi-linéaire jusqu'à la rupture. Le matériau P33-AFS-THT/C-SiC voit son module diminuer progressivement : il est en cela le matériau dont le comportement se rapproche le plus d'un C/SiC consolidé par voie gazeuse. Le matériau HTA-THT/C-SiC présente ce même comportement jusqu'à $\sigma = 184,5$ MPa. Il se produit ensuite un délaminage des éprouvettes conduisant à un glissement des extensomètres, ce qui perturbe la détection des déplacements (la courbe présentée ici pour la fin de la traction est celle déduite du déplacement moyen sur les deux extensomètres).

Matériau	Module d'Young E_0 (GPa)	Domaine pseudo-linéaire		Rupture	
		Contrainte σ_e (MPa)	Déformation ε_e (%)	Contrainte σ_r (MPa)	Déformation ε_r (%)
P33-SFS/C-SiC	75	29,7	0,04	247,8	0,42
P33-AFS-THT/C-SiC	86	34,2	0,04	287,4	0,57
HTA-THT/C-SiC	76	34,8	0,05	285,8*	0,53*

* délaminage à partir de $\sigma = 184,5$ MPa et $\varepsilon = 0,32$ %

Tableau 7 : Contraintes et déformation en limite de domaine pseudo-linéaire et à rupture des matériaux C/C-SiC.

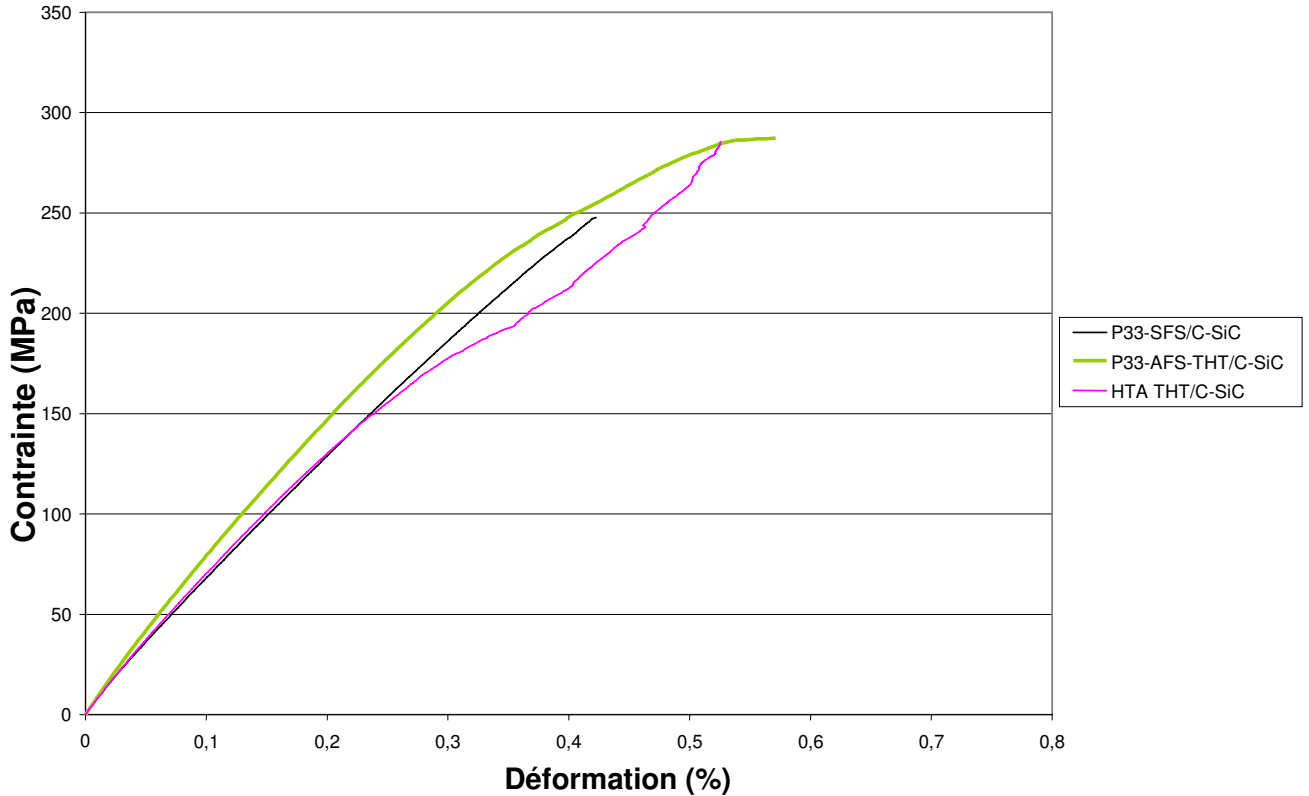


Figure 3 : Courbes de traction contrainte/déformation des matériaux C/C-SiC

L'analyse des faciès de rupture confirme les observations et comportements mécaniques décrits plus haut : le matériau P33-SFS/C-SiC présente un faciès de rupture plan qui s'apparente à celui d'une rupture de type fragile (Figure 5). Le matériau HTA-THT/C-SiC se délamine au cours de l'essai (Figure 7). Le matériau P33-AFS-THT/C-SiC présente un comportement intermédiaire (Figure 6).

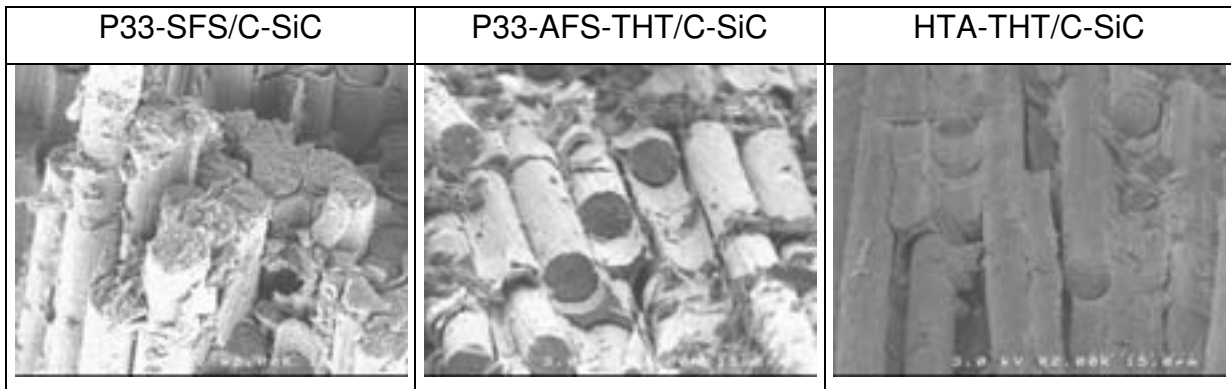


Figure 4 : Faciès de rupture des matériaux (MEB).

L'observation en MEB des faciès de rupture (Figure 4) indique que le matériau P33-SFS/C-SiC présente peu de décohésions fibre/SiC et C/SiC.

Les déchaussements observés sur les fractographies du matériau P33-AFS-THT/C-SiC sont plus importants que pour P33-SFS/C-SiC, en particulier aux interfaces fibre/carbone ex-résine. La répartition du SiC dans le matériau étant proche de celle du matériau précédent, la liaison interfaciale plus faible peut être tenue pour responsable de cette modification des propriétés.

Le matériau Tenax HTA-THT présente une décohésion généralisée des fibres.

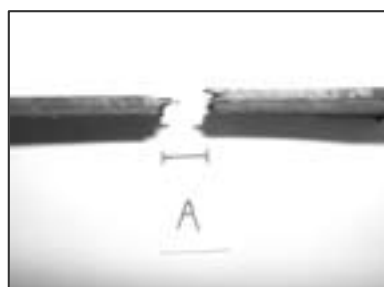


Figure 5 : Faciès de rupture d'une éprouvette du matériau P33 SFS/C-SiC

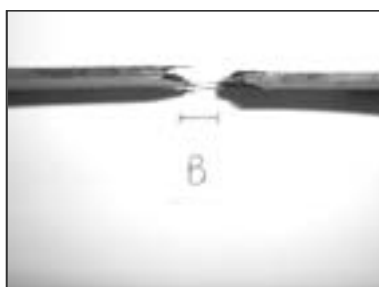


Figure 6: Faciès de rupture d'une éprouvette du matériau P33-AFS-THT/C-SiC.

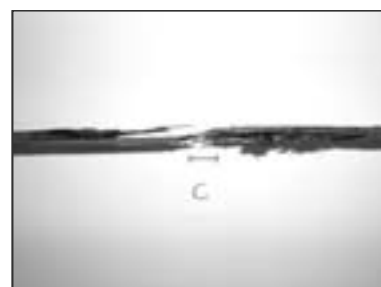


Figure 7 : Faciès de rupture d'une éprouvette du matériau HTA-THT/C-SiC.

Il est probable que les différentes interfaces cèdent successivement au sein du matériau HTA-THT/C-SiC. L'allure de la courbe en traction monotone semble indiquer que les interfaces fibre/PyC/SiC sont les premières sollicitées (courbe proche de celle d'un C/SiC). Dans un deuxième temps ce sont les interfaces fibre/C qui céderaient (partie de la courbe avec délaminage).

II.2. Comportement en traction cyclée – Evaluation de l'endommagement.

Les éprouvettes subissent des cycles de charge/décharge, et présentent des comportements caractéristiques de matériaux endommageables. Les courbes obtenues mettent en évidence une chute progressive du module d'Young dans le domaine non-linéaire, ainsi que l'apparition de déformations résiduelles. Ces dernières sont liées à la refermeture incomplète des fissures causée par la relaxation des contraintes résiduelles et/ou par l'énergie de frottement dissipée.

L'évolution de la rigidité relative E/E_0 (Figure 8) rend compte du processus d'endommagement subi par chaque matériau. Le matériau P33-SFS/C-SiC s'endommage le moins, alors que le matériau HTA-THT/C-SiC est le plus endommagé. La comparaison de la valeur de E/E_0 à la valeur limite $E_f V_f / 2E_0$ (valeur indiquant que les déliations fibre/matrice sont maximales⁽⁵⁾) montre que seul le matériau HTA-THT/C-SiC atteint la saturation matricielle. Pour les deux autres matériaux, la rupture globale du matériau (et donc des fibres) s'opère avant que la matrice ne soit totalement ruinée.

Ces matériaux à matrice mixte C-SiC se comportent d'un point de vue mécanique comme des matériaux à matrice SiC élaborée par voie gazeuse. Le fait d'introduire une consolidation de carbone ex-phénolique permet d'améliorer les capacités d'endommagement de ces matériaux, par rapport à un C/SiC où la liaison fibre/matrice trop forte peut conduire à une rupture prématurée du matériau. Il s'avère également que le choix du renfort permet de moduler la capacité d'endommagement du C/C-SiC correspondant, les matériaux renforcés par P33-SFS et P33-AFS-THT n'ayant pas les mêmes comportements.

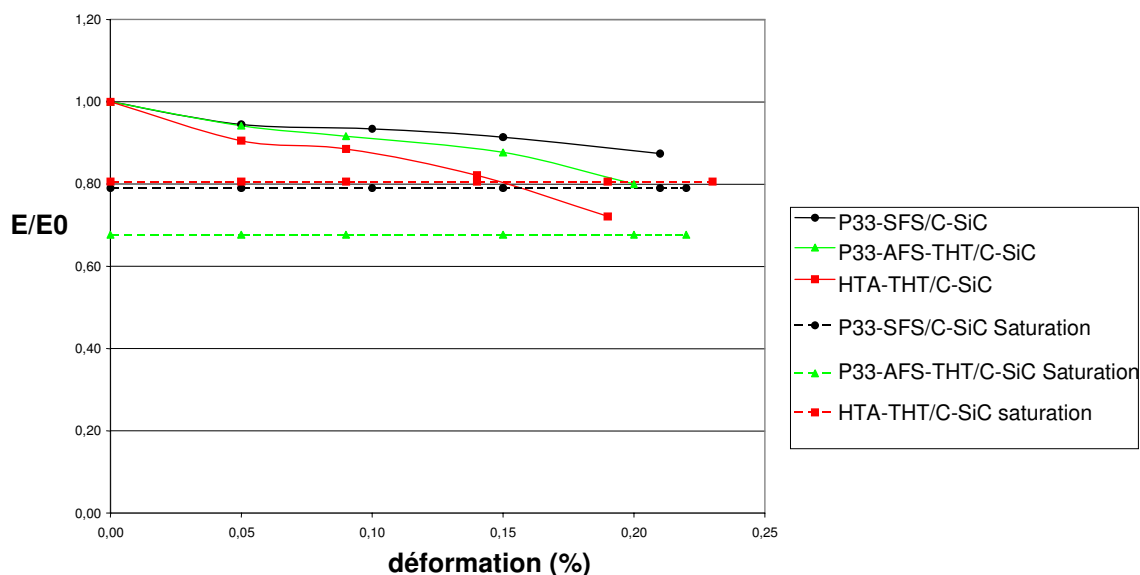


Figure 8 : Evolution de la rigidité relative en fonction de la déformation

II.3. Evaluation du transfert de charge dans ces composites à matrice mixte C/SiC.

Les essais en traction cyclée entraînent la création de fissures dans la matrice fragile au contact des fibres dans les composites étudiés, et les frottements créés par cette multi-fissuration pseudo-périodique perpendiculaire aux fibres en traction entraînent l'ouverture des cycles, dont la largeur à mi-hauteur peut être mesurée.

Cette fissuration matricielle peut également être caractérisée par le pas de fissuration moyen séparant deux fissures successives dans la direction de la traction. L'ouverture des boucles d'hystérésis obtenues lors du cyclage est proportionnelle aux frottements et glissements existant au sein du matériau. Cette ouverture est d'autant plus importante lorsque la liaison fibre/matrice est faible⁽⁶⁾.

Les modèles présentés ci-après ont été proposés pour des composites inverses 1D. Leur application aux composites 2D étudiés est validée par le fait que les fissures matricielles repérées sur les sections polies des composites sont créées au contact des fils dans la direction de traction et se propagent transversalement aux fibres. La contribution des fils perpendiculaires n'étant pas exclue au sein des 2D (frottements, transfert de charge limité), les valeurs calculées sont représentatives d'une contrainte apparente de cisaillement interfacial τ_a (la valeur de V_f est probablement surestimée).

II.3.a. Modèle de Aveston, Cooper & Kelly⁽⁷⁾

$$\tau = \frac{V_m \sigma_s R_f}{V_f 2p_f} \quad (\text{en MPa})$$

avec : V_f et V_m les fractions volumiques respectives de fibres et de matrice,

σ_s la contrainte de saturation matricielle (en MPa),

R_f le rayon de la fibre (en mm),

p_f le pas de fissuration (en mm)

La valeur de σ_s est estimée à partir des courbes de comportement en traction monotone pour les matériaux n'atteignant pas la saturation matricielle.

	σ_s (MPa)	R_f (mm)	V_f	V_p	V_m	p_f (mm)	τ_a (MPa)
P33-SFS/C-SiC	237	0.007	0.48	0.17	0.35	0.10	5.86
P33-AFS-THT/C-SiC	286	0.007	0.47	0.18	0.35	0.08	9.04
HTA-THT/C-SiC	196	0.007	0.46	0.23	0.31	0.15	2.99

Tableau 8 : Valeurs de τ_{app} calculée par le modèle de Aveston et al.

La fibre Tenax HTA THT développe le transfert de charge le plus faible des trois matériaux (Tableau 8), ce qui est en accord avec les observations précédentes au niveau de l'endommagement. Les deux autres matériaux possèdent des τ_a plus élevés, mais les valeurs sont vraisemblablement sous-estimées du fait que la saturation matricielle n'est pas atteinte dans ces matériaux. Ceci peut expliquer le rapport des deux valeurs qui est en contradiction avec les observations et les liaisons mesurées au chapitre 1.

II.3.b. Modèle de Marshall, Cox & Evans⁽⁸⁾

$$\tau = \frac{\sigma_s R_f}{2V_f p_f \left(1 + \frac{E_f V_f}{E_m V_m} \right)} \quad (\text{en MPa})$$

avec : V_f et V_m les fractions volumiques respectives de fibres et de matrice,

σ_s la contrainte de saturation matricielle (en MPa),

R_f le rayon de la fibre (en mm),

p_f le pas de fissuration (en mm)

E_f et E_m , modules d'Young respectifs de la fibre et de la matrice (en GPa).

La valeur de E_m représente le module équivalent de la matrice mixte C-SiC. Elle est calculée à partir de la loi des mélanges, en faisant l'hypothèse que les deux phases de la matrice (C ex-résine et SiC) sont parfaitement liées et parallèles.

$$E_m = \frac{V_C E_C + V_{SiC} E_{SiC}}{V_C + V_{SiC}}$$

avec : E_C et E_{SiC} les module d'Young respectifs de la matrice carbonée (8GPa mesuré en analyse thermo-mécanique) et de la matrice SiC (410GPa). Les résultats obtenus par cette deuxième méthode sont en accord (Tableau 9) avec le modèle précédent, et les mêmes conclusions en sont tirées. Le fait de considérer une matrice homogène fournit des valeurs supérieures de τ_a et montre que les interfaces C ex-résine/PyC/SiC sont également sollicitées au sein du matériau (pas de liaison parfaite C/PyC/SiC).

	σ_S (MPa)	R_f (mm)	E_f (GPa)	V_f (%)	E_m (GPa)	V_m (%)	p_f (mm)	τ_a (MPa)
P33-SFS/C-SiC	237	0.007	230	0.48	343	0.35	0.10	8.72
P33-AFS-THT/C-SiC	286	0.007	253	0.47	327	0.35	0.08	12.62
HTA-THT/C-SiC	196	0.007	276	0.46	345	0.31	0.15	4.41

Tableau 9 : Valeurs de τ_{app} calculée par le modèle de Cox et al.

II.3.c. Modèle de Lamon, Rebillat & Evans⁽⁹⁾

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

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

En considérant l'ouverture du cycle à mi hauteur

$$\tau = \frac{b_2 N (1 - a_1 V_f)^2 R_f \left(\frac{\sigma_p^2}{\delta \Delta_{\frac{1}{2}}} \right)}{8 V_f^2 E_m} \quad (\text{en MPa}).$$

	E_c (GPa)	E_f (GPa)	E_m (GPa)	ν	a_1	b_2
P33-SFS/C-SiC	74.7	230	343.3	0.25	3.08	1.45
P33-AFS-THT/C-SiC	86.1	253	327.4	0.25	2.94	1.26
HTA-THT/C-SiC	76.2	276	344.9	0.25	3.62	1.22

Tableau 10 : Détermination des paramètres de Jensen & Hutchinson (a_1, b_2)

	a_1	b_2	N	R_f (mm)	V_f	E_m (GPa)	σ_p (MPa)	$\delta\Delta^{1/2}$ (mm)	τ_a (MPa)
cycle 4	3.08	1.45	245	0.007	0.48	343	244.92	3.34	16.74

Tableau 11 : τ_a (MPa) du composite P33-SFS/C-SiC.

	a_1	b_2	N	R_f (mm)	V_f	E_m (GPa)	σ_p (MPa)	$\delta\Delta^{1/2}$ (mm)	τ_a (MPa)
cycle 4	2.94	1.26	302	0.007	0.47	327	257.2	4.11	10.93

Tableau 12 : τ_a (MPa) du composite 33-AFS-THT/C-SiC.

fibres Tenax HTA THT	a_1	b_2	N	R_f (mm)	V_f	E_m (GPa)	σ_p (MPa)	$\delta\Delta^{1/2}$ (mm)	τ_a (MPa)
cycle 4	3.62	1.22	161	0.007	0.46	345	200.9	6.08	6.98

Tableau 13 : τ_a (MPa) du composite HTA-THT/C-SiC.

Avec:

a_1 et b_2 les paramètres de Hutchinson et Jensen⁽¹⁰⁾ (Tableau 10),

N le nombre de fissures entre deux fils longitudinaux dans la zone inter-fil sur une distance de 25 mm,

V_f la fraction volumique de fibres,

R_f le rayon d'une fibre (en mm),

E_c le module d'Young de la matrice (en GPa),

E_m le module d'Young équivalent de la matrice C-SiC (en GPa),

ν le coefficient de Poisson (valeur usuelle 0,25),

$\delta\Delta$ la largeur de la boucle d'hystérésis (en μm),

σ la contrainte appliquée correspondante durant le cycle de décharge/recharge,

σ_p le niveau de charge initial avant la phase de décharge (en MPa).

Les valeurs de τ_a calculée à partir des données obtenues sur le dernier cycle de charge/décharge de chaque matériau rendent compte du transfert de charge dans le matériau juste avant sa rupture. Le classement des trois valeurs de τ_a confirme la discussion des résultats des modèles basés sur la mesure du pas de fissuration. Les matériaux endommageables possèdent un τ_a faible (Tableau 12 et Tableau 13), le matériau au comportement de type rigide fragile un τ_a plus élevé (Tableau 11).

III. Rôle des interfaces dans les composites à matrice mixte C-SiC.

L'analyse de l'évolution de la porosité au cours de l'élaboration permet de dégager quelques tendances sur les interfaces créées. En raison de son réseau de décohesion plus étendu, il apparaît que le matériau P33-AFS-THT/C-SiC est susceptible de créer plus d'interfaces fibre/PyC/SiC (au détriment de la surface de contact fibre/C ex-résine) que le matériau P33-SFS/C-SiC.

La mauvaise pénétration au cœur des fils de la matrice SiC dans le matériau HTA-THT/C-SiC favorise la porosité et entraîne une diminution des interfaces C ex-résine/PyC/SiC et Fibre/PyC/SiC. L'état de décohesion au stade carbone/carbone indique que les interfaces fibre/C ex-résine sont également plus rare comparé aux autres matériaux. Les variations approximatives des surfaces de chaque type

d'interface par rapport au matériau P33-SFS/C-SiC pris comme référence sont résumées au Tableau 14.







Matériau	Interfaces Fibre/C ex-résine	Interfaces Fibre/PyC/SiC	Interfaces C ex-résine/PyC/SiC
P33-SFS/C-SiC	ref	ref	ref
P33-AFS-THT/C-SiC			
HTA-THT/C-SiC			

Tableau 14: Estimation comparative des surfaces interfaciales en présence.

La présence du PyC permet de limiter la propagation des fissures aux interfaces avec le SiC. La différence des comportements mécaniques des matériaux P33-SFS/C-SiC et P33-AFS-THT/C-SiC montre que l'intensité de la liaison interfaciale joue également un rôle lors de la sollicitation en traction des matériaux finaux. La rupture prématurée du composite où le carbone matriciel est fortement lié aux fibres laisse supposer que ce carbone ex-résine peut conduire à l'émergence et la propagation de fissures vers les fibres. La rupture de type fragile survient avant que la saturation matricielle ne soit atteinte. Dans le cas d'une liaison fibre/C ex-résine plus faible, les fissures créées au niveau des défauts du carbone matriciel seraient déviées à l'interface, avec pour conséquence une déformation à rupture et une ténacité supérieure pour ces composites.

Conclusion

La consolidation de préformes fibreuses avec 6 à 9 % de carbone obtenue par pyrolyse de résine phénolique permet d'obtenir des préformes consolidées rigides fragiles. L'infiltration par du SiC conduit à des matériaux à matrice mixte biphasée C-SiC où coexistent les trois types d'interfaces.

Les fils méchés permettent une meilleure imprégnation par la résine et une infiltration plus homogène à cœur des fils. Les fils continus sont caractérisés par la ségrégation des interfaces à l'échelle du fil : fibre/SiC en périphérie, fibre/C à cœur.

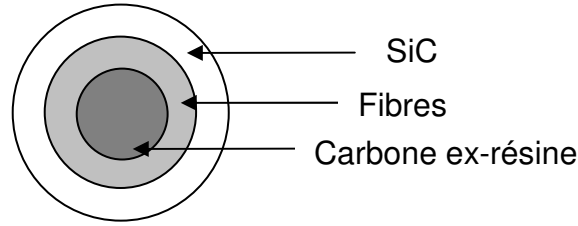


Figure 9 : proposition de modélisation de fil équivalent en terme d'interfaces pour le matériau Tenax HTA THT

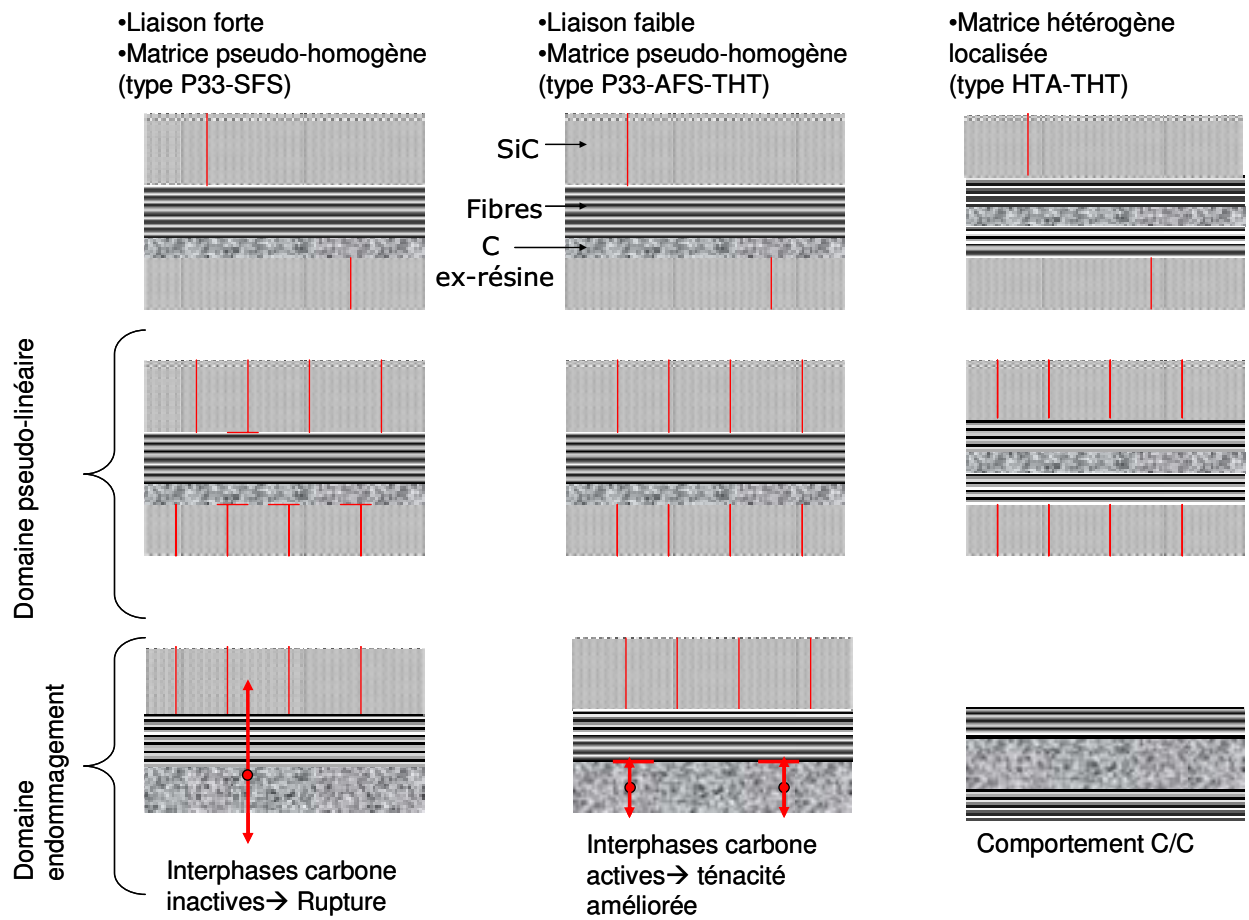


Figure 10 : Modèles équivalents 1D des interfaces co-existant dans les matériaux C/C-SiC étudiés (ligne supérieure), et évolution en traction dans les domaines pseudo-linéaire ed d'endommagement..

La localisation des différents types d'interface autour et dans le fil continu influe sur le transfert de charge lors de la contrainte du matériau en traction, et le fil équivalent peut être modélisé comme représenté à la Figure 9. Les interfaces sont dans ce cas sollicitées successivement. Les interfaces fibre/PyC/SiC cèdent les premières, avant que les interfaces fibre/C ex-résine ne soient sollicitées. La contribution de la matrice carbone permet de décharger les fibres, et la liaison fibre/matrice carbone plus faible permet aux interfaces de céder et de retarder la rupture du composite en concédant des déliaisons interfaciales.

Les corrélations présentées au chapitre précédent entre les liaisons fibre/matrice et l'émergence de la porosité s'appliquent. Les propriétés de surface de la fibre influencent les propriétés mécaniques des matériaux infiltrés P33-SFS/C-SiC et P33-AFS-THT/C-SiC à deux niveaux :

- (i) en permettant des décohésions fibre/matrice lors de la pyrolyse de la résine à l'élaboration et en limitant de ce fait la porosité totale (moins de macro-fissurations), une liaison plus faible modifie l'infiltration SiC et diminue la surface interfaciale résiduelle fibre/C ex-résine dans le matériau final.
- (ii) Lors de la contrainte du matériau en traction, une liaison faible favorise l'endommagement au niveau des interfaces fibre/C ex-résine subsistant et augmente la ténacité du matériau.

Une liaison trop forte empêche l'endommagement, et produit un composite type C/SiC dont la matrice présenterait des défauts (zones de carbone ex-résine, décohésions) conduisant à une rupture prématurée par propagation des fissures dans les fibres.

Les comportements différents observés sur ces trois matériaux (Figure 10) montrent l'importance des deux paramètres étudiés : méchage (à l'échelle du fil) et liaison fibre/matrice (à l'échelle de la fibre). L'évaluation des propriétés mécaniques en traction semble indiquer que le matériau P33-AFS-THT/C-SiC a les propriétés les plus intéressantes des trois pour une application mécanique. Il découle cependant du raisonnement développé ici que la contrainte à rupture finale de ce matériau dépend des défauts critiques dans le carbone obtenu par pyrolyse de la résine.

Références

- ¹ Sauder C, Ph-D Thesis n°2477, Univ.Bordeaux 1 (2001)
- ² Nguyen Van Sang –Trouvat B., PhD Thesis n°1635, University of Bordeaux 1 (1996).
- ³ Dalmaz A., “Etude du comportement en fatigue cyclique à haute température du composite tissé fibre de carbone/matrice carbure de silicium 2,5D/SiC” thèse de l’INSA de Lyon (1997)
- ⁴ Wang M., Laird C., “Characterization of microstructure and tensile behaviour of a cross-woven C/SiC composite”, *Acta Materiala* 44 (1996) 1371-1387
- ⁵ Guillaumat L., Lamon J., “Comportement mécanique et endommagement de composites 2D SiC/SiC” *Revue des composites et des matériaux avancés* 9 (1999) 183-203
- ⁶ Michaux A., “Amélioration de la durée de vie de composites à matrice céramique à renfort de carbone” Thèse Université de Bordeaux I (2003)
- ⁷ Aveston J., Cooper G.A., Kelly A., “Single and multiple fracture” *Properties of Fiber Composites*, Conf. Proc. of the National Physical Laboratory. IPC Science and Technology Press, Ltd., Surrey, U.K. (1971) 15
- ⁸ Marshall D.B., Cox B.N., Evans A.G., “The mechanics of matrix cracking in brittle-matrix fiber composites” *Acta Metall.* 33, 11 (1985) 2013
- ⁹ Lamon J., Rebillat F., Evans A.G., “Microcomposite test procedure for evaluating the interface properties of ceramic matrix composites”, *J. Am Ceram. Soc.* 78,2 (1995) 401-405
- ¹⁰ Hutchinson J.W. , Jensen H.M., *Mech. Mater.* 9 (1990) 139-163

Conclusion générale

Les objectifs de ces travaux étaient d'évaluer la liaison fibre de carbone/matrice phénolique au cours de la pyrolyse de ces composites, et de caractériser les conséquences de cette liaison sur l'évolution de la matrice, dans la perspective d'une meilleure compréhension des phénomènes intervenant lors de l'élaboration de composite C/C par voie liquide pour les applications de consolidation, et lors de l'utilisation des composites C/phénoliques comme matériaux ablatifs. Les aspects novateurs de cette étude résident dans la mesure de la liaison fibre/matrice au sein de composite à matrice phénolique à basse température ($T < 1000^{\circ}\text{C}$) pendant la phase de carbonisation de la résine, ainsi que dans l'étude des conséquences de cette liaison dans un environnement composite réel (2D stratifié).

Dans un premier temps, l'identification des paramètres intervenant dans la liaison fibre/matrice a été effectuée en se basant sur la caractérisation de surface des fibres, à partir de l'hypothèse de deux facteurs prépondérants : la rugosité et le taux d'oxygène de surface. Les coefficients de dilatation transverse des fibres ont également été pris en compte pour l'interprétation des résultats concernant l'état pyrolysé C/C. Deux méthodes d'évaluation de la liaison interfaciale ont été appliquées. L'étude du comportement en traction de mini-composites a révélé une liaison fibre/matrice forte et des propriétés matricielles ne permettant pas une quantification de la liaison fibre/matrice. La mesure de la liaison interfaciale a nécessité l'adaptation du test micro-mécanique de fragmentation aux composites fibre de carbone/matrice rigide. Les différents modèles étudiés ont permis d'affiner la méthode de traitement de cette technique, pour s'affranchir en particulier de la dispersion des longueurs de fragments. Les valeurs de liaisons interfaciales mesurées avant et après pyrolyse de la matrice ont été corrélées aux caractérisations de surface des différentes fibres étudiées. Sur ces systèmes, la rugosité a été identifiée comme le paramètre prépondérant dans l'établissement des interactions fibre/résine phénolique, alors que la chimie de surface intervient comme paramètre du deuxième ordre. Au stade pyrolysé C/C, la rugosité permet d'interpréter les résultats obtenus à condition de prendre en compte les dilatations

thermiques différentielles des constituants qui exacerbent (interface lié) ou atténuent (décohésion) les interactions rugosité de surface/C matriciel.

Le rôle de cette liaison fibre/matrice a ensuite été évalué sur l'évolution matricielle d'un composite 2D stratifié à matrice phénolique renforcé par des fibres de carbone ex-cellulose. L'influence de deux types de fibres développant deux liaisons interfaciales faible ou forte, ainsi que les conséquences de la dispersion de charge de noir de carbone dans la matrice ont été prises en compte. La description de l'émergence de la fissuration et la quantification des différents types de porosité ont permis de proposer un modèle d'évolution de la porosité à différents stades de pyrolyse dans ces composites. Ce modèle met en évidence l'importance de la liaison fibre/matrice dans la distribution de la porosité : une liaison plutôt faible préserve le matériau de la macro-fissuration en développant une décohésion fibre/matrice homogène. Ce type de répartition de la porosité est favorable à une reprise de propriétés mécanique en cisaillement inter-laminaire du matériau à 1000°C, et à un transfert de charge efficace à plus haute température. La dispersion inhomogène de charges de noir de carbone dans la matrice conduit à une localisation préférentielle de la fissuration macroscopique, sans conséquence sensible sur les propriétés mécaniques du composite. Des inhomogénéités structurales ont par ailleurs été mises en évidence dans le carbone matriciel : une orientation préférentielle statistique du carbone aux interfaces fibre/matrice rend compte des contraintes d'origine thermo-mécaniques fortes développées lors de la pyrolyse de ces matériaux.

Enfin, les conséquences de l'évolution de ces composites à matrice phénolique en fonction de la liaison fibre/matrice ont été évaluées sur des composites consolidés par voie liquide puis infiltrés SiC par voie gazeuse. Le rôle de la liaison fibre/matrice et des interfaces dans ces matériaux C/C-SiC se manifeste à deux niveaux. Au cours de l'élaboration, la liaison fibre/matrice influence d'abord la répartition de la porosité à l'état consolidé C/C, suivant les tendances énoncées par le modèle décrit préalablement lors de l'étude des composites C/C. Ceci entraîne des infiltrations SiC et une répartition des constituants différentes. Ensuite, la liaison interfaciale fibre/matrice dans le composite final à matrice mixte C/C-SiC a également des conséquences sur le comportement mécanique de ces matériaux.

Ces travaux réalisés au cours de cette thèse ont donc permis d'identifier les paramètres de la fibre déterminants dans l'établissement des interactions fibre/matrice pour les systèmes étudiés, de mesurer les contraintes de cisaillement interfacial et de décrire le rôle des interfaces lors de la pyrolyse de composites fibre de carbone/résine phénolique, à la fois sur l'évolution matricielle et sur les propriétés mécaniques de ces matériaux. Dès lors, il est possible d'envisager à terme de maîtriser l'établissement et la répartition de la porosité intra- et inter-fil lors de l'élaboration de composites consolidés, et de mieux comprendre les phénomènes intervenant lors de l'utilisation des matériaux ablatifs.

Les travaux et les résultats développés au cours de cette étude vont servir de base à trois nouveaux thèmes de recherche : (i) la modélisation de l'influence de la répartition de la porosité sur la progression d'un front de pyrolyse lors de l'utilisation de matériaux ablatifs, (ii) la maîtrise de la porosité lors de la consolidation de matériaux C/C-SiC à propriétés améliorées et (iii) la modélisation du comportement thermo-mécanique de matériaux composites avec prise en compte de la force des liaisons interfaciales, de la rugosité et des propriétés en température des fibres.

Ces travaux associés aux mesures récentes de propriétés des fibres à haute température rendent la modélisation thermo-mécanique de ces systèmes envisageable.

Annexe

Annexe 1	ii
Annexe 1A – Analyse thermo-mécanique (TMA).....	iii
Annexe 1B - Méthode expérimentale des analyses de microtraction	v
Annexe 1C - Méthode de mesure de la rugosité de fibres de carbone par Microscopie à Force Atomique (AFM).....	viii
Annexe 1D – Courbes et traitement des mesures en Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)	xi
Annexe 1E – Procédure expérimentale – test de fragmentation bi-matrice à détection acoustique.	xiii
Annexe 1F – Courbes de traitement des résultats de tests de fragmentation.	xvii
Annexe 1G – Courbes de minitractions et faciès de rupture	xviii
Annexe 2	xxiv
Annexe 2A - Méthodes expérimentales.....	xxv
Annexe 2B – Courbes de traitements thermique des composites 2D renforcés par des fibres de carbone ex-cellulose.....	xxix
Annexe 2C – Courbes d’analyse thermo-gravimétrique des composites 2D renforcés par des fibres de carbone ex-cellulose.	xxx
Annexe 2D – Microscopie des composites 2D renforcés par des fibres de carbone ex-cellulose.....	xxxii
Annexe 2E –Contraintes en cisaillement interlaminaire mesurées par le test de compression double entaille.....	xxxiii
Annexe 2F – Evolution des densités et de la porosité ouverte des composites 2D renforcés par des fibres de carbone ex-cellulose.....	xxxiv
Annexe 3	xxxv
Annexe 3A– Courbes de porosimétrie à intrusion de mercure.....	xxxvi
Annexe 3B-Courbes de traction monotone et cyclée des matériaux C/C-SiC.....	xxxix
Annexe 3C- Méthodes de calcul et résultats des compositions des matériaux.....	xliii
Annexe 3D- Micrographies des matériaux élaborés, consolidés et infiltrés	xlvi

Annexe 1

Annexe 1A – Analyse thermo-mécanique (TMA)

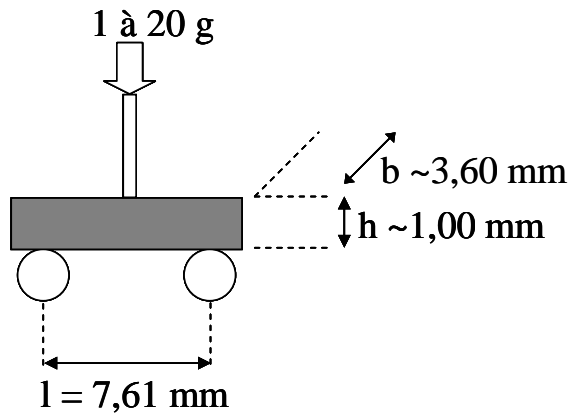


Figure I : Schéma du montage de flexion 3 points appuis rapprochés mis en œuvre dans le four du TMA

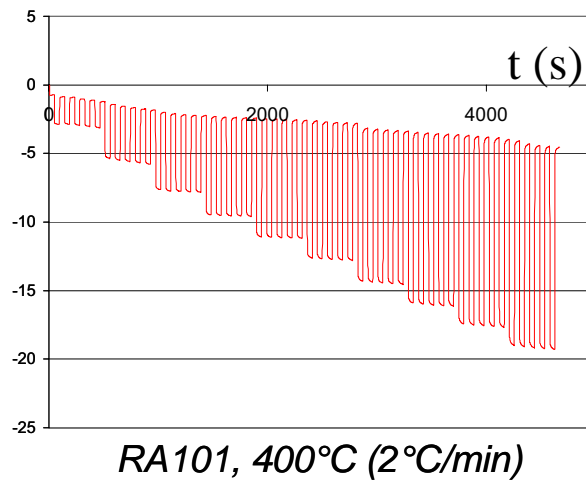


Figure II : Flèche (μm) en fonction du temps (s). Exemple de série d'échelons de charge appliqués au matériau

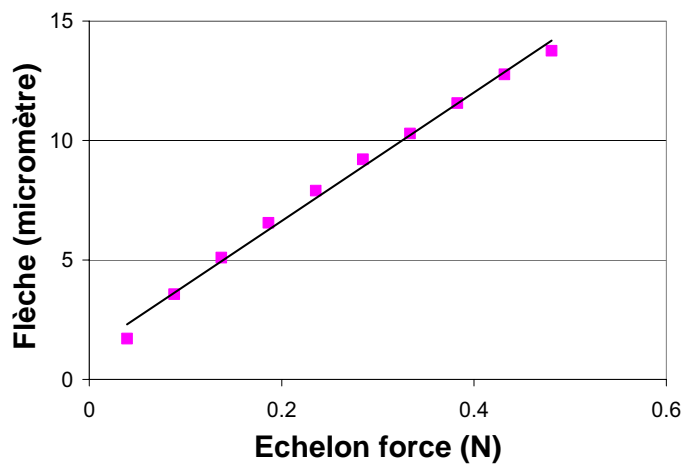


Figure III : Courbe obtenue par traitement des résultats de la figure précédente (pente $\Delta F/\Delta y$).

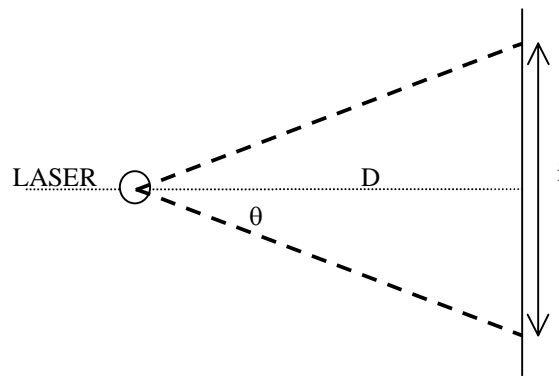
La formule suivante permet de remonter au module du matériau.

$$E = \frac{\Delta F}{\Delta y} \left(\frac{l^3}{4bh^3} \right)$$

Annexe 1B - Méthode expérimentale des analyses de microtraction

Détermination du diamètre des fibres par diffraction LASER

On projette la figure de diffraction (projeté sur un écran à une distance $D=1\text{m}$) par la fibre de diamètre d de l'onde émise par le LASER ($\lambda=632.8\text{ nm}$). On mesure la distance i entre les deux premiers minima d'intensité de la figure des franges d'interférence.



Les conditions d'extinction appliquées au premier ordre suivant la formule de Fraunhofer donne : $d \cdot \sin(\theta) = \lambda$

$$\text{Or } \sin(\theta) = \frac{i/2}{\sqrt{(i/2)^2 + D^2}} \text{ donc } d = \frac{2\lambda\sqrt{(i/2)^2 + D^2}}{i} \approx \frac{2\lambda D}{i} \text{ si } D \gg i$$

Pour des fibres de faible diamètre (ce qui est le cas ici), on applique la correction de

Gagnaire pour approcher la valeur réelle du diamètre : $d_{\text{corrigé}}(\mu\text{m}) = \frac{d_{\text{mesuré}}(\mu\text{m}) - 0.22}{1.0365}$

Pour cette étude, 3 mesures seront effectuées sur chaque monofilament et la valeur moyenne calculée.

Préparation des échantillons

Des monofilaments sont extraits des fibres et collés sur des cadres de dimensions intérieurs $10 \times 10\text{mm}$ avec un point de Loctite 496 entre deux surfaces de papier .

Mesure de la complaisance machine

Pour chaque mesure de complaisance, on effectue deux séries de microtractions de longueurs de jauges l_0 différentes (10 et 25mm). On trace ensuite la courbe

représentant la complaisance totale du système en fonction de l_0/d^2 . L'ordonnée à l'origine de cette courbe (complaisance totale à longueur de jauge nulle) donne la contribution de l'appareil à la complaisance totale.

Les valeurs de complaisance mesurées sont de 0.07 mm/N pour les fibres ex-PAN, 0.05 mm/N pour les fibres ex-Brai et ex-Cellulose. Ces valeurs sont très dépendantes des conditions extérieures de mesure.

Procédure expérimentale

Ces propriétés sont déterminées par microtraction sur des monofilaments de longueur de jauge égale à 10mm, à la vitesse constante de 0,10mm/min. Pour chaque type de monofilament, 10 essais valides au minimum sont réalisés, jusqu'à rupture des monofilaments. La complaisance machine est déterminée une fois pour toute pour chaque classe de fibre (ex-PAN, ex-brai ou ex-cellulose) à l'aide de 10 essais sur des échantillons de longueur de jauge 25mm. Les essais sont réalisés en séries, dans des conditions extérieures identiques (T=25°C).

Analyse des résultats

Les courbes de traction sont étudiées : dans le cas de comportement mécanique fragile non linéaire, la valeur du module à déformation nulle est considérée constante jusqu'à la déformation à rupture ϵ_R pour mesurer la contrainte à rupture σ_R . Une dispersion des valeurs de contrainte à rupture σ_R est ainsi obtenue pour les N essais effectués pour chaque type de monofilament. Selon Weibull, la probabilité P_R de trouver dans un volume V contraint à un niveau σ le défaut de taille critique entraînant la rupture correspondant peut être exprimée par la relation

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

avec σ_0 le facteur d'échelle, m le module de Weibull, σ_u

la contrainte seuil, V_0 le volume de référence. Une fois les valeurs des N essais classées par σ_R croissantes, la probabilité de rupture P_r de l'essai i peut être évaluée

par un estimateur :
$$Pr = \frac{i - 0.5}{N}.$$

L'expression de Pr selon Weibull pouvant s'écrire sous la forme

$$\text{Ln}\left(\text{Ln}\left(\frac{1}{1-P_R}\right)\right) = \text{Ln}\left(\frac{V}{V_0}\right) + m.\text{Ln}(\sigma) - m.\text{Ln}(\sigma_0),$$

le module de Weibull m peut être calculé en mesurant la pente de la droite obtenue en tracant la courbe

$$\text{Ln}\left(\text{Ln}\left(\frac{1}{1-P_R(i)}\right)\right) = f(\text{Ln}(\sigma_R(i)))$$

La valeur représentative de σ_R sera prise comme la médiane de la distribution, soit la valeur obtenue pour $P_R=0.5$, et recalculée à partir de l'expression de la droite de Weibull.

Calcul de f

Le facteur de rigidification f est évalué à partir de 6 points relevés sur 3 courbes de microtraction différentes représentant le comportement de monofilaments dont le module à déformation nulle E_0 est proche de la valeur moyenne de ce module sur la série expérimentale du monofilament concerné.

Annexe 1C - Méthode de mesure de la rugosité de fibres de carbone par Microscopie à Force Atomique (AFM).

La rugosité de la surface des monofilaments est évaluée par microscopie à force atomique (AFM). Les variations des interactions interatomiques entre le monofilament étudié et une pointe qui balaye sa surface sont enregistrées et permettent d'obtenir la cartographie de la surface du monofilament avec une résolution de l'ordre de 3 nm en (x,y) et de 1 nm en z.

A des fins de comparaison, tous les échantillons sont étudiés suivant la même procédure. L'interprétation des résultats sera limitée à la zone centrale de l'image obtenue, car si le calcul permet de s'affranchir de l'effet de courbure du filament sur un plus grand domaine, il ne peut prendre en compte les distorsions induites par l'angle d'incidence de la pointe.

Le calcul de la rugosité R_a

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |Z_i - Z_m|$$

(avec Z_i la cote du point i , et Z_m la cote moyenne des Z_i sur la zone étudiée)

est effectué sur une zone de **100nm x 100nm** centrée sur l'axe de la fibre (où la distorsion due à la courbure de la fibre est négligeable) et sur une zone ne présentant pas de défaut de surface particulier (une statistique pour chaque type de fibre sera effectuée).

Le calcul effectué sur une zone de **1 μm x 1 μm** n'est pas précis en raison de la contribution de la courbure et de la distorsion du profil de surface due à l'incidence non normale de la pointe. Cependant, toutes les mesures étant effectuées dans des conditions identiques sur des fibres de diamètres proches, ces valeurs peuvent être utilisées pour comparer les inégalités de surface à cette échelle.

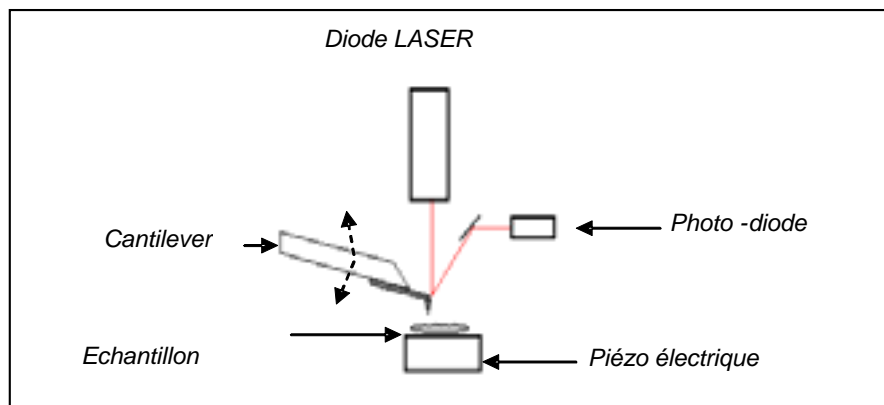


Figure IV- Schéma de principe de la microscopie à force atomique (AFM°)

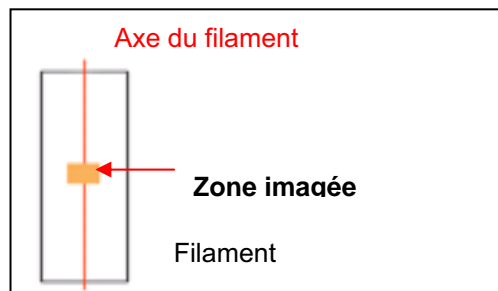


Figure V- Localisation standardisée de la zone imagée pour les mesures AFM

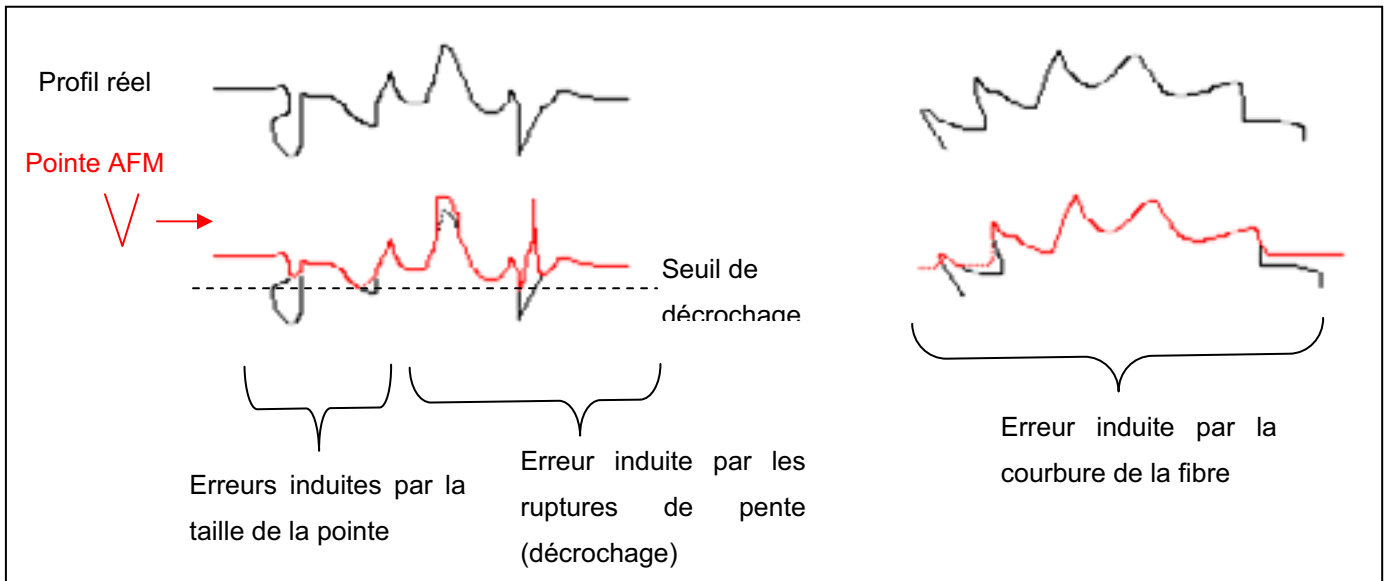


Figure VI- Erreurs notables sur la mesure AFM (l'erreur due aux déformations de la pointe est sans conséquence à l'échelle d'étude appliquée)

Annexe 1D – Courbes et traitement des mesures en Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)

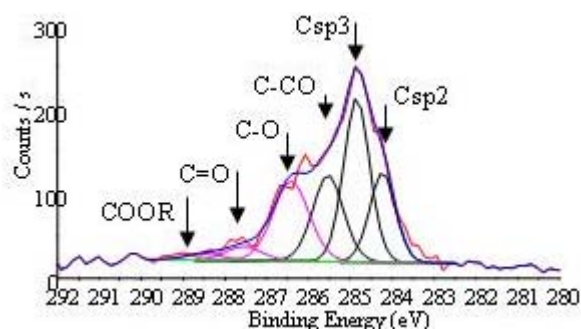


Figure VII : PANEX 33 SFS – Répartition des fonctions du carbone C1s.

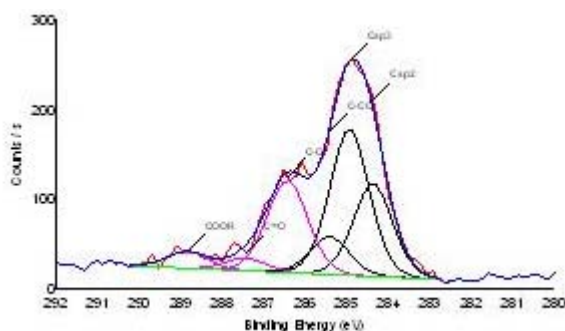


Figure VIII : PANEX 33 AFS – Répartition des fonctions du carbone C1s.

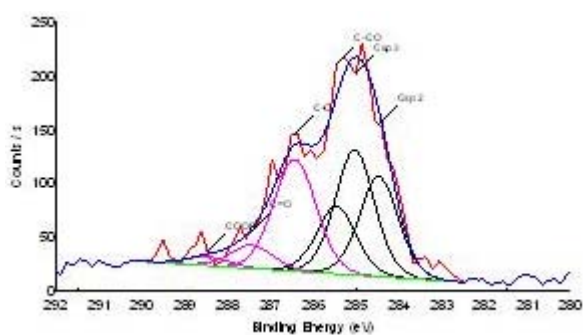


Figure IX : T300 – Répartition des fonctions du carbone C1s.

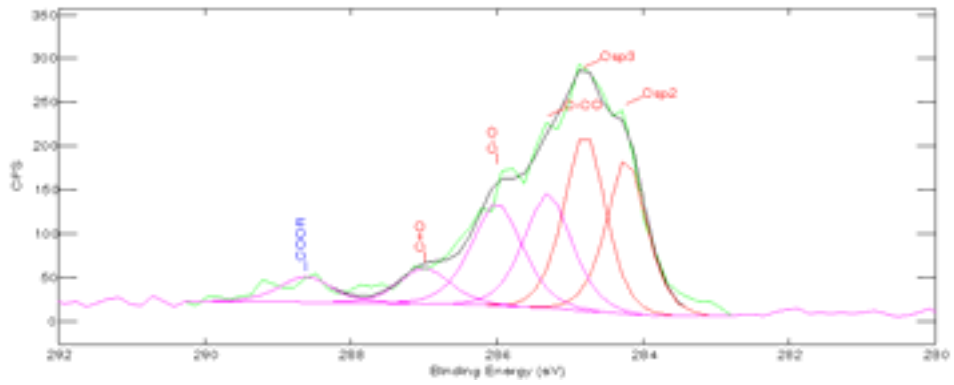


Figure X : PANEX 33 AFS désensimée– Répartition des fonctions du carbone.

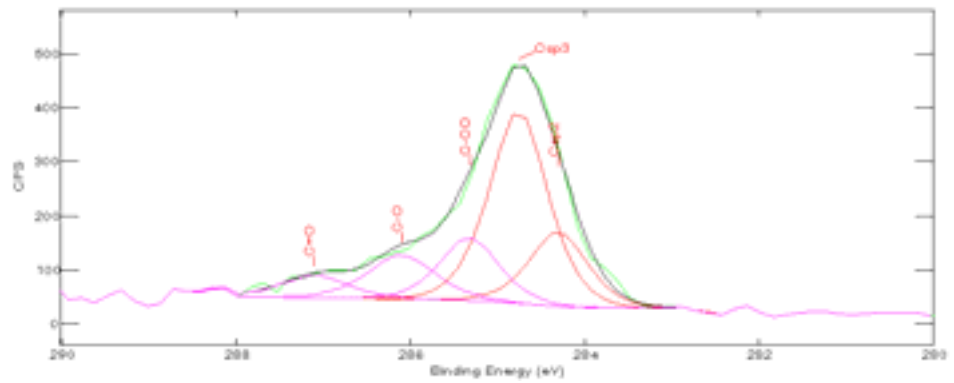


Figure XI : PANEX 33 SFS désensimée – Répartition des fonctions du carbone.

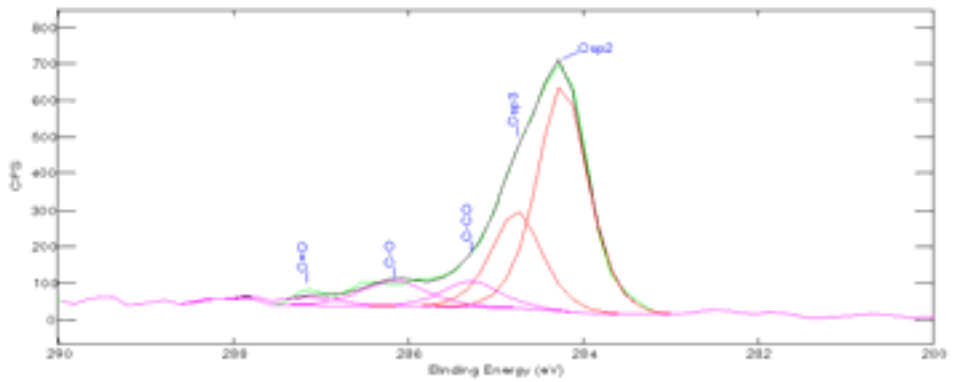


Figure XII : PANEX 33 AFS traitée thermiquement – Répartition des fonctions du carbone.

Annexe 1E – Procédure expérimentale – test de fragmentation bi-matrice à détection acoustique.

Elaboration des éprouvettes.

Tout au long de la procédure, les fibres ne sont manipulées que par les extrémités. Les fibres de carbone tendues sur un cadre souple sont enrobées par un film de résine phénolique polymérisé à 170°C. L'épaisseur de cet enrobage est mesurée par microscopie optique et microscopie électronique à balayage. Il est en moyenne de 1,5 μm . La morphologie de surface de l'enrobage est continue et relativement uniforme (les inégalités d'épaisseur du film n'influent pas sur l'expérience) et ne montre pas de fissuration. La fibre enrobée est ensuite positionnée dans un moule en silicone et l'éprouvette définitive ^(i,ii) en résine époxy est coulée puis polymérisée à 35°C pendant 24 heures (cf. Figure XIII).

Fragmentation à détection acoustiqueⁱⁱⁱ

L'éprouvette est placée entre les mors d'une machine de traction (INSTRON 4505) ; Les capteurs (Physical Acoustics Corp. PICO) reliés à une chaîne de détection acoustique (Mistras 2001) sont placés directement sur l'éprouvette. Les paramètres de détection sont identiques pour les deux capteurs. L'étalonnage par stimuli (Hsu-Nielsen) au niveau de repères sur l'éprouvette permet de s'affranchir des incertitudes de positionnement des capteurs et de l'erreur sur la vitesse de propagation de l'onde dans le matériau. L'éprouvette est soumise à une vitesse de traction de 0,05 mm/min.

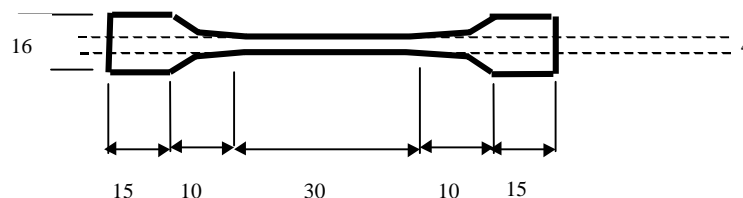


Figure XIII: Dimensions (mm) de l'éprouvette époxy contenant la fibre de carbone ($\varnothing 7\mu\text{m}$) enrobée par la résine phénolique ($\varnothing_{\text{total}} 10\mu\text{m}$)

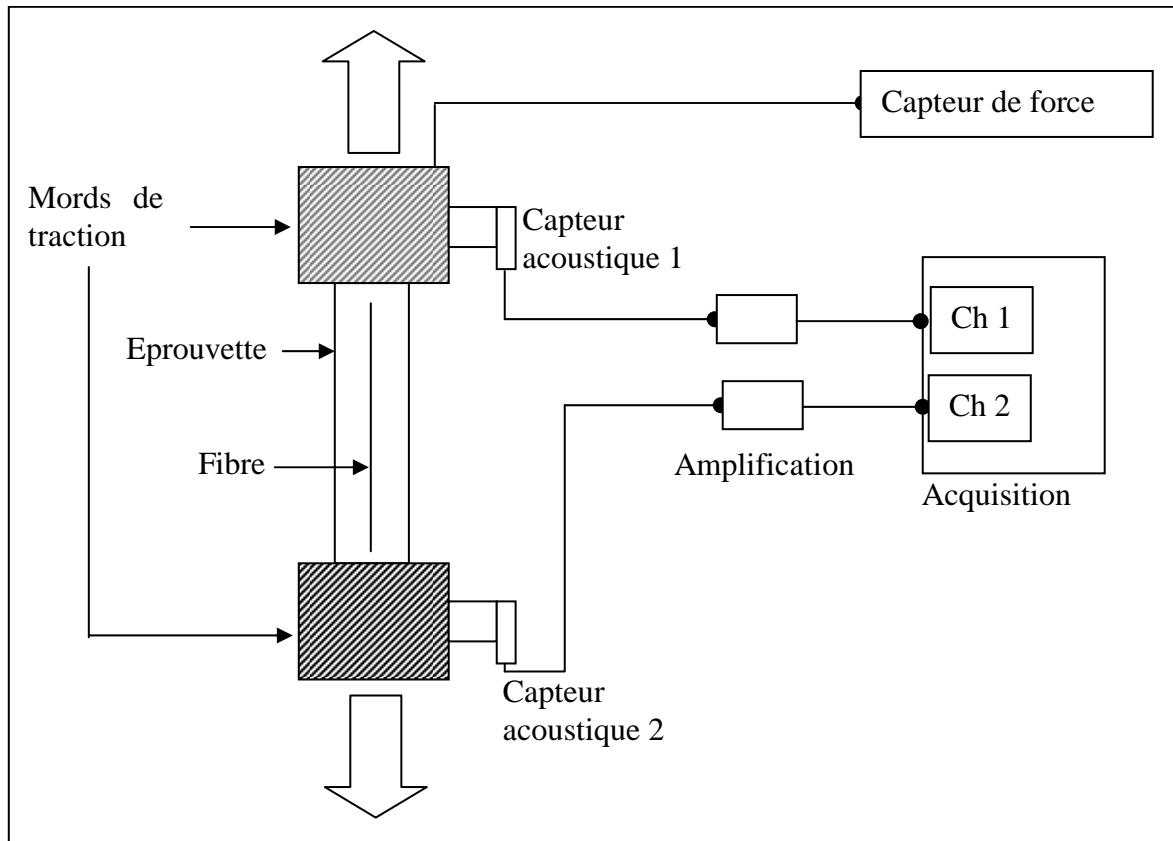


Figure XIV- Schéma de principe de l'expérience de fragmentation à détection acoustique.

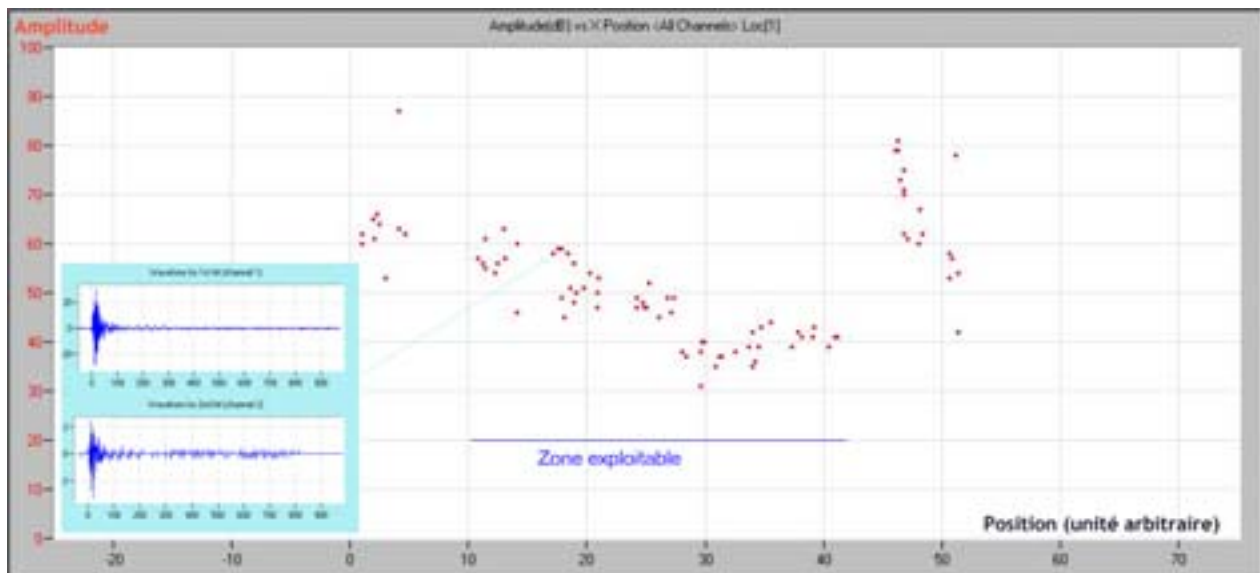


Figure XV: Exemple de résultat de localisation des ruptures lors du test de fragmentation bi-matrice sur le système T300/phénolique/époxy et formes d'ondes associées à un événement.

Traitement des données

L'ensemble des signaux détectés au cours de l'expérience est vérifié *a posteriori* (forme d'onde) pour confirmer que chacun des évènements correspond à la corrélation de deux ondes identiques et qu'il est attribuable à une rupture de fibre (cf. Figure XV). L'état de saturation est également vérifié sur la courbe contrainte/déformation couplée à l'activité acoustique lors de la traction.

A partir de la localisation de chaque rupture, la répartition des longueurs de fragments –limitée à la zone de l'éprouvette exploitable- peut être calculée (Figure XVI).

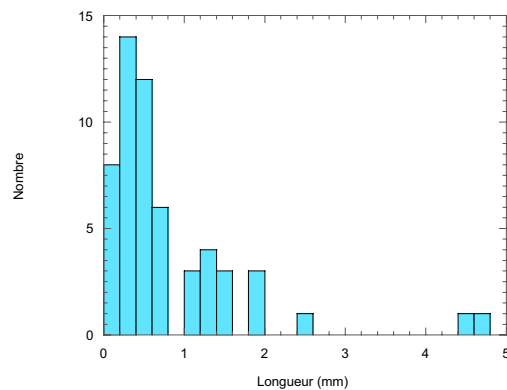


Figure XVI : exemple de répartition des longueurs des fragments d'une expérience de fragmentation appliquée à une éprouvette bi-matrice Panex 33 AFS / résine phénolique /résine époxy.

Validation du système de détection acoustique.

Une éprouvette est soumise à une fragmentation partielle (27 ruptures de fibres détectées par émission acoustique). Cette éprouvette est polie avec précaution de façon à ce que la section affleure la fibre. Il est alors possible d'observer en transmission les ruptures de fibre (Figure XVII).

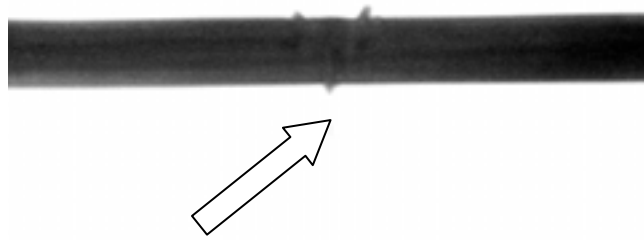


Figure XVII : Rupture de fibre ($\varnothing 7,0\mu\text{m}$) observée en microscopie optique en transmission sur une section polie d'éprouvette.

Le nombre et la position des 27 ruptures observées en microscopie correspondent aux positions des données détectées par émission acoustique, avec une précision de 0,2 mm.

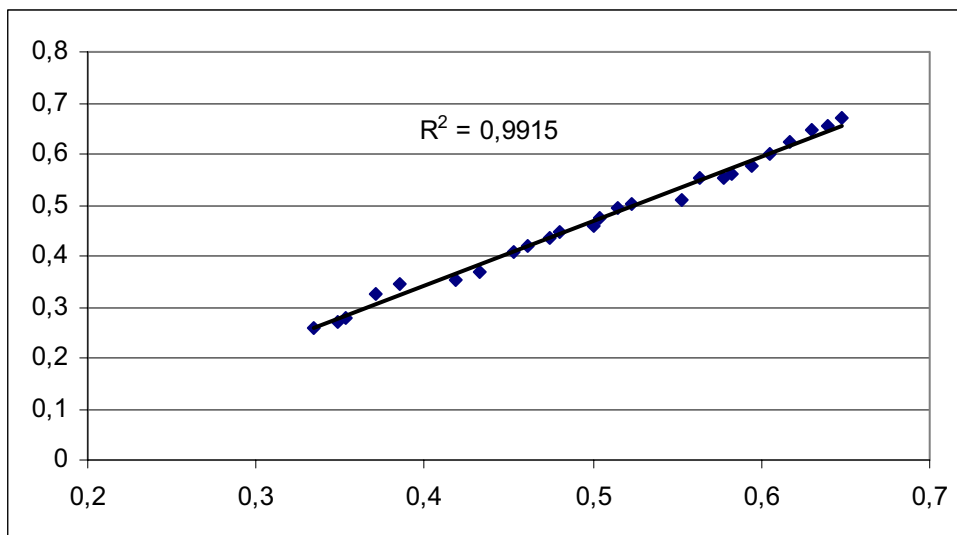


Figure XVIII : Position relatives sur l'éprouvette des ruptures détectées par émission acoustique (x) et par microscopie optique en transmission (y). La pente de la courbe est différente de 1 car les positions en AE sont calculées avec une vitesse de propagation d'onde arbitraire.

Annexe 1F – Courbes de traitement des résultats de tests de fragmentation.

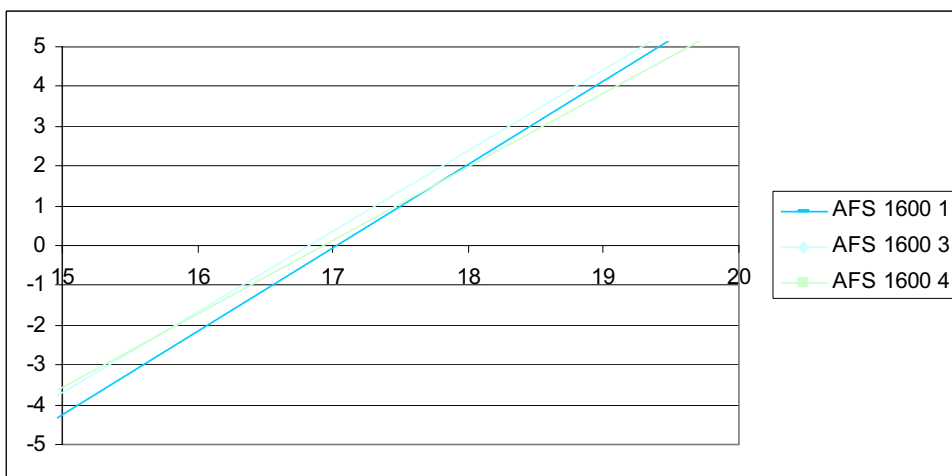
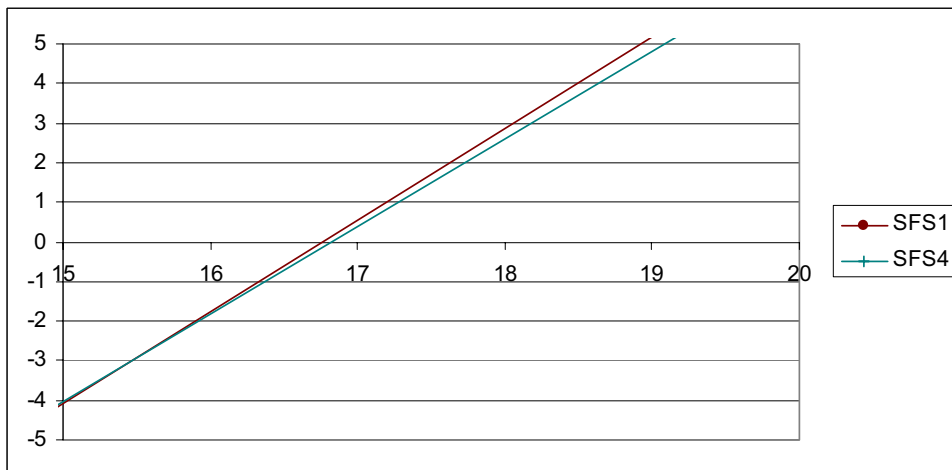
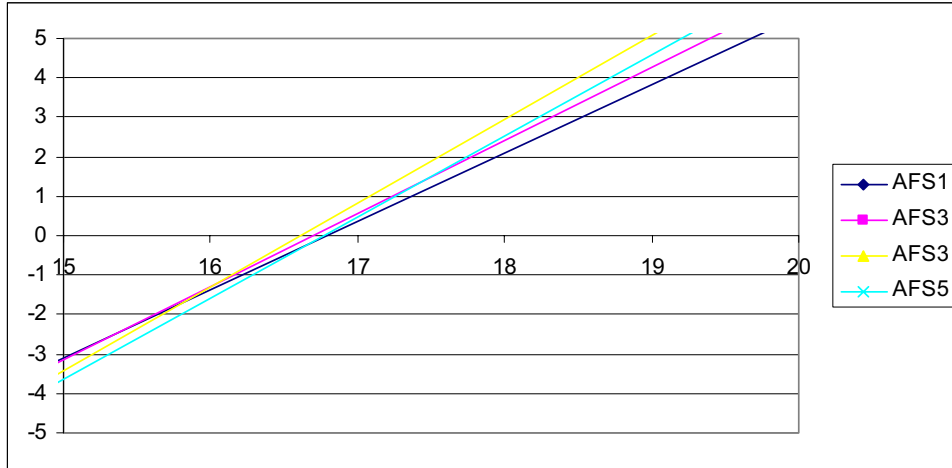


Figure XIX : Courbes de traitement des fibres P33. $(\ln(\ln(1/(1-P_i)))=f(\tau_i))$.

Annexe 1G – Courbes de minitractions et faciès de rupture

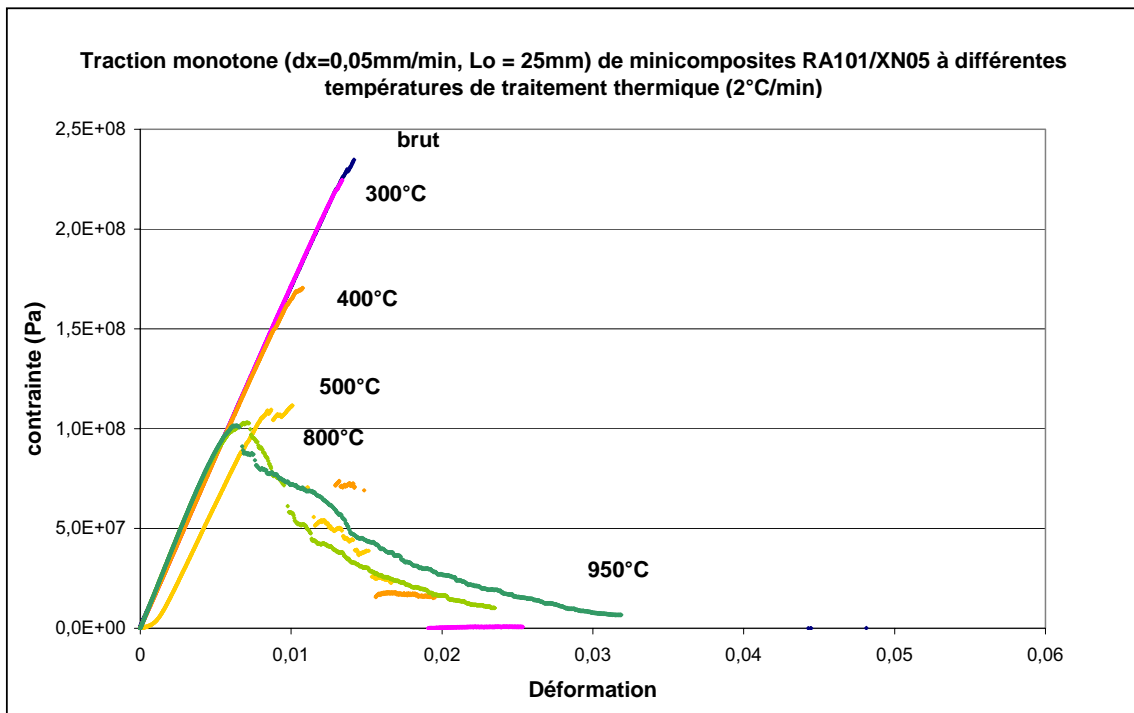


Figure XX- Comportement mécanique des minicomposites XN05/PHENO101 traités en température.

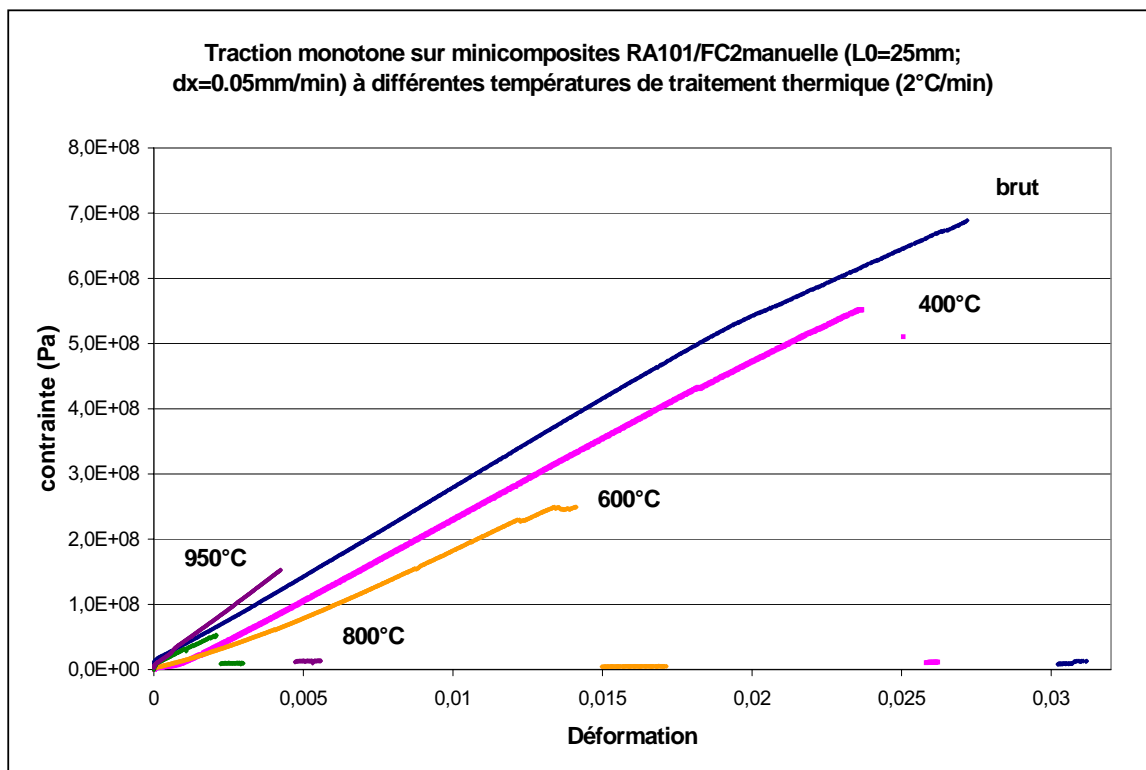


Figure XXI- Comportement mécanique des minicomposites FC2/PHENO101 traités en température.

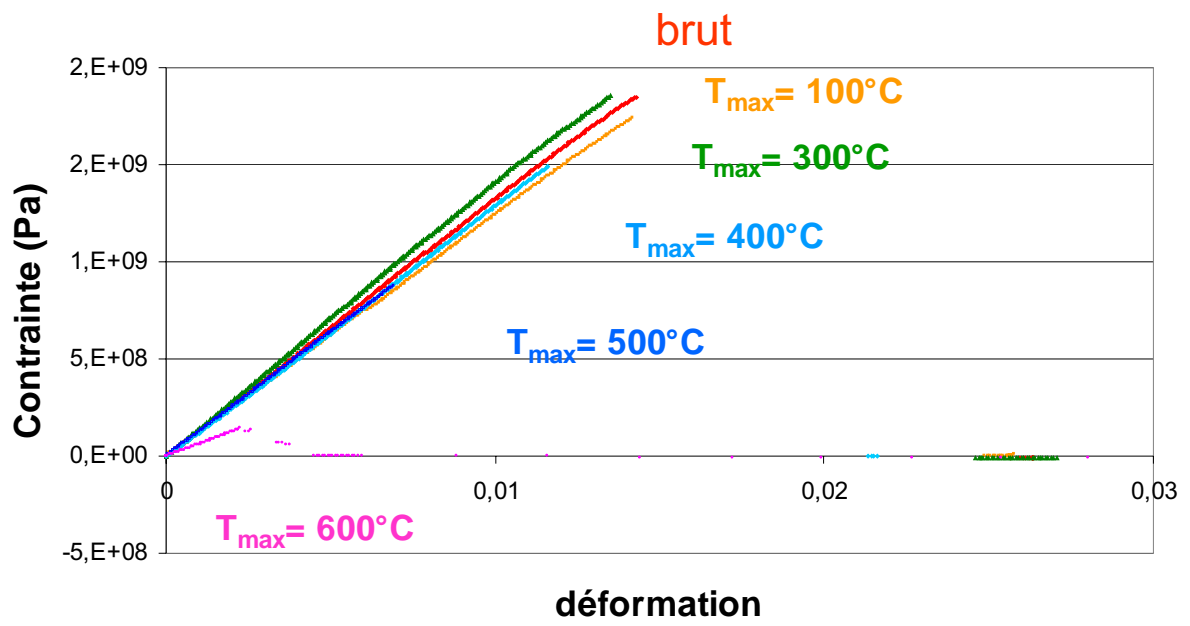
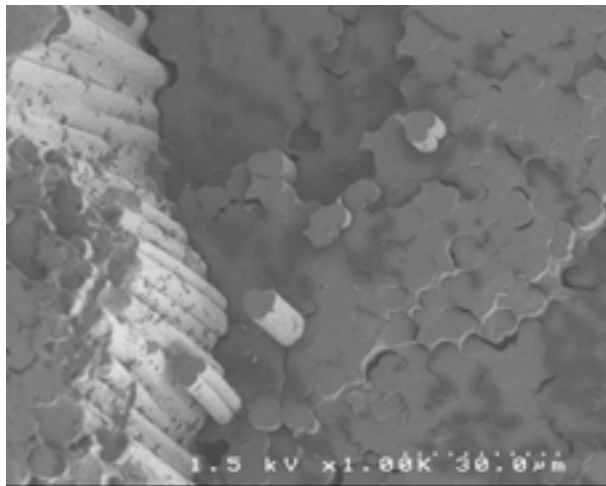
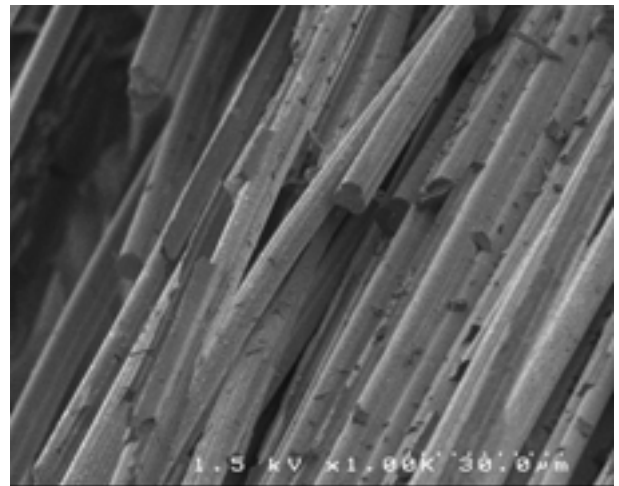


Figure XXII-- Comportement mécanique des minicomposites T300/PHENO101 traités en température.

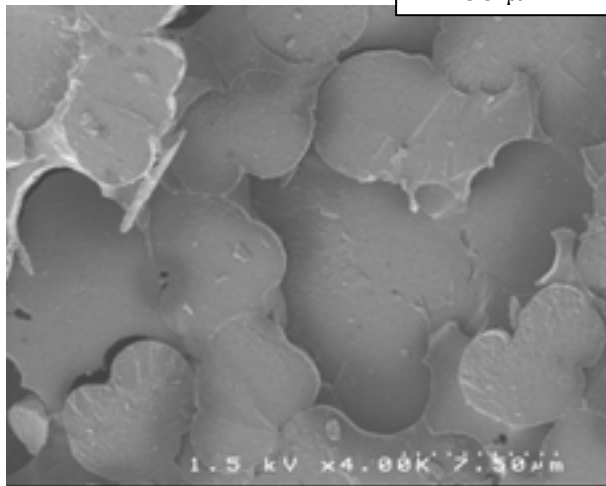


1-a (Brut x1000)

30 μm

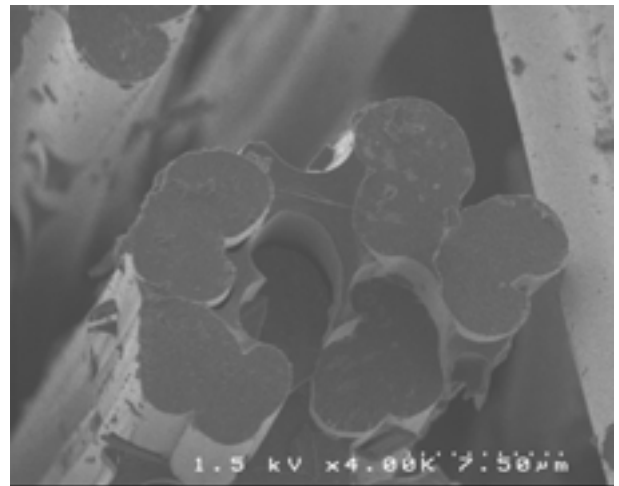


2-a ($T_{\text{max}}= 600^{\circ}\text{C}$ x 1000)

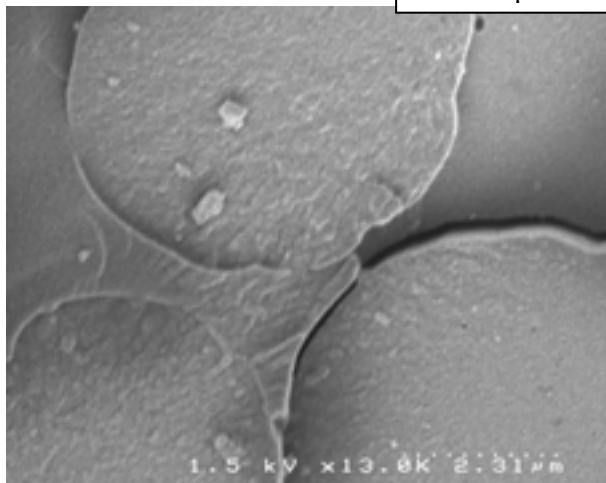


1-b (Brut x4000)

7.5 μm

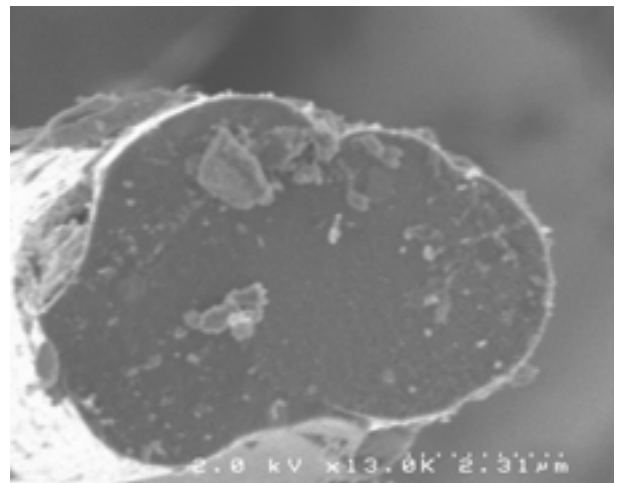


2-b ($T_{\text{max}}= 600^{\circ}\text{C}$ x 4000)



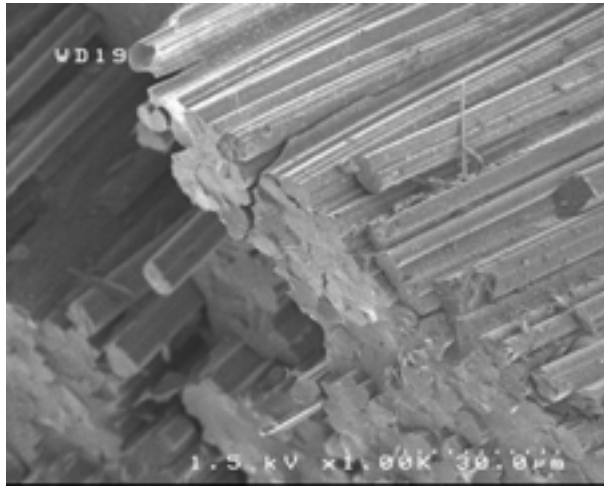
1-c (Brut x13 000)

2.31 μm

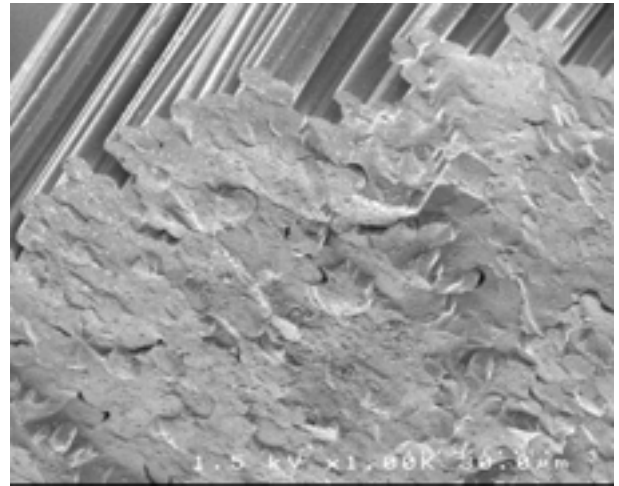


2-c ($T_{\text{max}}= 600^{\circ}\text{C}$ x 13 000)

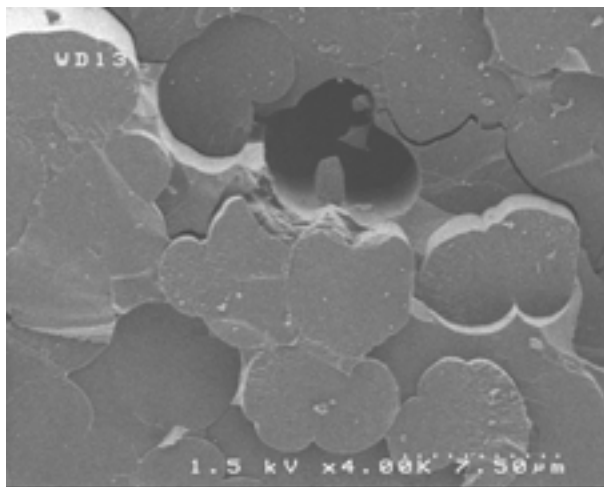
Figure XXIII: fractographies des minicomposites FC2/PHENO101 brut (1-a,b,c) et traités à 2°C/min jusqu'à 600°C (2-a,b,c)



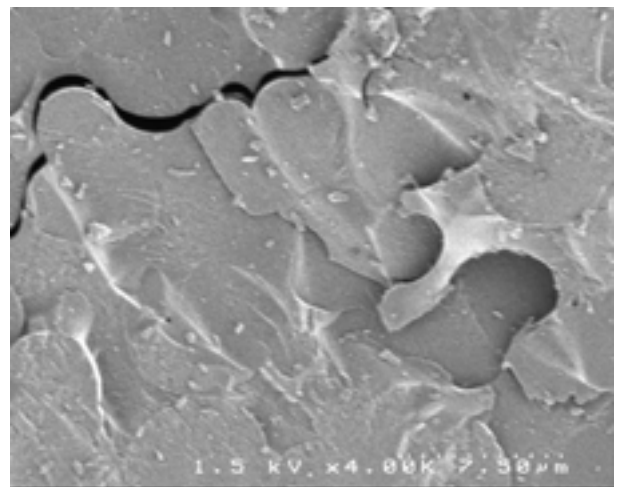
3-a ($T_{\max} = 800^{\circ}\text{C} \times 1000$)



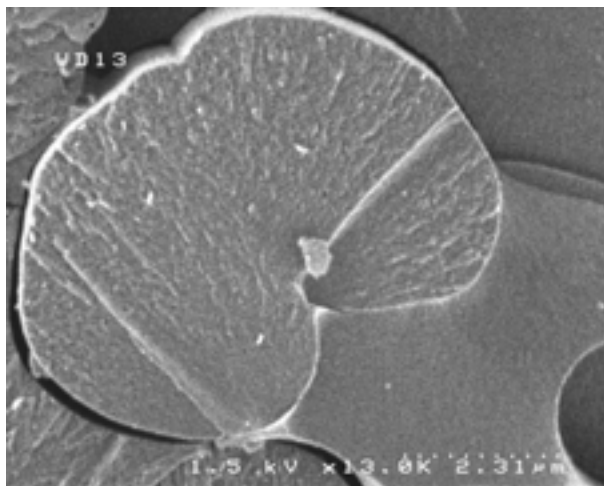
4-a ($T_{\max} = 950^{\circ}\text{C} \times 1000$)



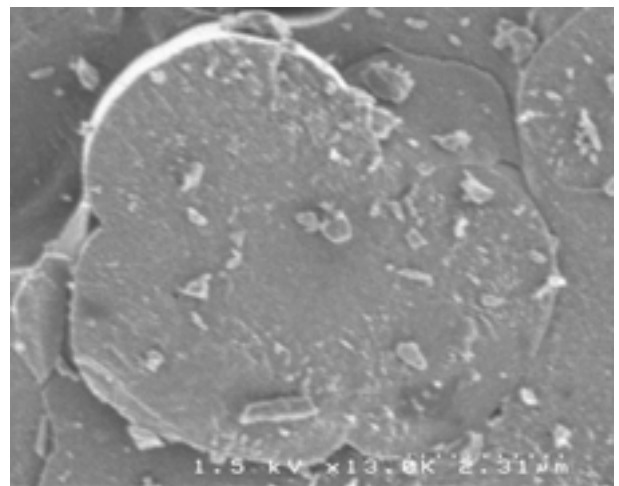
3-b ($T_{\max} = 800^{\circ}\text{C} \times 4000$)



4-b ($T_{\max} = 950^{\circ}\text{C} \times 4000$)

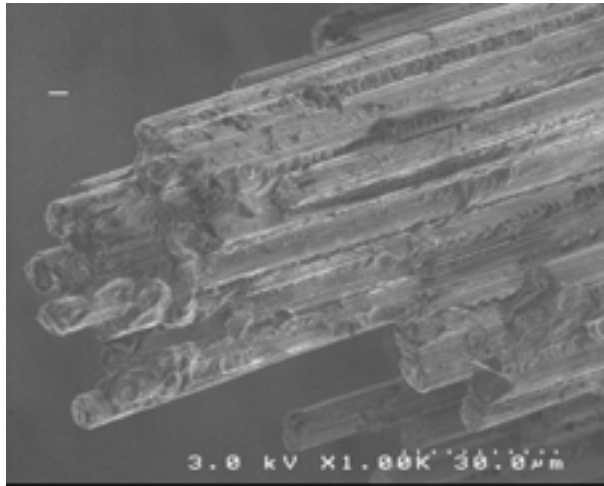


3-c ($T_{\max} = 800^{\circ}\text{C} \times 13\ 000$)



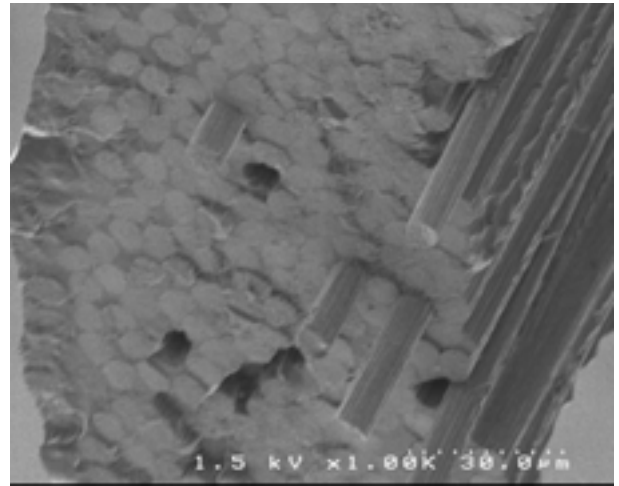
4-c ($T_{\max} = 950^{\circ}\text{C} \times 13\ 000$)

Figure XXIV: fractographies des minicomposites FC2/PHENO101 traités à $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 800°C (3-a,b,c) et 950°C (4-a,b,c)

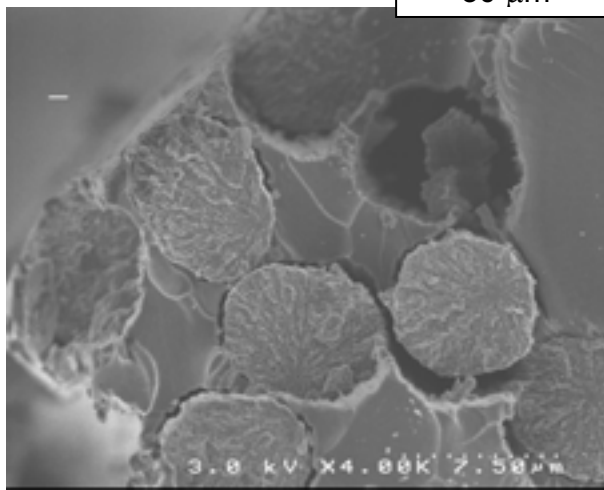


1-a (Brut x1000)

30 µm

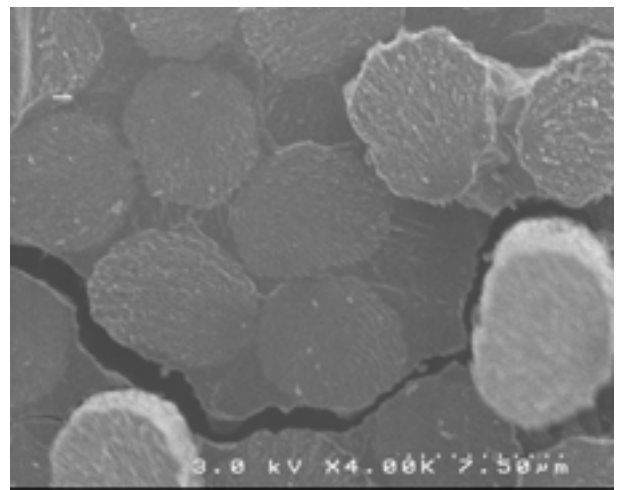


2-a ($T_{\max} = 300^{\circ}\text{C}$ x 1000)

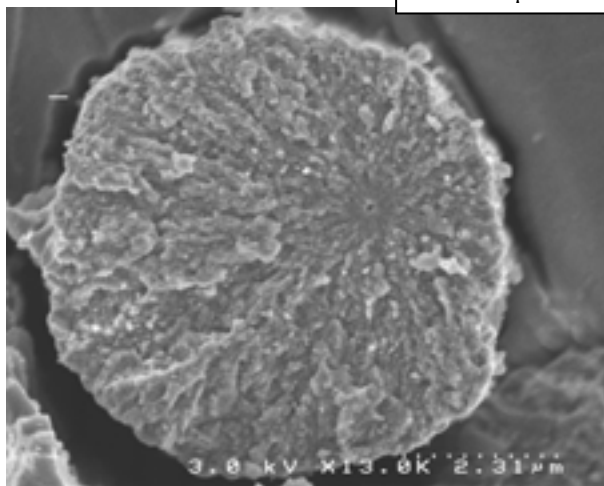


1-b (Brut x4000)

7.5 µm

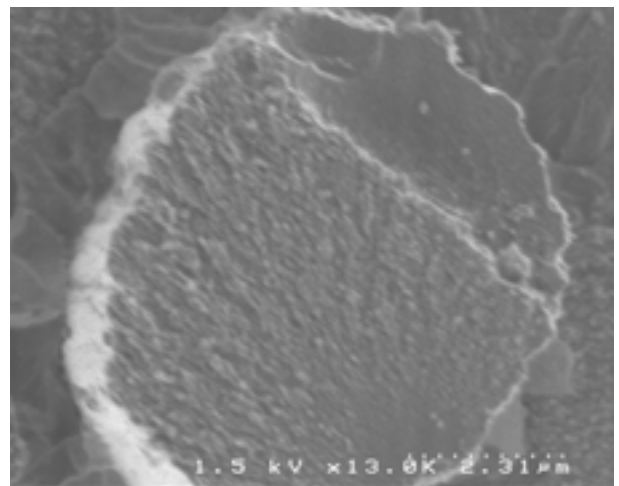


2-b ($T_{\max} = 300^{\circ}\text{C}$ x 4000)



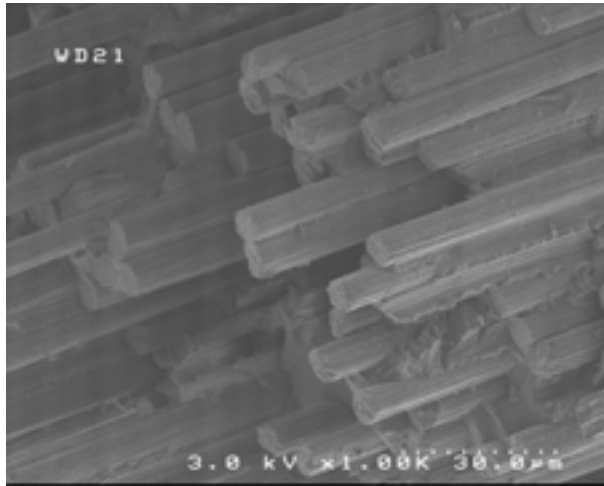
1-c (Brut x13 000)

2.31 µm

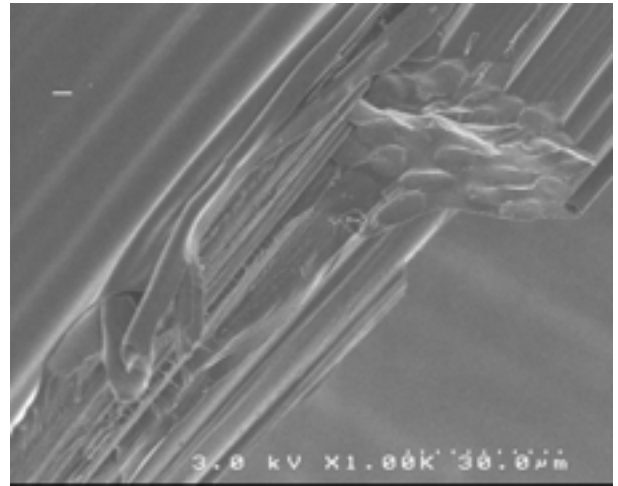


2-c ($T_{\max} = 300^{\circ}\text{C}$ x 13 000)

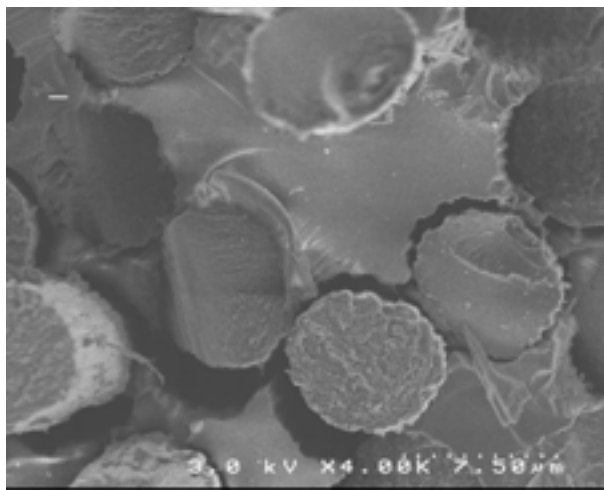
Figure XXV : fractographies des minicomposites T300/PHENO101 brut (1-a,b,c) et traités à 2°C/min jusqu'à 300°C (2-a,b,c)



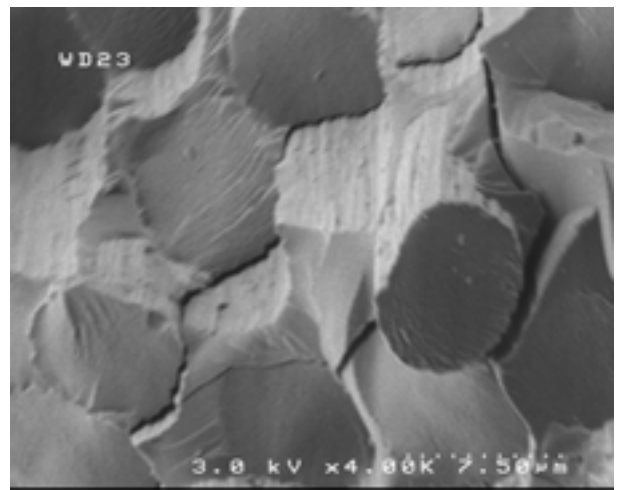
3-a ($T_{\max} = 600^{\circ}\text{C} \times 1000$)



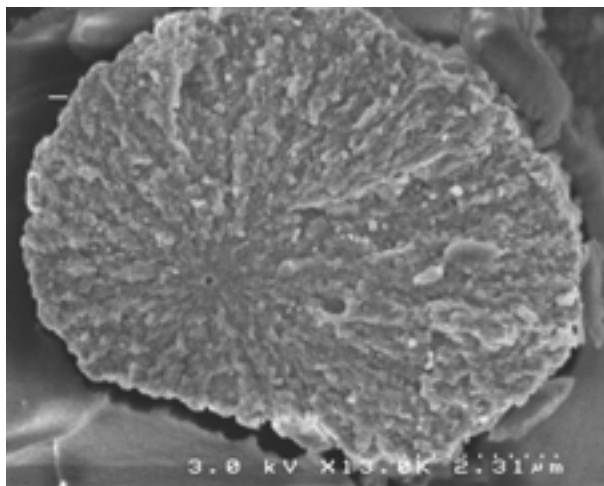
4-a ($T_{\max} = 950^{\circ}\text{C} \times 1000$)



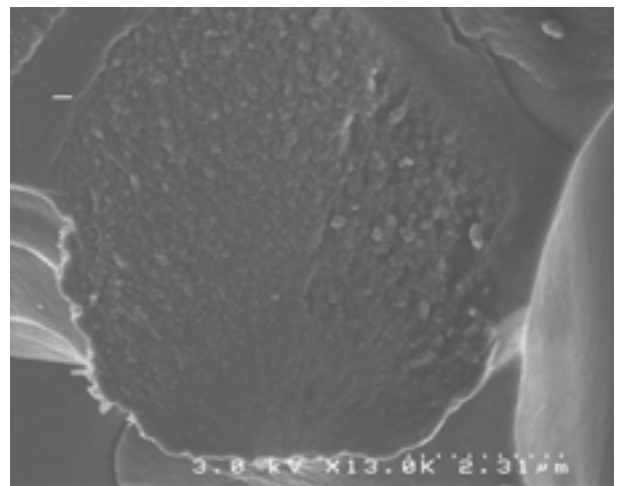
3-b ($T_{\max} = 600^{\circ}\text{C} \times 4000$)



4-b ($T_{\max} = 950^{\circ}\text{C} \times 4000$)



3-c ($T_{\max} = 600^{\circ}\text{C} \times 13\ 000$)



4-c ($T_{\max} = 950^{\circ}\text{C} \times 13\ 000$)

Figure XXVI : fractographies des minicomposites T300/PHENO101 traités à $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 600°C (3-a,b,c) et 950°C (4-a,b,c)

Annexe 2

Annexe 2A - Méthodes expérimentales

Par défaut, l'incertitude sur toutes les valeurs indiquées dans cette thèse est de l'ordre de grandeur du dernier chiffre indiqué pour la valeur.

2A-1 Densimétrie

Les masses volumiques des échantillons sont mesurées en entrée et en sortie de four par pesée (± 0.0005 g) et mesure des cotes (± 0.005 mm) d'une part, pycnométrie à l'hélium (± 0.005 g/cm³) d'autre part (Micromeritics Accupyc 1330) après séchage des échantillons à l'étuve (110°C, 2h).

2A-2 Mesure des surfaces spécifiques

Les analyses de surface spécifiques sont obtenues après dégazage des échantillons 12h sous vide (Micromeritics ASAP 2010). Les échantillons sont constitués de 4 unités de 5 x 5 x 10 mm.

Les analyses sont effectuées par adsorption de N₂ à 77,35 K. Dans le cas de matériaux présentant une porosité et une tortuosité élevée, la température n'est pas suffisante pour permettre une adsorption homogène et l'équilibrage des pressions dans des délais raisonnables. Le CO₂ est dans ce cas utilisé à 273,15 K.

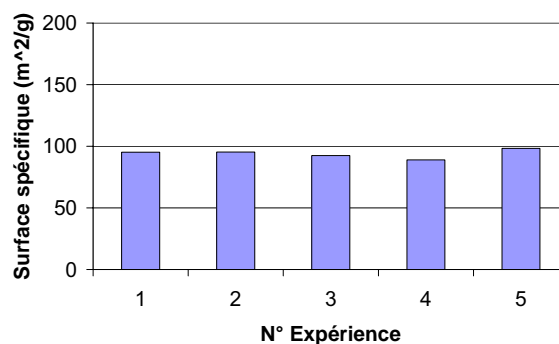


Figure XXVII : Etude de répétabilité de l'analyse BET par adsorption de CO₂ à 273,15K sur un échantillon de composite renforcé par des fibres de carbone ex-cellulose traité à 1000°C

2A-3 Analyse thermo-gravimétrique (ATG)

Les analyses thermo-gravimétriques sont effectuées sous gaz neutre à 100°C/min sur des échantillons de dimensions $\approx 4 \times 4 \times 4$ mm (Setaram Setsys TMA 2400). Les échantillons sont préalablement séchés 2h à 110°C.

2A-4 Microscopie optique

Les analyses par microscopie optique (Nikon) sont effectuées sur des sections polies de composite enrobé dans une résine époxy (utilisation de tissus et dispersions abrasives jusqu'à 0,3 μ m). Pour chaque échantillon (matériau/traitement thermique), trois sections sont découpées suivant les trois plans de l'architecture du renfort au cœur du matériau. Les sections observées sont au minimum de 15 x 15 mm, les sections représentatives analysées de 2 x 2 mm. La sensibilité des analyses d'image est limitée par la résolution de l'imagerie (1,0 μ m pour les images x5, 0.125 μ m pour les images x50).

2A-5 Microscopie électronique à balayage

Les matériaux observés en microscopie électronique à balayage (Hitachi S4500) sont éventuellement métallisés.

2A-6 Microscopie électronique en transmission

Les matériaux observés en TEM (Philips CM30) sont préparés par amincissement ionique. Ce traitement peut produire des décohésions entre les phases en présence.

2A-7 Porosimétrie à intrusion de mercure

Les mesures de porosimétrie sont obtenues (après calibrage de l'appareil et des pénétromètres) sur des échantillons constitués de 2 unités de 5 x 5 x 10 mm. Une correction par soustraction du « blanc » est appliquée (Micromeritics Autopore IV).

La technique de porosimétrie à intrusion de mercure, par application d'une pression de mercure croissante sur l'échantillon étudié, permet de relier un volume d'intrusion de mercure à la pression appliquée correspondante. La pression d'intrusion **P** peut être reliée à un diamètre apparent de pore cylindrique **r** par la relation de Washburn :

$$P = -2\sigma \frac{\cos \theta}{r}$$

avec γ la tension de surface du mercure et θ l'angle de contact matériau/mercure. Cette dernière valeur est dépendante de la composition chimique du matériau, qui varie dans notre cas entre l'état brut et l'état pyrolysé. Cet angle de contact varie de 140° à 155°C (valeur pour les composites carbone/carbone adoptée dans la littérature). La valeur de 155°C , représentative de l'état pyrolysé des matériaux les plus fissurés, est adoptée pour l'étude.

L'équation de Washburn suppose un réseau non connecté de pores cylindriques^{iv}. Ce cas idéal n'est pas représentatif de la réalité des matériaux étudiés ici, présentant un réseau interconnecté de pores et fissures de tailles et formes différentes. Le cas de pores de grande taille connectés par des pores de taille plus réduite conduirait par exemple à attribuer le volume poreux à une unique population de pores de faible diamètre. La reproductibilité de cette technique a par ailleurs été démontrée, et les artefacts produits par la compressibilité des matériaux influencent peu les résultats^v. Appliquée à des matériaux présentant un réseau étendu et interconnecté de fissures tels que les matériaux carbone/phénoliques pyrolysés, cette technique propose des diamètres de pores correspondants à la largeur des fissures mesurées en microscopie électronique^{vi}. Les effets de tortuosité décrits plus haut sont dans ce cas « court-circuité » en raison de la ramification du réseau poreux.

La répétabilité de la technique est avérée à partir de la température de traitement de 600°C sur les trois matériaux étudiés. Les matériaux peu fissurés ou dont la fissuration n'est pas ouverte (traités à 400 ou 500°C) produisent des résultats plus sensibles aux défauts de surface de l'échantillon qu'à la porosité. Les analyses comparées des diamètres apparents de pores fournis par la porosimétrie à intrusion de mercure et des largeurs de fissure observées en microscopie optique et électronique ont confirmé la précision importante de cette technique pour les fissures jusqu'à $100\mu\text{m}$. Les fissures de plus grande taille sont obtenues avec une précision qui ne peut être évaluée en raison de la répartition statistique plus faible de ce type de fissure (une seule fissure de grande taille donne lieu à un volume poreux important).

Cette technique ne prend pas en compte la porosité de diamètre inférieur à $0.01\mu\text{m}$, qui ne sera pas mesurée par cette technique. Le rapport entre les volumes poreux mesurés par porosimétrie à intrusion de mercure et densimétrie à l'hélium sera utilisé pour évaluer le volume poreux de plus faible diamètre.

2A-8 Test de compression double-entaille

Les propriétés mécaniques des composites ont été caractérisées par le test de « compression double-entaille » sur les éprouvettes.

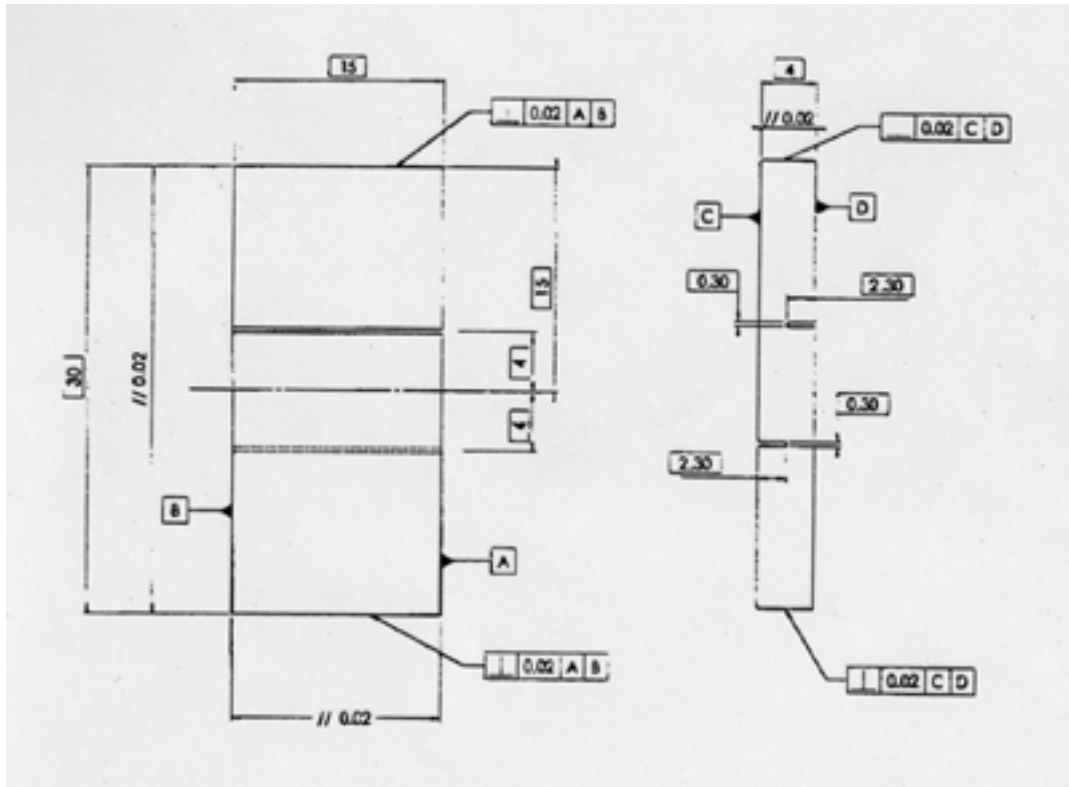


Figure XXVIII : Epreuves de compression double-entaille.

Annexe 2B – Courbes de traitements thermique des composites 2D renforcés par des fibres de carbone ex-cellulose.

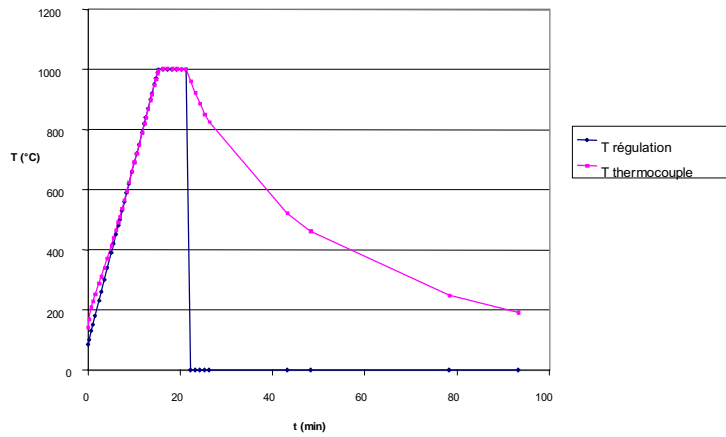


Figure XXIX : traitement thermique à 1000°C (100°C/min)

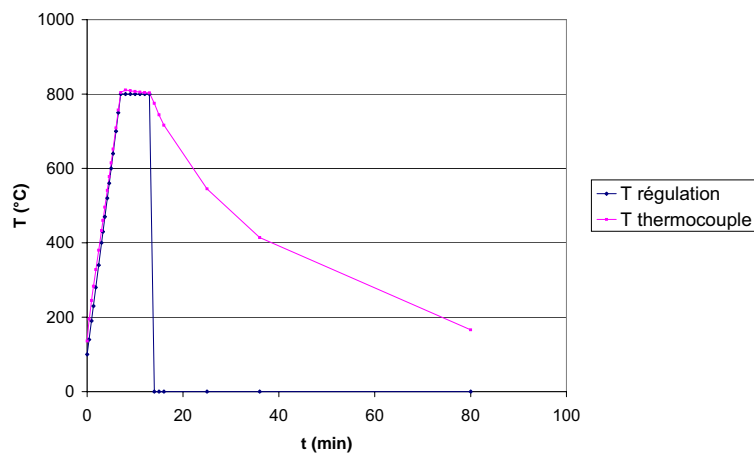


Figure XXX : traitement thermique à 800°C (100°C/min)

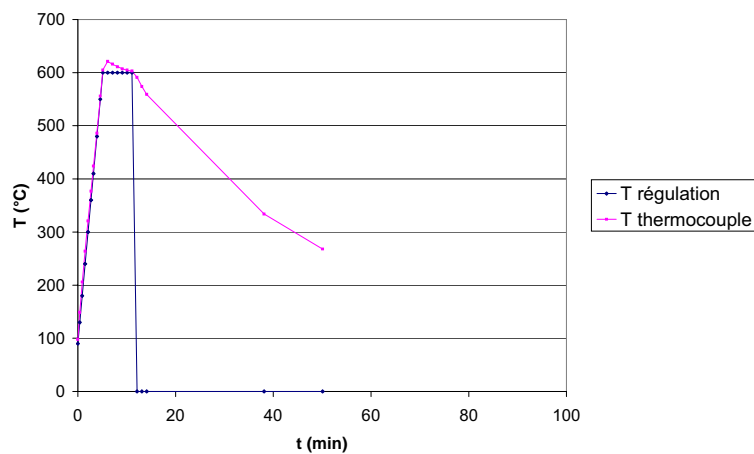


Figure XXXI : traitement thermique à 600°C (100°C/min)

Annexe 2C – Courbes d'analyse thermo-gravimétrique des composites 2D renforcés par des fibres de carbone ex-cellulose.

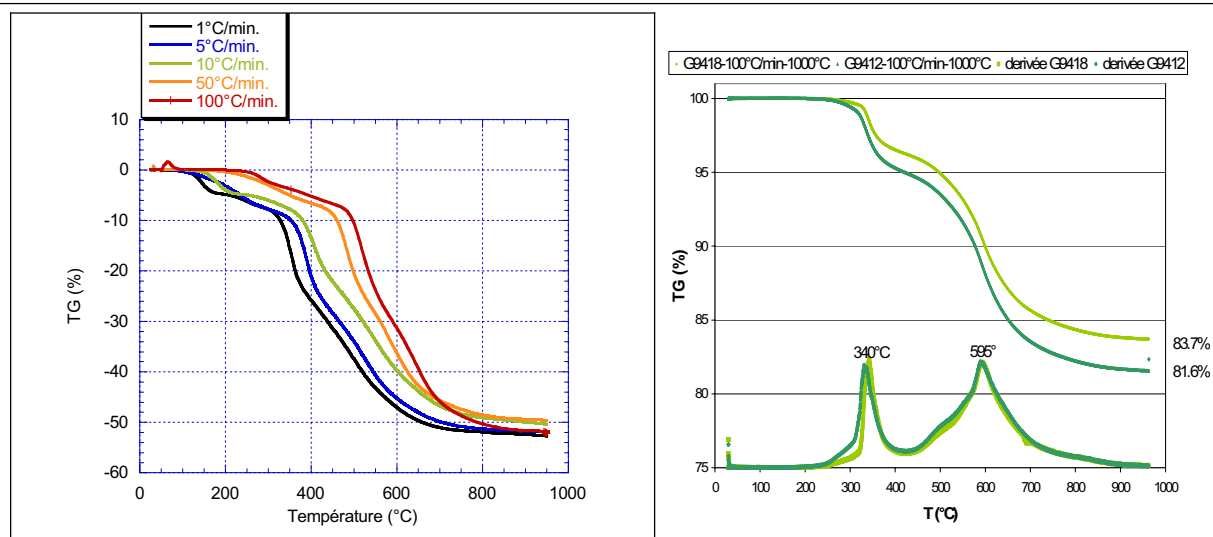


Figure XXXII : Perte de masse de la résine phénolique suivant la vitesse de pyrolyse (Buffard –2001)

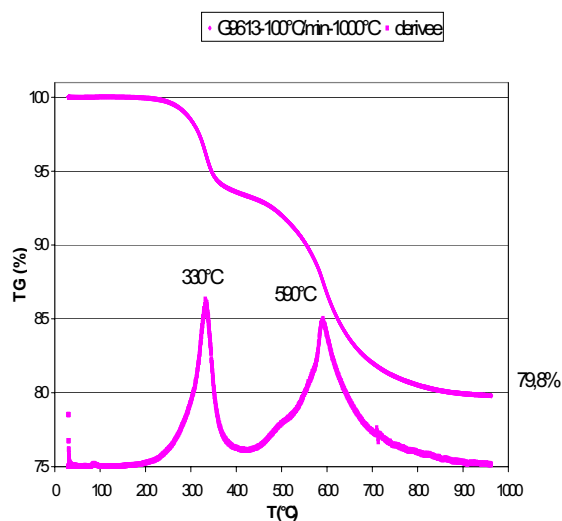


Figure XXXIII : perte de masse du composite C1 /PHENO101 lors d'une montée en température à 100°C/min.

Figure XXXIV : perte de masse du composite C1/PHENO101/Charges lors d'une montée en température à 100°C/min.

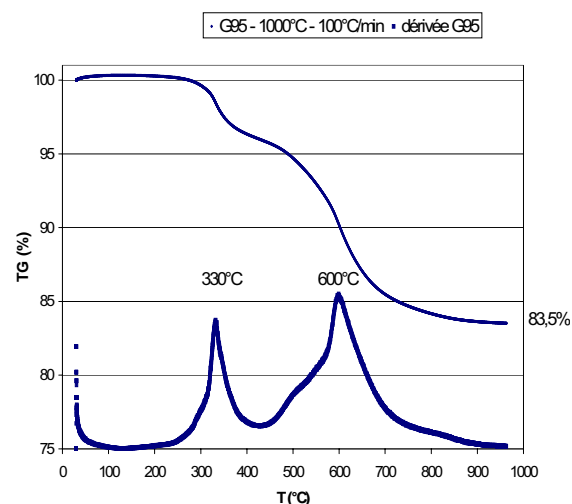


Figure XXXV : perte de masse du composite C1 traité/PHENO101/Charges lors d'une montée en température à 100°C/min.

**Annexe 2D – Microscopie des composites 2D renforcés par
des fibres de carbone ex-cellulose.**

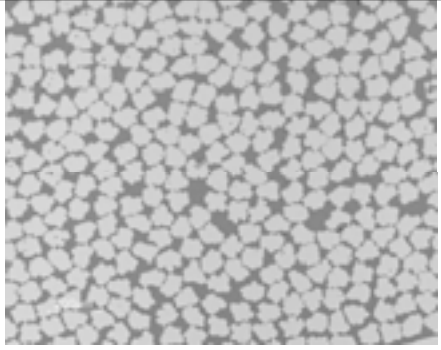
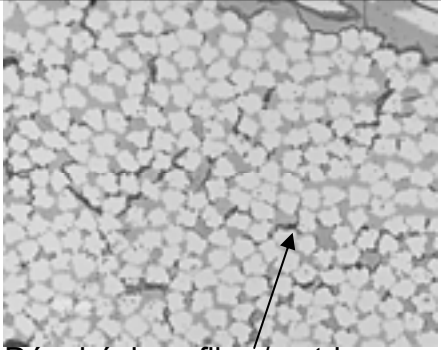
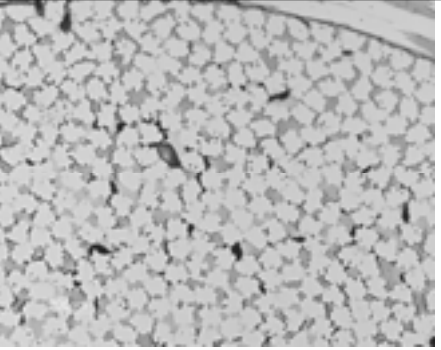
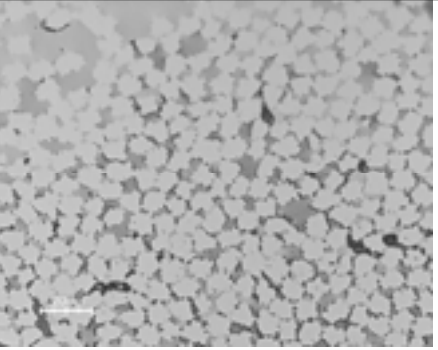
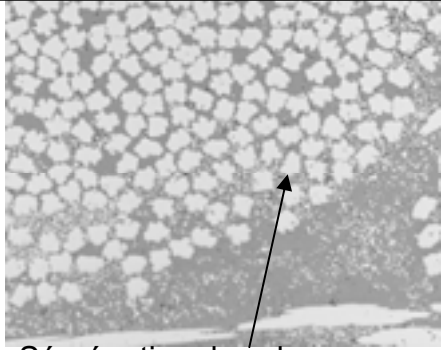
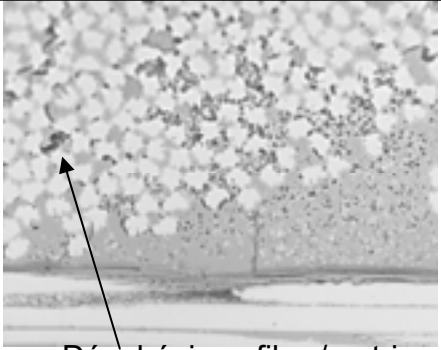
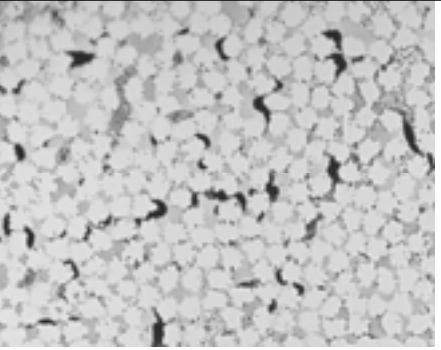
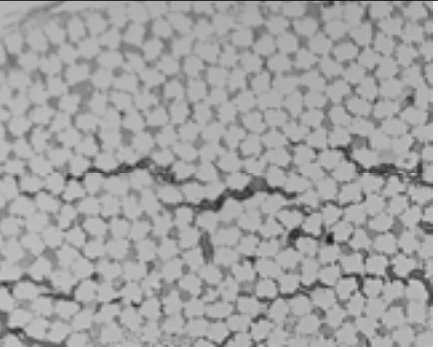
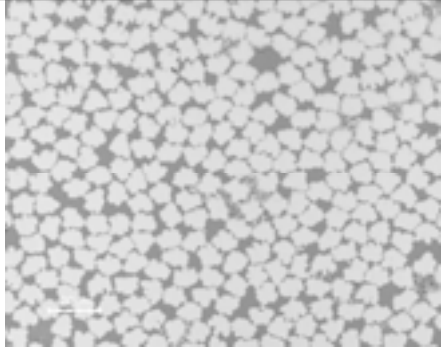
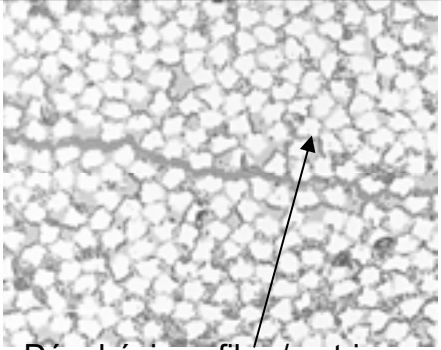
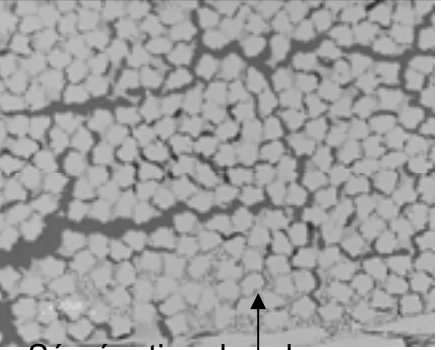
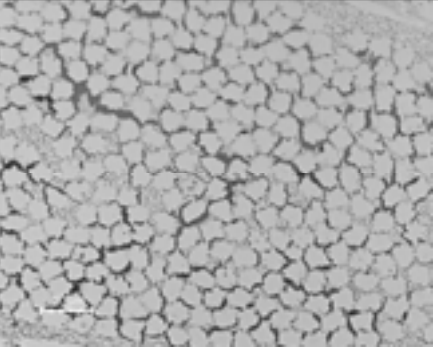
	Matériau brut	THT 600°C , 100°C/min	THT 800°C , 100°C/min	THT 1000°C , 100°C/min
C1/P		 Décohésions fibre/matrice		
C1/Pc	 Ségrégation des charges	 Décohésions fibre/matrice		
C1t/pc		 Décohésions fibre/matrice	 Ségrégation des charges	

Tableau 1 : Evolution de la porosité intra-fil (x50, résolution 0.12µm)

Annexe 2E – Contraintes en cisaillement interlaminaire mesurées par le test de compression double entaille.

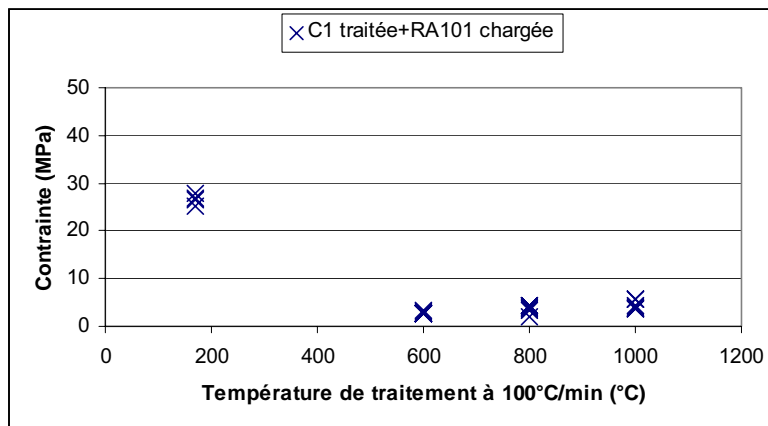
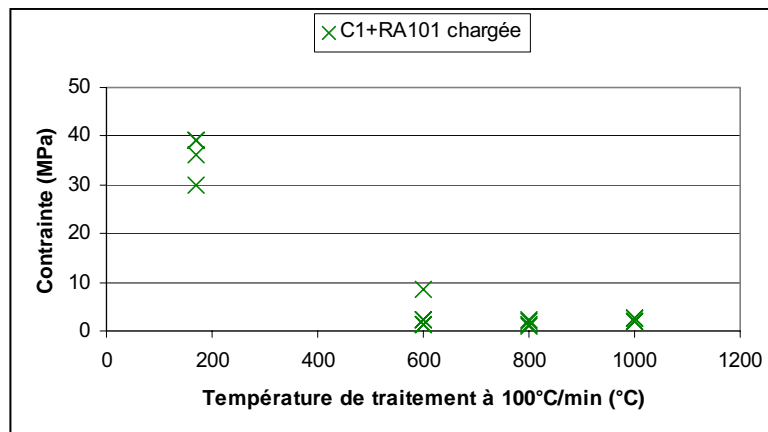
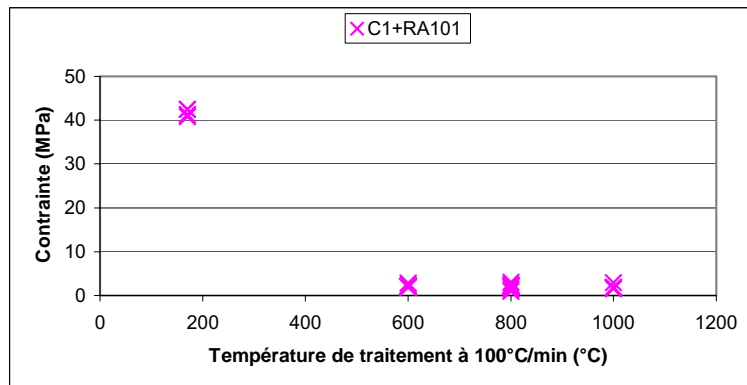


Figure XXXVI : Contraintes de rupture en cisaillement inter-laminaire déterminées par le test de compression double-entaille.

Annexe 2F – Evolution des densités et de la porosité ouverte des composites 2D renforcés par des fibres de carbone ex-cellulose.

La porosité ouverte (accessible à l'hélium) peut être déduite par le calcul :

$$100 \times \left(1 - \frac{\rho_{\text{géométrique}}}{\rho_{\text{Helium}}} \right) = \text{Volume de porosité ouverte (\% du volume apparent)}$$

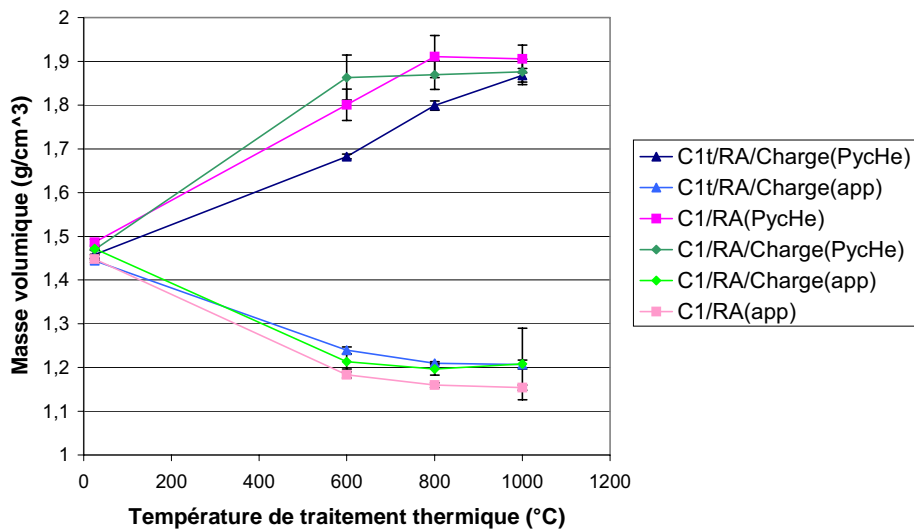


Figure XXXVII : Masses volumiques géométriques et mesurées par pycnométrie à l'hélium des composites traités en température.

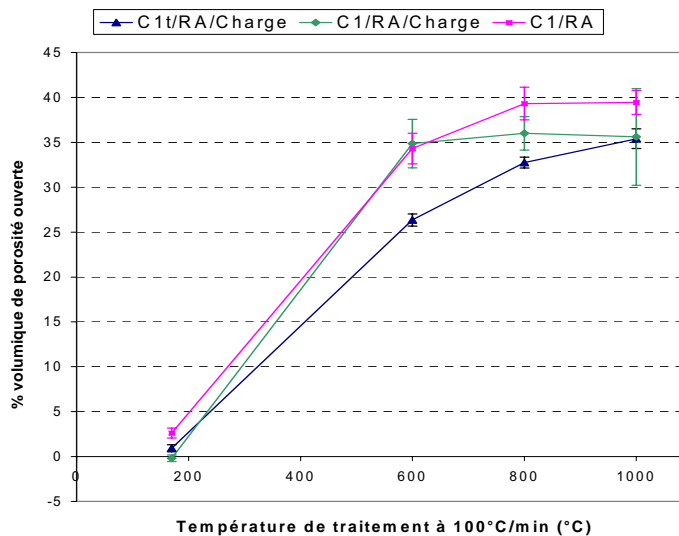


Figure XXXVIII : Volume de porosité ouverte (% du volume géométrique)

Annexe 3

Annexe 3A– Courbes de porosimétrie à intrusion de mercure

Volume d'intrusion (y, mL/g) en fonction du diamètre apparent de pore (x, μm).

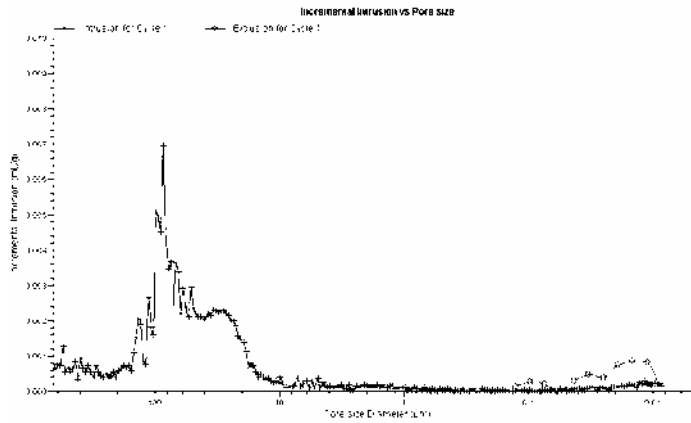


Figure XXXIX : Matériau élaboré Panex 33 SFS/résine phénolique

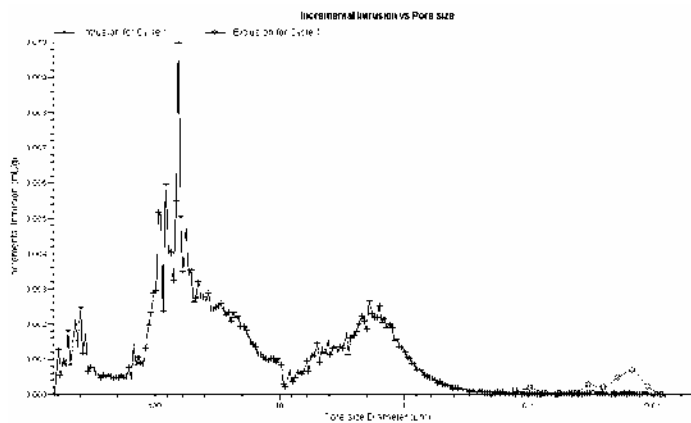


Figure XL : Matériau consolidé pyrolysé Panex 33 SFS /C ex-résine

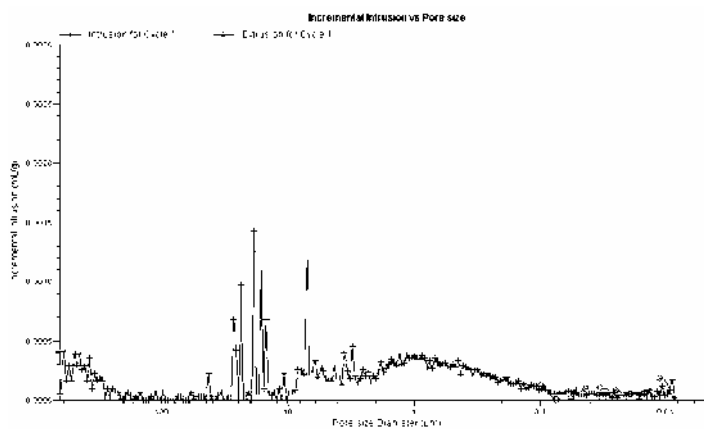


Figure XLI : Matériau infiltré Panex 33 SFS /C-SiC

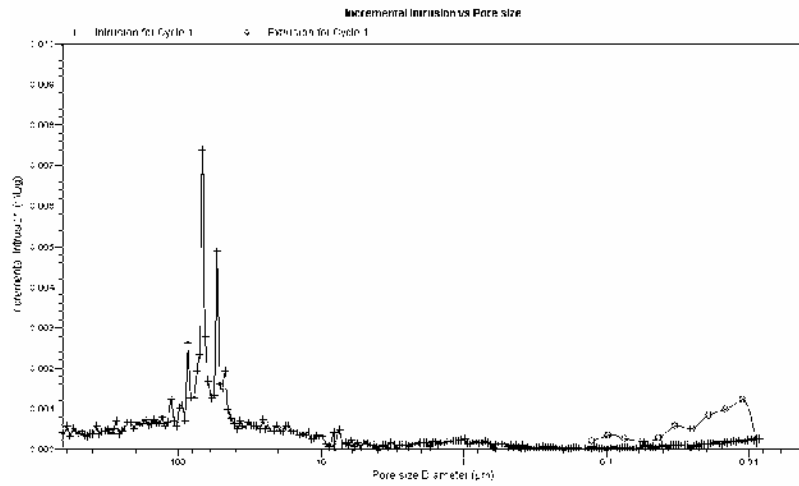


Figure XLII : Matériau élaboré Panex 33 AFS THT/résine phénolique

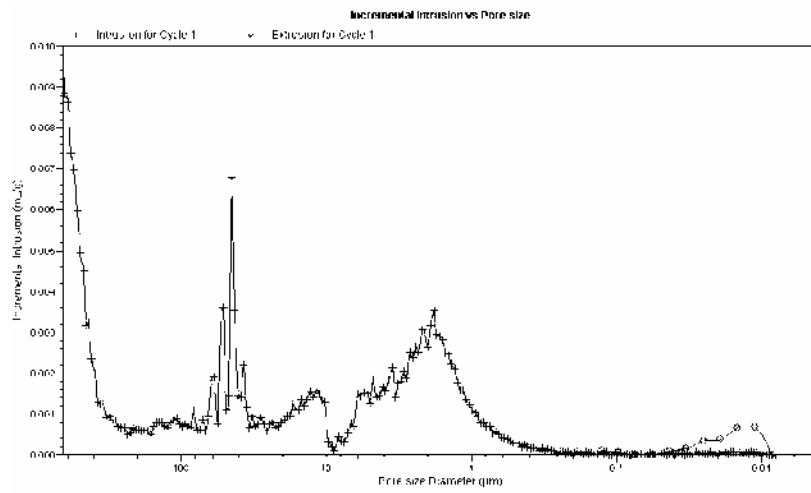


Figure XLIII : Matériau consolidé pyrolysé Panex 33 AFS THT /C ex-résine

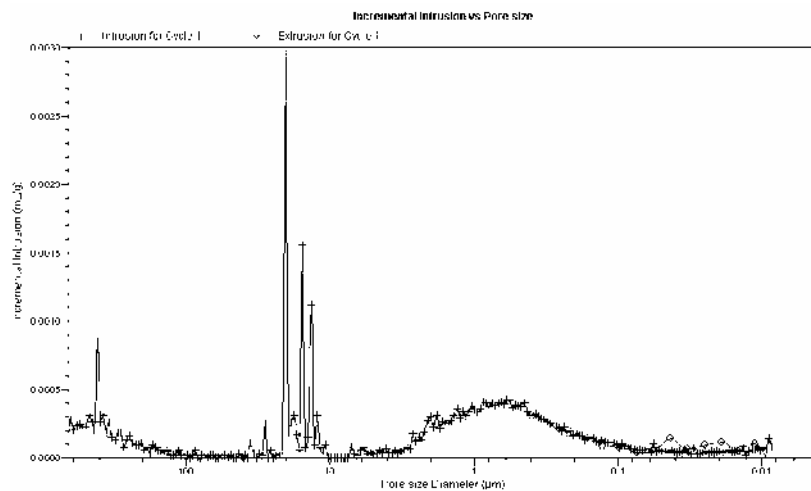


Figure XLIV : Matériau infiltré Panex 33 AFS THT /C-SiC

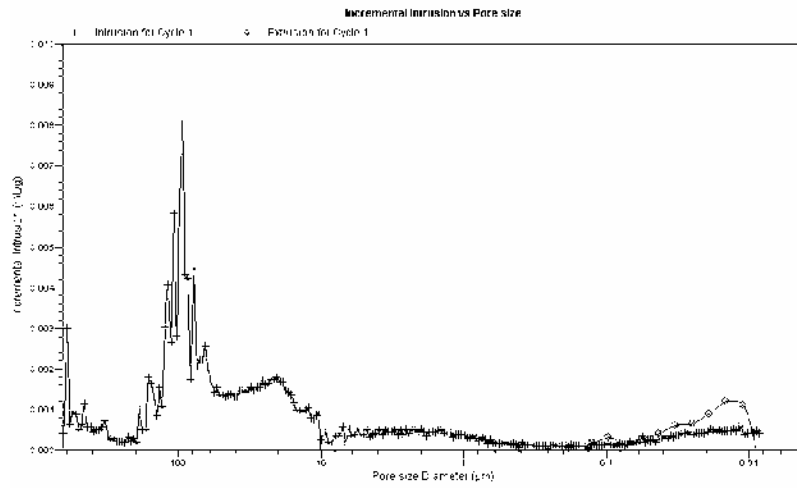


Figure XLV : Matériau élaboré Tenax HTA THT/résine phénolique

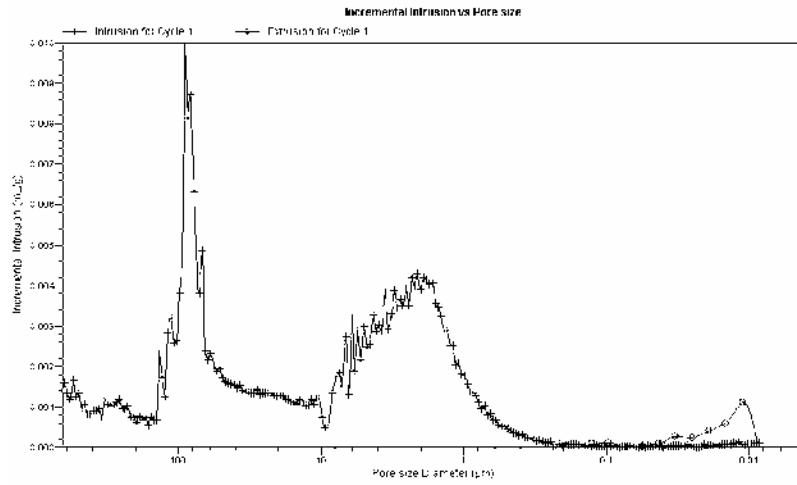


Figure XLVI : Matériau consolidé pyrolysé Tenax HTA TH /C ex-résine

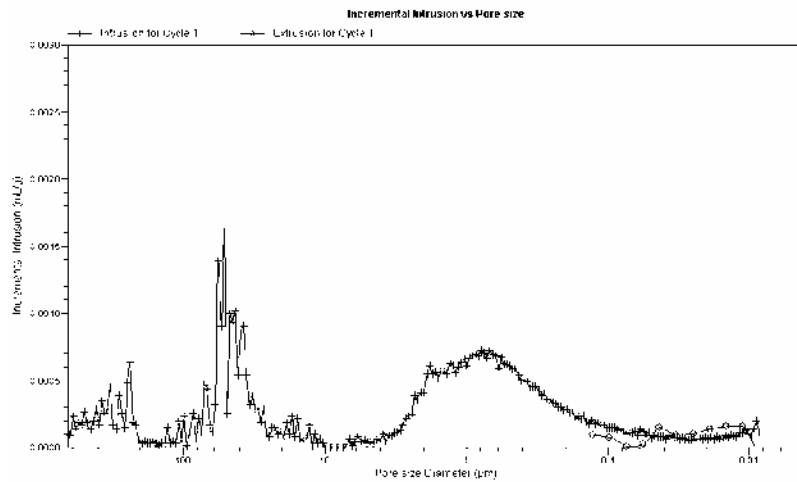


Figure XLVII : Matériau infiltré Tenax HTA THT/C-SiC

Annexe 3B-Courbes de traction monotone et cyclée des matériaux C/C-SiC

Procédure expérimentale:

Les essais ont été réalisés au LCTS sur une machine de traction électromécanique Instron 4505 à mors autoserrants. La vitesse constante de déplacement de la traverse est de 0,1 mm/min. Les éprouvettes sont en forme d'haltères (150 x 24 mm) avec une longueur de jauge de 25 mm. Des plaques en aluminium d'épaisseur 1,15 mm sont collées sur les talons de façon à assurer un serrage uniforme.

La déformation est mesurée sur la tranche de l'éprouvette avec deux extensomètres à couteaux placés en vis-à-vis sur les deux faces de l'éprouvette (Figure XLVIII) définissant une zone extensométrée de 25 mm.



Figure XLVIII: Eprouvette équipée de deux extensomètres et de capteurs acoustiques

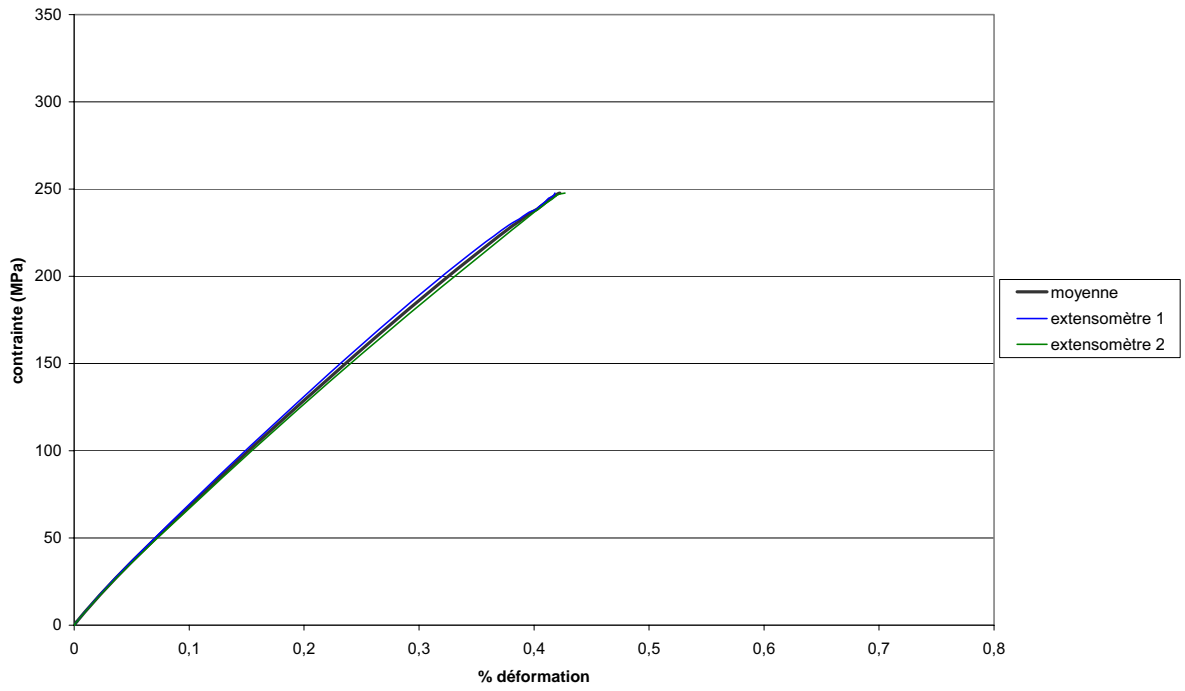


Figure XLIX : Courbe contrainte (y ,MPa)/déformation (x ,%) en traction monotone du matériau Panex 33 SFS/C-SiC

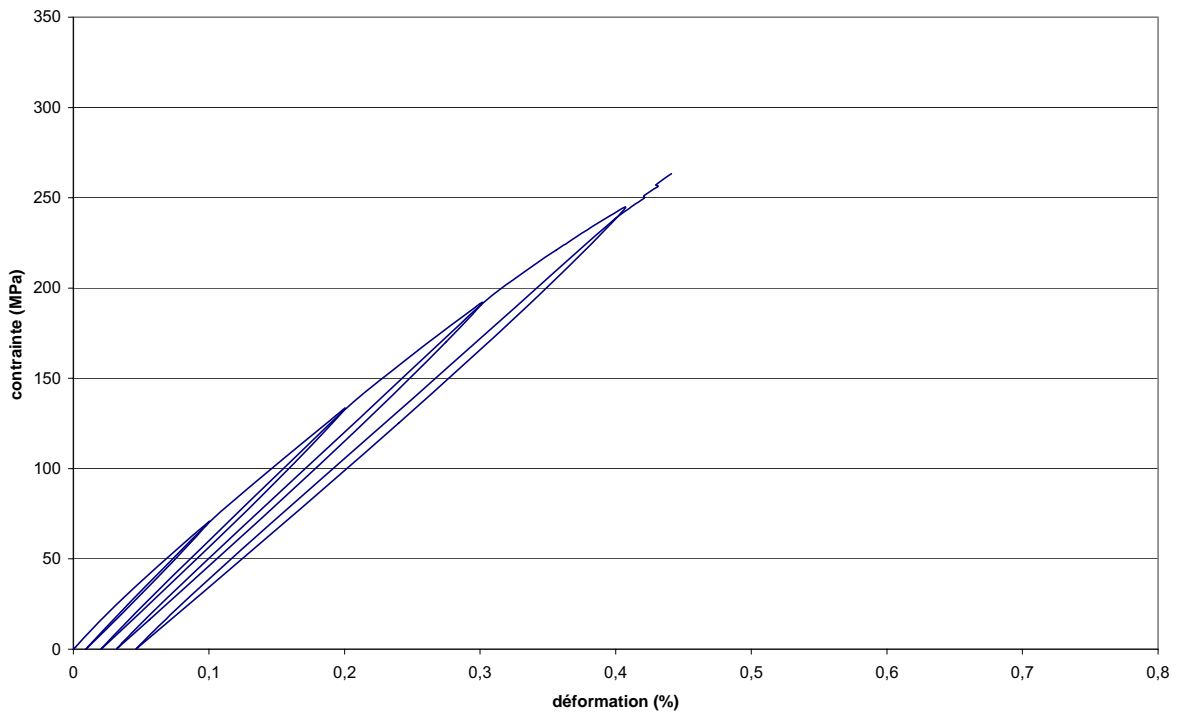


Figure L : courbe en traction cyclée du matériau Panex 33 SFS/C-SiC

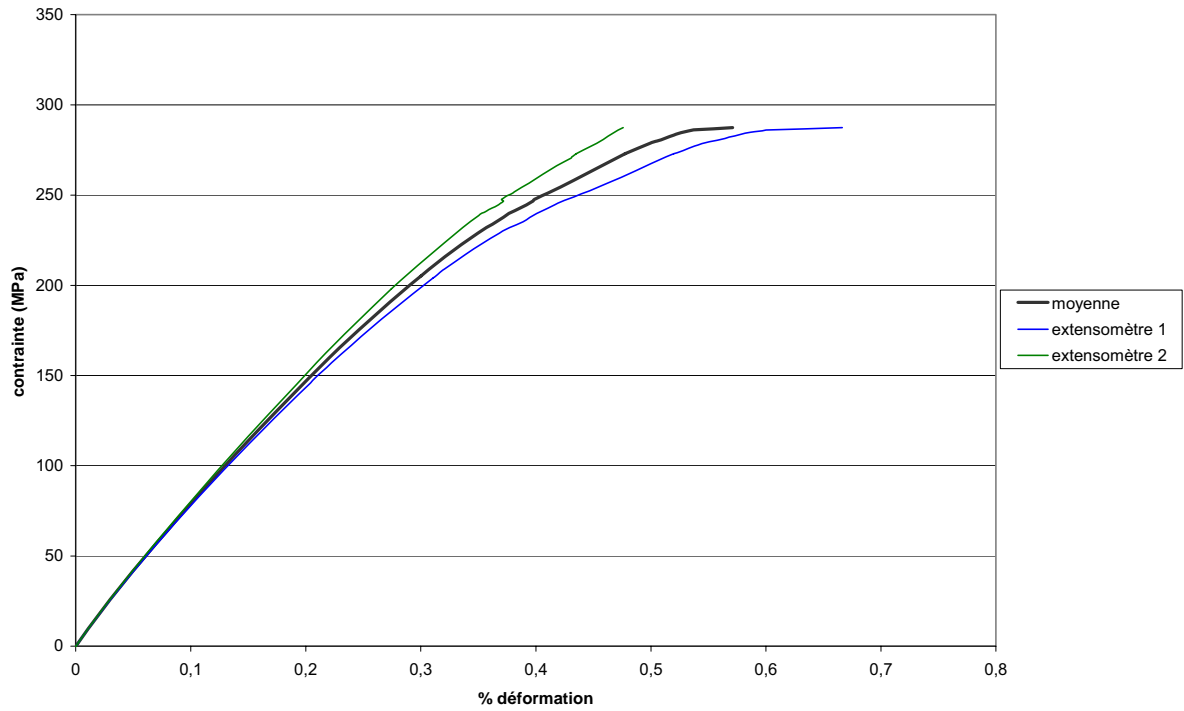


Figure LI : Courbe contrainte (y ,MPa)/déformation (x ,%) en traction monotone du matériau Panex 33 AFS THT/C-SiC

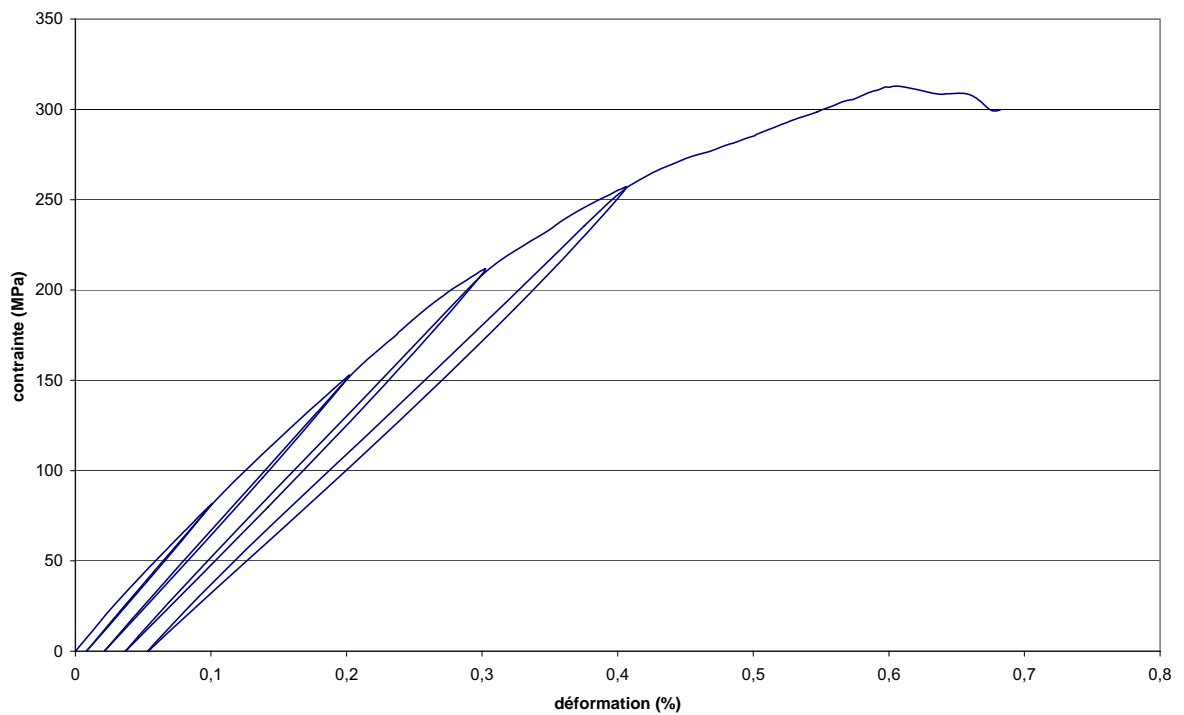


Figure LII : courbe en traction cyclée du matériau Panex 33 AFS THT /C-SiC

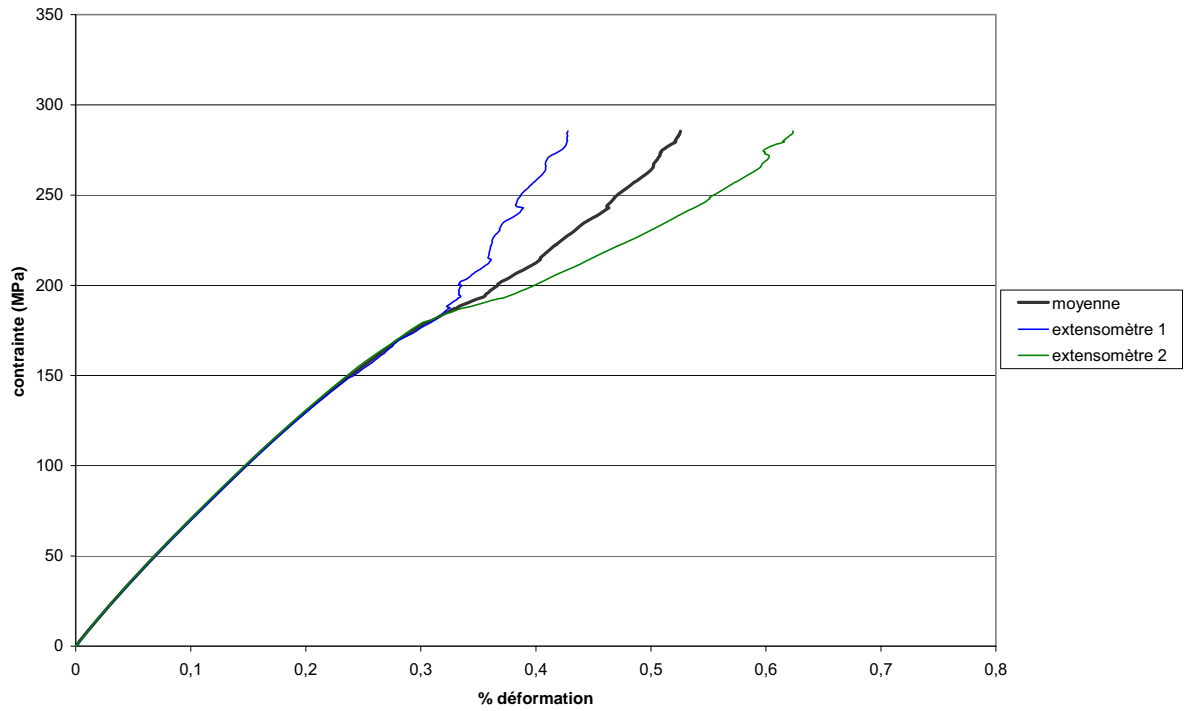


Figure LIII : Courbe contrainte (y, MPa)/déformation ($x, \%$) en traction monotone du matériau Tenax HTA THT/C-SiC

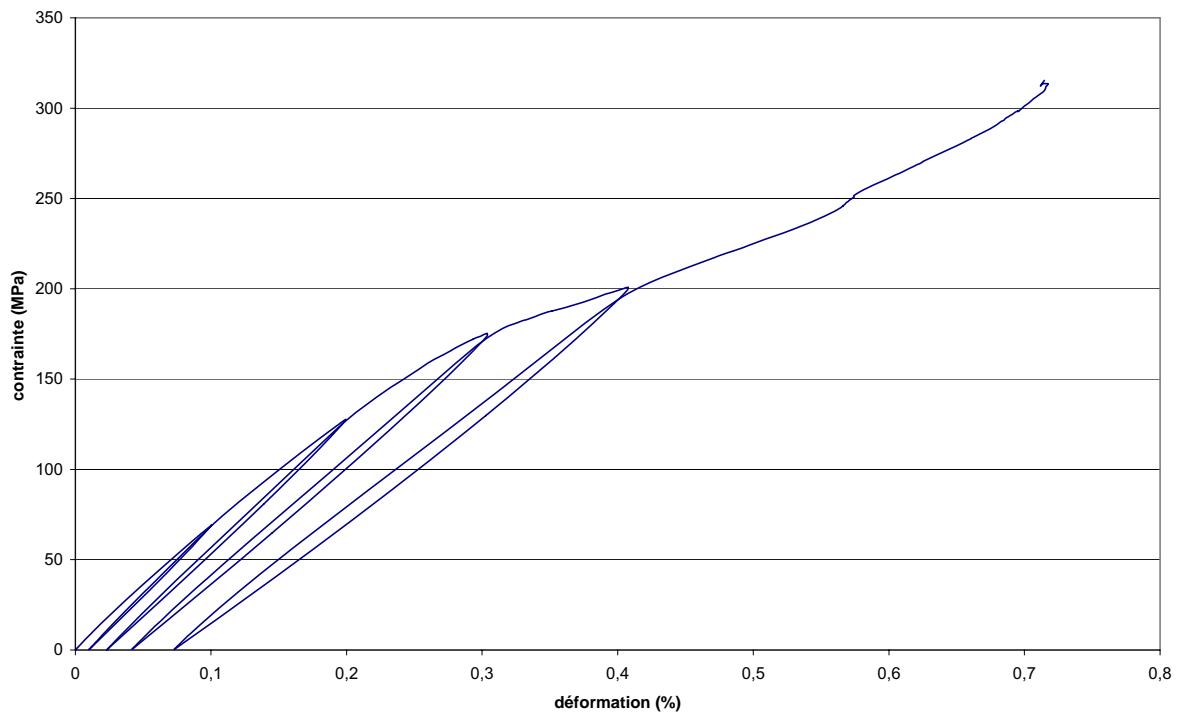


Figure LIV : courbe en traction cyclée du matériau Tenax HTA THT/C-SiC

Annexe 3C- Méthodes de calcul et résultats des compositions des matériaux.

Composition volumique

Le calcul des fractions volumiques de fibre et de résine dans les matériaux bruts est effectué à partir de la perte de masse lors de la pyrolyse (Tableau II) mesurée par analyse thermogravimétrique.

En considérant la perte de masse de la résine de 52%, la masse de résine dans l'échantillon et la fraction massique de résine dans le matériau sont calculées. La masse de résine dans l'échantillon vierge ou non pyrolysé est donnée par le produit de la masse perdue par l'échantillon pyrolysé (notée m_{TG} , en mg) par $\frac{1}{0.52}$ et la fraction massique de résine dans le matériau non pyrolysé est donnée par le rapport de la masse de résine dans l'échantillon non pyrolysé sur la masse de l'échantillon non pyrolysé (notée m , en mg). En notant $x_{f,r}$, la fraction massique de fibre ou de résine et $X_{f,r}$, la fraction volumique de fibre ou de résine, on a $x_f = 1 - x_r$ et

$$\text{d'après } X_f = \frac{V_f}{V_f + V_r}, \quad \rho_f = \frac{m_f}{V_f} \quad \text{et } x_f = \frac{m_f}{m_f + m_r}, \quad \text{on déduit } X_f = \frac{\frac{x_f}{\rho_f}}{\frac{x_f}{\rho_f} + \frac{x_r}{\rho_r}}$$

et $X_r = 1 - X_f$.

Matériau	fraction massique		fraction volumique de la phase solide	
	fibre	résine	fibre	résine
Panex 33 / résine	0,81	0,19	0,75	0,25
Panex 33 THT / résine	0,77	0,23	0,71	0,29
Tenax HTA THT / résine	0,82	0,18	0,77	0,23

Tableau II : Fractions massiques et volumiques de fibre et de résine des matériaux bruts

Les fractions volumiques calculées sont proches de la réalité si on suppose que :

- les masses volumiques des constituants pris isolément sont proches de celles dans le composite ;
- la porosité fermée est négligeable devant la porosité accessible à l'hélium.

Afin de déterminer les fractions volumiques des différents éléments présents dans les C/C-SiC, il est d'abord nécessaire de calculer la fraction volumique de fibres V_f en résolvant le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \alpha = \frac{V_{m_{C/C}}}{V_{f_{C/C}}} = \frac{0,48 X_{m_{C/résine}} d_f}{X_{f_{C/résine}} d_{m_{C/C}}} \\ d_{C/C-SiC} = V_f (d_f + \alpha d_m) + V_{SiC} d_{SiC} \end{cases}$$

avec $V_{f_{C/C}}$ et $V_{m_{C/C}}$, les fractions volumiques respectives de fibres et de matrice dans les matériaux C/C ;

$X_{f_{C/résine}}$ et $X_{m_{C/résine}}$, les fractions massiques respectives de fibres et de matrice dans les matériaux C/résine ;

d_f , la densité des fibres dans les matériaux C/résine et C/C ;

$d_{m_{C/C}}$, la densité de la matrice dans les matériaux C/C

et $d_{C/C-SiC}$, la masse volumique géométrique des matériaux C/C-SiC ;

V_{SiC} , la fraction volumique de SiC dans les matériaux C/C-SiC ;

d_{SiC} , la densité du SiC (égale à 3,21).

Le calcul de α donne les valeurs suivantes :

Fibre	$X_{f_{C/résine}}$	$X_{m_{C/résine}}$	d_f	$d_{m_{C/C}}$	α
Panex 33	0,81	0,19	1,80	1,7	0,12
Panex 33 THT	0,77	0,23	1,82	1,7	0,15
Tenax HTA THT	0,82	0,18	1,76	1,7	0,11

On en déduit la valeur de V_f dans les C/C-SiC :

Fibre	$d_{C/C-SiC}$ (g cm ⁻³)	V_{SiC}	d_{SiC} (g cm ⁻³)	d_f (g cm ⁻³)	d_m (g cm ⁻³)	α	V_f
Panex 33	1,90	0,29	3,21	1,80	1,7	0,12	0,48
Panex 33 THT	1,88	0,28	3,21	1,82	1,7	0,15	0,47
Tenax HTA THT	1,73	0,26	3,21	1,76	1,7	0,11	0,46

La fraction volumique de porosité V_p dans les matériaux C/C-SiC est alors donnée par la formule $(1 + \alpha)V_f + V_{SiC} + V_p = 1$

Densimétrie

La masse volumique géométrique est calculée à partir de la masse de l'échantillon et de ses cotes.

La masse volumique à l'Hélium est mesurée par pycnométrie helium.

La masse volumique au mercure est mesurée pour une pression de mercure de 0,2 psia.

Matériau	$\rho_{\text{géo}}$	Ecart type	ρ_{Hg}	Ecart type	ρ_{He}	Ecart type
Panax 33 / résine	1,46	0,03	1,52	0,08	1,59	0,01
Panax 33 THT / résine	1,44	0,03	1,55	0,08	1,58	0,01
Tenax HTA THT / résine	1,26	0,03	1,57	0,05	1,55	0,01
Panax 33 / C	1,22	0,03	1,59	0,11	1,81	0,10
Panax 33 THT / C	1,30	0,02	1,69	0,06	1,85	0,08
Tenax HTA THT / C	1,13	0,04	1,58	0,07	1,82	0,06
Panax 33 / C-SiC	1,90	0,03	1,95	0,15	2,23	0,01
Panax 33 THT / C-SiC	1,88	0,02	2,01	0,01	2,22	0
Tenax HTA THT / C-SiC	1,73	0,02	2,19	0,04	2,18	0

Tableau III :: Masses volumiques des matériaux bruts et pyrolysés (en g cm⁻³)

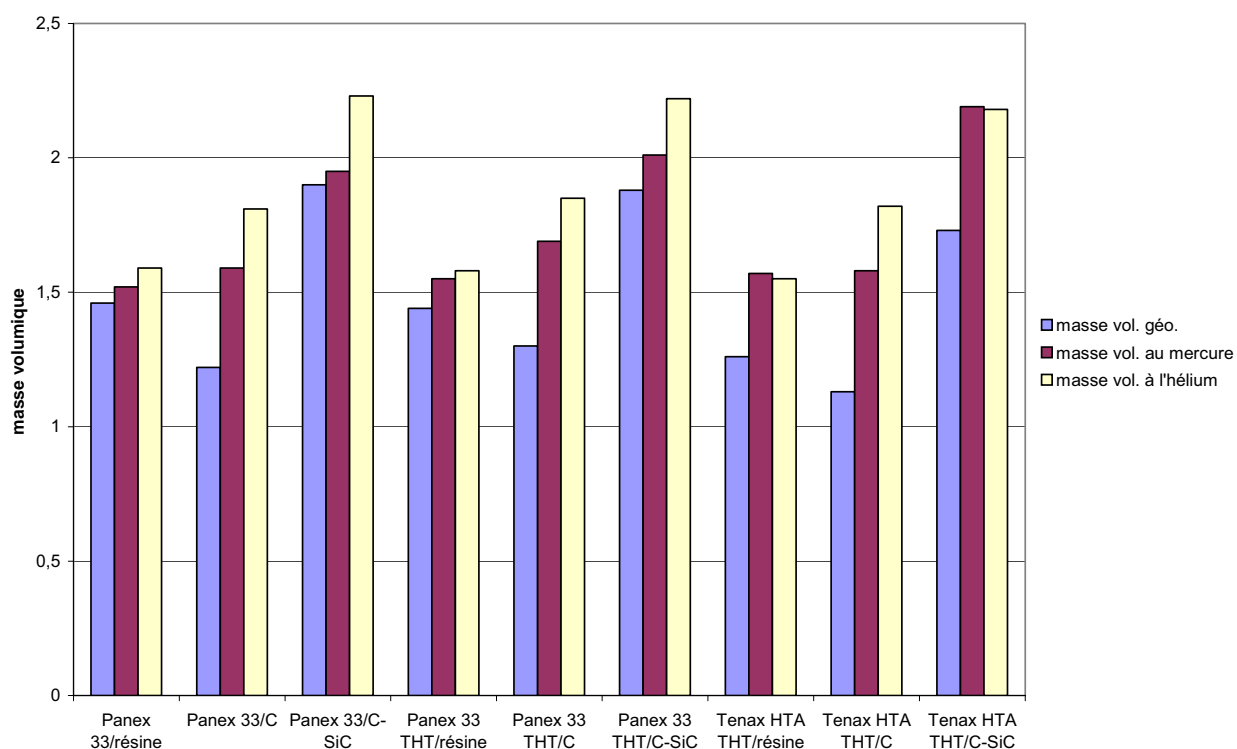
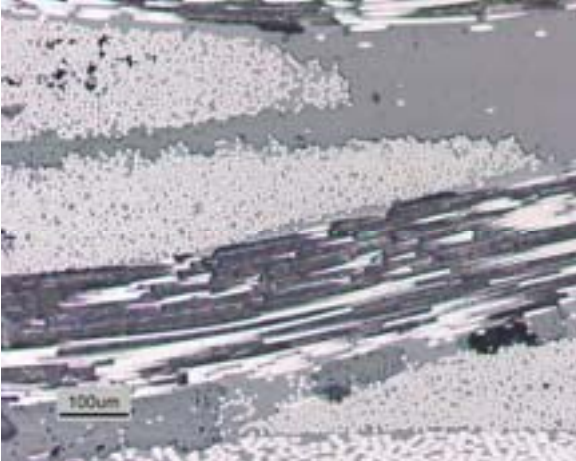
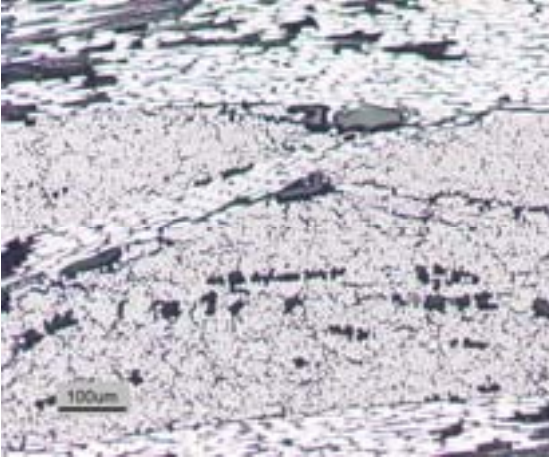
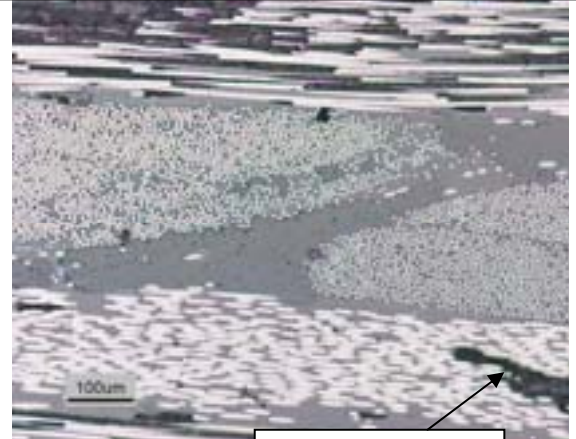
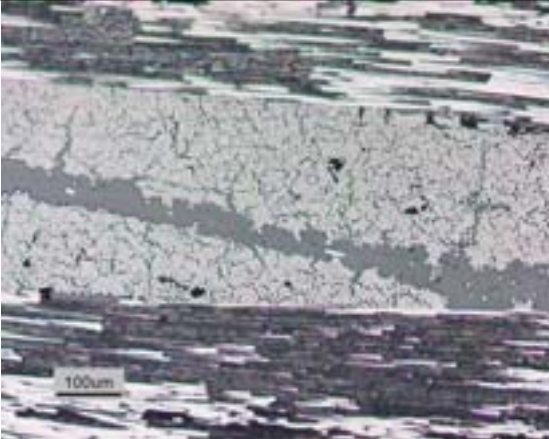
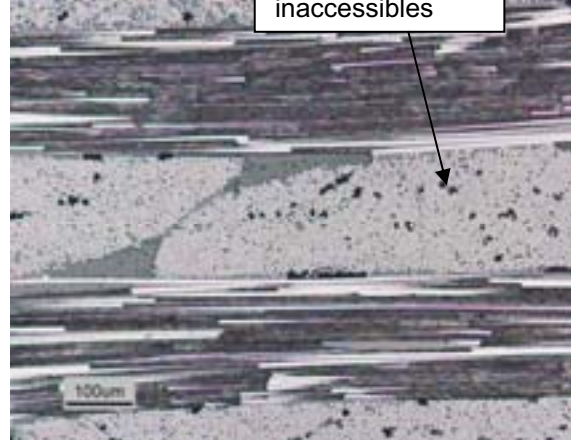
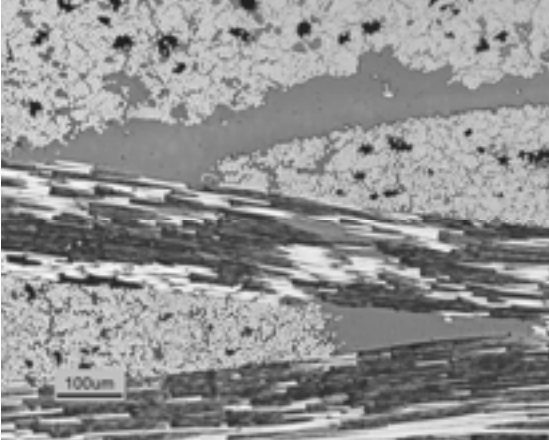


Figure LV: Masses volumiques des matériaux bruts, consolidés et infiltrés (en g cm⁻³)

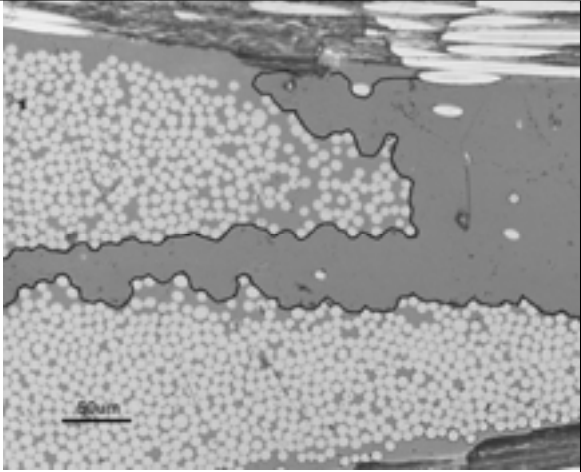

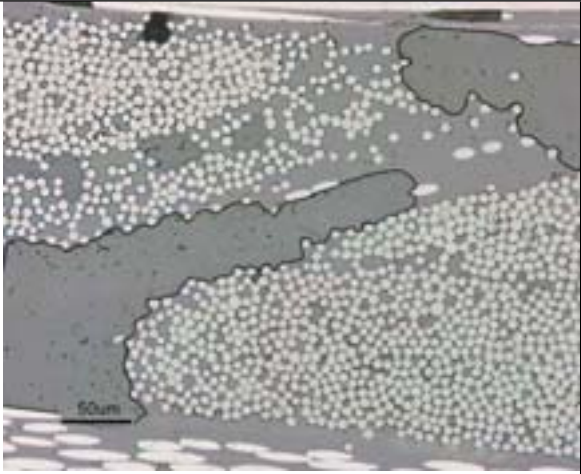

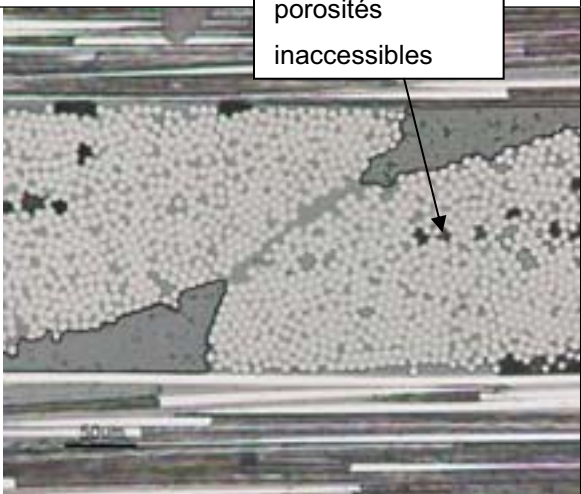
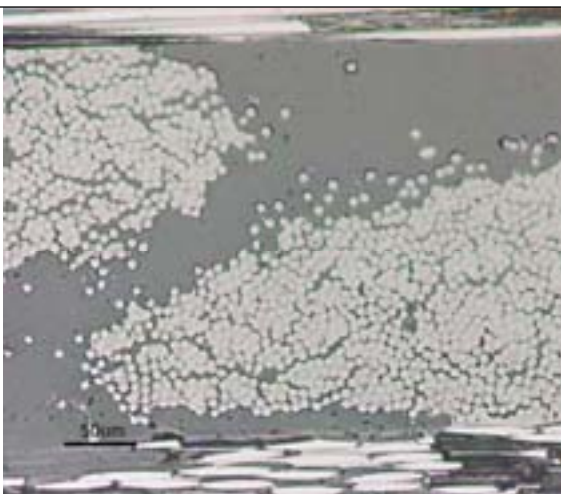
Annexe 3D- Micrographies des matériaux élaborés, consolidés et infiltrés

Micrographies des matériaux bruts et pyrolysés (x10)

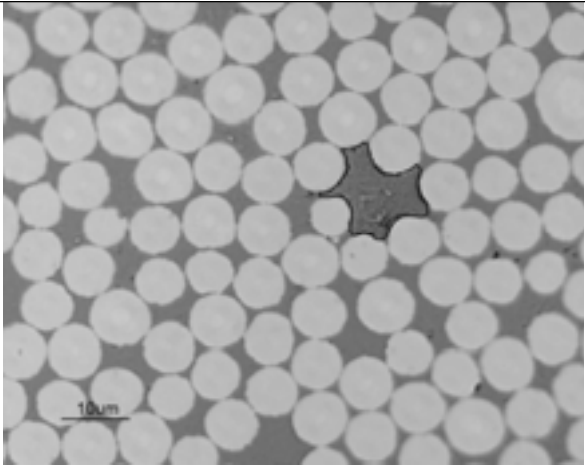
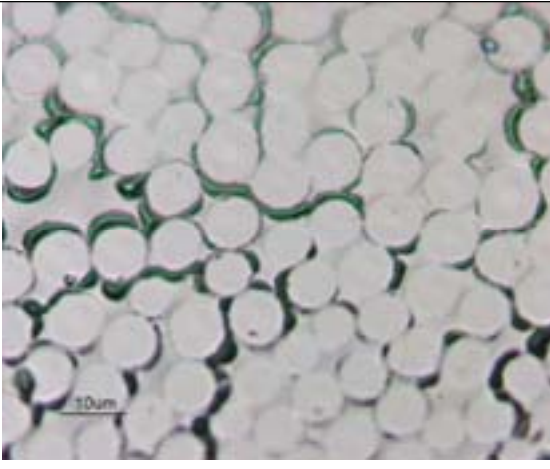
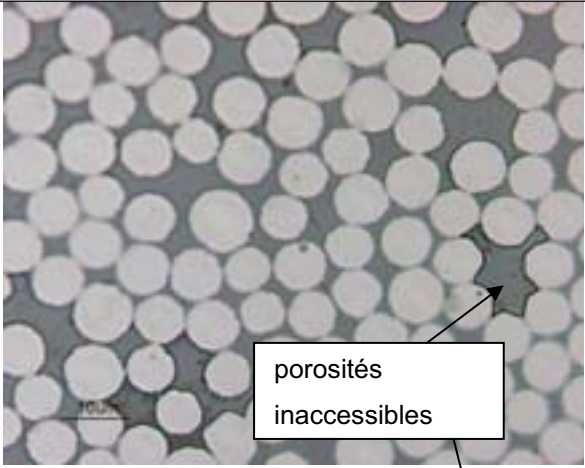
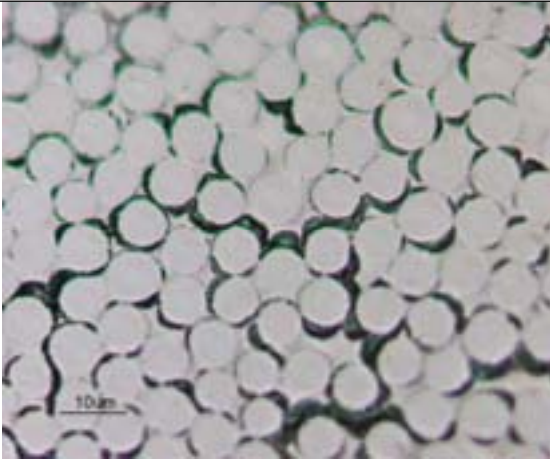
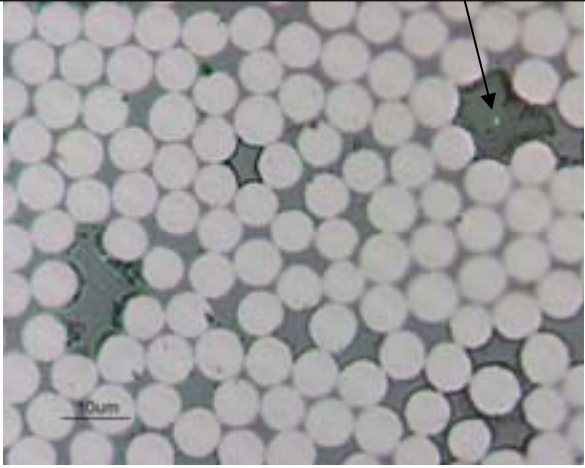
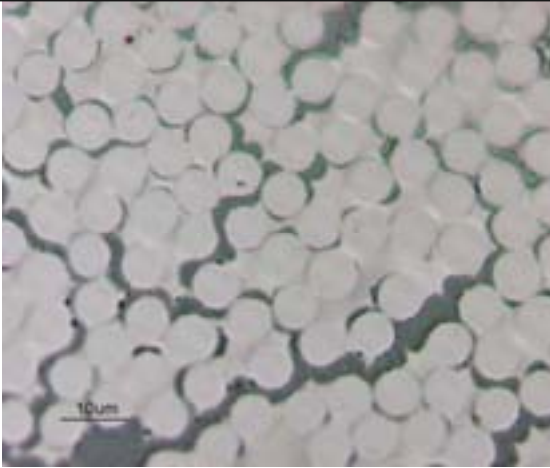
Fibre	Matériau brut	Matériau pyrolysé
P33-SFS		
P33-AFS-THT		
HTA-THT		

porosités
inaccessibles

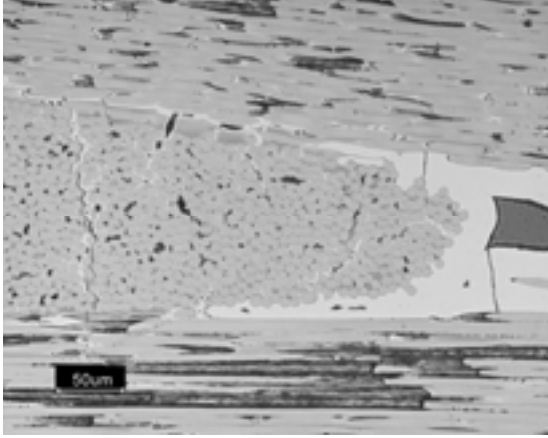
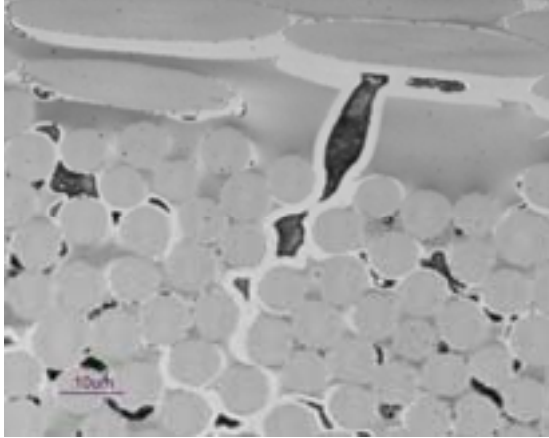
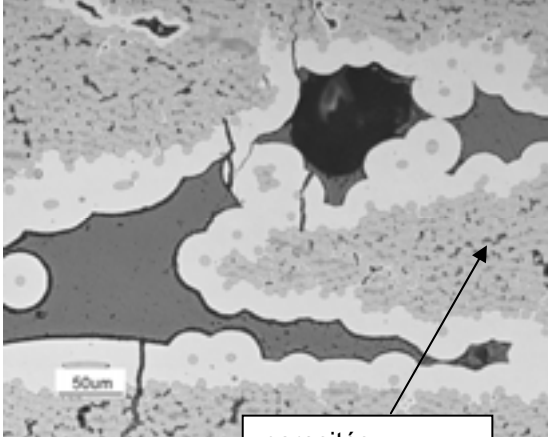
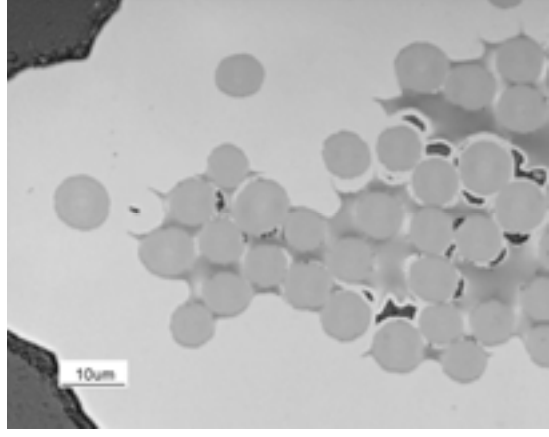
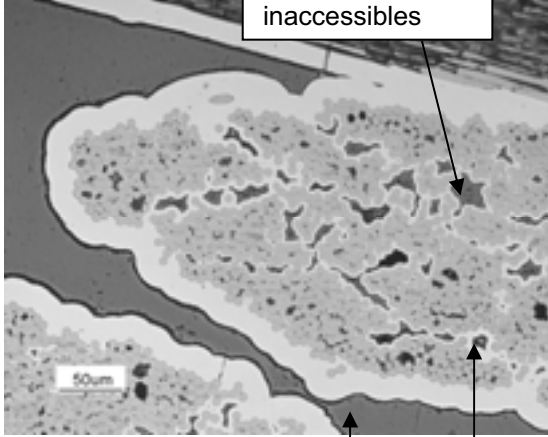
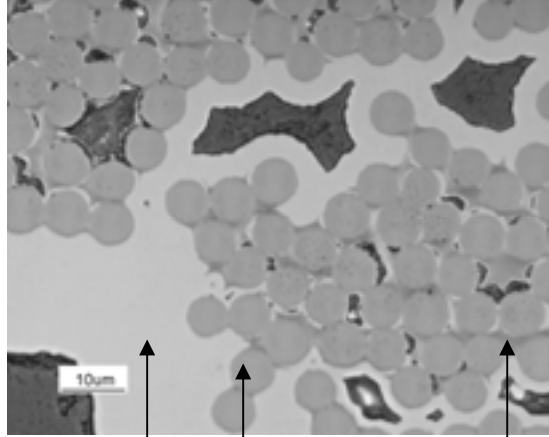
Micrographies des matériaux bruts et pyrolysés (x20)

Fibre	Matériau brut	Matériau pyrolysé
P33-SFS		
P33-AFS-THT		
HTA-THT		

Micrographies des matériaux bruts et pyrolysés (x100)

Fibre	Matériau brut	Matériau pyrolysé
P33-SFS		
P33-AFS-THT	 <p>porosités inaccessibles</p>	
HTA-THT		

Micrographies des matériaux infiltrés (x20 et x100)

Fibre	grossissement x20	grossissement x100
P33-SFS		
P33-AFS-THT		
HTA-THT		

résine d'enrobage

porosité

SiC

fibre

C ex-résine

Références

- ⁱ Feillard P. Contribution à l'étude micromécanique de l'interface et des phénomènes élémentaires d'endommagement dans des composites modèles fibre de verre/résine époxyde. ONERA, NT 1993-4.
- ⁱⁱ Lee S.M., Holguin S. A new single fiber/resin interface test for highly cross-linked resin systems. *J. Adhesion* 1990 ;31 :91-101
- ⁱⁱⁱ P. Baudry, Poster, Groupement Français des Céramiques, ICMCB, Pessac, France 2004
- ^{iv} Diamond S., *Cement and Concrete Research* 30 (2000) 1517-1525
- ^v de With G., Glass H.J., *J. Europ. Cer. Soc.* 17(1997) 753-757
- ^{vi} Bacos M.-P., Dorvaux J.-M., Lavigne O., Renollet Y., *Carbon* 38 (2000) 77-92

La maîtrise de l'élaboration et du comportement industriel des matériaux composites 2D à matrice phénolique renforcés par des fibres de carbone pour les applications aéronautiques et spatiales implique la compréhension des phénomènes concomitants à la pyrolyse de ces matériaux. Les travaux présentés ici traitent des conséquences de la carbonisation (300-1250 K) de la matrice sur la structure, la morphologie et la composition des constituants de ces composites, sur les propriétés mécaniques des interfaces et des matériaux résultants.

Les propriétés physico-chimiques de surface des fibres de carbone étudiées ont d'abord permis d'expliquer les évolutions des contraintes en cisaillement interfacial mesurées sur des composites modèles traités à différentes températures. Un modèle d'évolution de la structure et de la morphologie des constituants et des interfaces au cours de la pyrolyse a ensuite été proposé et a permis d'expliquer les propriétés mécaniques de cohésion (porosité) du matériau suivant leurs propriétés interfaciales. La validité de ces conclusions a été éprouvée sur de nouveaux composites à matrice mixte carbone/SiC en corrélant les propriétés macroscopiques des matériaux et les propriétés interfaciales évaluées par traction cyclée.

Cette thèse illustre les interactions entre propriétés interfaciales et propriétés macroscopiques des matériaux carbone/phénolique lors de leur pyrolyse, et propose des pistes pour l'évaluation des interfaces dans ces matériaux.

Mots-clés: fibre carbone, matrice phénolique, pyrolyse, interfaces, fragmentation, cisaillement interfacial, porosité, C/C/SiC.

Carbon/carbon composites (C/C) obtained through carbon/phenolic materials pyrolysis (300-1250K) are suitable materials for certain aeronautics and aerospace applications, providing that material properties remain understandable during the complicated phase of matrix carbonization. The present study focuses on the consequences of the pyrolysis on the structural, morphological and mechanical properties of the constituents and interfaces in 2D carbon fiber/phenolic matrix composites.

In the first part, physicochemical surface properties of the studied carbon fibers are correlated with interfacial shear stress recorded on model composites pyrolyzed up to 1250K using bimatrix fragmentation test. A model of the constituents and interfaces evolution and porosity during material pyrolysis is then described and explains cohesive and mechanical properties of 2D material according to their interfacial properties. These results are applied for the study of new C/C/SiC composites obtained from C/phenolic pyrolysis and SiC chemical vapour infiltration. Their macroscopic properties and interfacial properties recorded by cycled traction are correlated and trends are proposed to optimize these composites.

Keywords: Carbon fiber, phenolic matrix, pyrolysis, interfaces, fragmentation, Interfacial shear, porosity, C/C/SiC.