

N° d'ordre : 4922

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Xavier BERTRAN

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Physico-Chimie de la Matière Condensée

**COMPORTEMENT EN MILIEU OXYDANT D'UN COMPOSITE
CARBONE/CARBONE POUR APPLICATIONS STRUCTURALES
ENTRE 150 ET 400°C DANS L'AERONAUTIQUE CIVILE**

Directeurs de recherche : M. Francis REBILLAT et Mme Marie-Anne DOURGES

Soutenue le : 06 décembre 2013

Devant la commission d'examen formée de :

M. Jacques LAMON	Directeur de Recherche CNRS - LMT	Président du jury
M. Thierry CUTARD	Professeur à l'École des Mines d'Albi-Carmaux - ICA	Rapporteur
M. Roger GADIOU	Professeur à l'Université de Haute Alsace - IS2M	Rapporteur
Mme Stéphanie FOUQUET	Ingénieur de Recherche SAFRAN - Herakles	Examineur
M. Daniel MONCEAU	Directeur de Recherche CNRS - CIRIMAT	Examineur
Mme Marie-Anne DOURGES	Ingénieur de Recherche CNRS - LCTS	Directeur de thèse
M. Francis REBILLAT	Professeur à l'Université de Bordeaux 1 - LCTS	Directeur de thèse

Remerciements

Cette étude a été réalisée au Laboratoire des Composites Thermostructuraux (LCTS, Unité Mixte de Recherche CNRS / SAFRAN - Herakles / CEA / Université de Bordeaux 1). Ces trois années se sont révélées extrêmement enrichissantes, aussi bien du point de vue scientifique que personnel. Aussi, je tiens à remercier tous ceux qui ont participé de près ou de loin au bon déroulement de cette thèse. Je vais m'attacher à n'oublier personne mais par avance, que ceux qui se sentent concernés par ces remerciements sans pour autant y voir figurer leur nom m'excusent et soient assurés de ma profonde gratitude.

Tout d'abord, je tiens à exprimer mes remerciements à Francis Teyssandier, directeur du LCTS, pour m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire et m'avoir permis de réaliser ces travaux de recherche dans d'excellentes conditions.

Je remercie très chaleureusement mes deux directeurs de thèse, Marie Anne Dourges, Ingénieur de recherche au CNRS, et Francis Rebillat, Professeur à l'Université de Bordeaux 1. Merci à vous deux pour votre soutien, vos conseils et votre disponibilité tout au long de ces trois années. Je tiens également à vous remercier pour toute la confiance que vous m'avez témoignée et pour cette très bonne ambiance de travail. J'adresse aussi mes sincères remerciements à Stéphanie Fouquet, Ingénieur de recherche à SAFRAN - Herakles, pour son suivi, son implication et pour tout l'intérêt qu'elle a porté à ce travail. Un très grand merci pour ta convivialité et ta bonne humeur.

J'exprime ensuite toute ma reconnaissance à Jacques Lamon, Directeur de recherche au CNRS, qui a accepté de présider le jury de cette thèse. Je remercie Thierry Cutard et Roger Gadiou, tous deux Professeurs des Universités, pour m'avoir fait l'honneur de juger attentivement ce travail en qualité de rapporteurs. Merci également à Daniel Monceau, Directeur de Recherche au CNRS, pour avoir accepté de faire partie de ce jury et d'y avoir apporté son jugement.

Ces travaux de thèse ont également donné lieu à diverses collaborations, aussi bien au LCTS qu'avec d'autres laboratoires de recherche. Ainsi, je tiens particulièrement à remercier Patrick Weisbecker, Ingénieur de recherche au LCTS, pour toute l'aide fournie et pour son investissement dans la réalisation et l'interprétation des analyses structurales. Merci également à Georges Chollon, Chargé de recherche au LCTS, pour la pertinence de ses remarques sur mon travail. Je remercie sincèrement Joseph Dentzer, Ingénieur de recherche à l'IS2M, pour m'avoir accueilli très chaleureusement et initié aux analyses par TPD et mesures d'ASA. Un très grand merci également à Mohamed R'Mili, Maître de Conférences au MATEIS, pour la réalisation et l'exploitation des essais sur fil. Je le remercie également pour sa très grande disponibilité. Je suis aussi très reconnaissant envers Christine Labrugère, Ingénieur de recherche au CeCaMA, pour la réalisation des analyses par XPS et la formation à l'AFM.

Merci à Bruno Humez et Fabien Larribau-Lavine pour leur implication dans les essais mécaniques, Christine Picard et Muriel Alrivie pour leur soutien technique. Merci aussi à Florence Croizer et Josette Forget pour tous les aspects administratifs.

Je tiens également à remercier toutes les personnes qui ont partagé mon quotidien de thésard et que j'ai eu grand plaisir à côtoyer tout au long de ces trois années. Une pensée toute particulière pour « l'équipe du matin ». Merci donc à Sébastien, Pierre (bon courage !), Christophe, Nicolas, Claire, sans oublier évidemment Brice... Un immense merci à Arnaud qui, bien que parti prématurément, a toujours gardé un œil sur l'avancée de ces travaux. Ça a été un réel plaisir de te rencontrer et je garderai un excellent souvenir de ces fameuses journées sur la cinétique hétérogène. Merci également à Camille pour sa bonne humeur et son enthousiasme. Je n'oublie pas non plus mes collègues de bureau ; Mathieu et Ronan.

Plus généralement, merci à tous ceux qui ont fait de ces trois années d'excellents moments, au labo comme en dehors.

Enfin, je tiens à remercier mes parents pour m'avoir toujours laissé libre de mes choix et encouragé pendant ces nombreuses années. Mes derniers remerciements, et non des moindres, vont tout droit à Mylène. Ton soutien indéfectible pendant tous ces moments a été inestimable... Je te suis infiniment reconnaissant pour tout. Merci de m'avoir donné le plus beau des cadeaux...

Acronymes et Symboles

Ae (°) : Angle d'extinction, mesure de l'anisotropie optique par MOLP

AFM : Atomic Force Microscopy

ASA : Active Surface Area

ATG : Analyse ThermoGravimétrique

C/C : Composite Carbone/Carbone

CMC : Composite à matrice céramique

CMO : Composite à matrice organique

COMPTINN : Composites Tièdes et Innovants

CVD/CVI : Chemical Vapor Deposition/Chemical Vapor Infiltration. Procédés classiques de dépôts de pyrocarbone

d₀₀₂ (nm) : distance interplanaire

D₁₀, D₅₀, D₉₀ : diamètre correspondant à 10, 50, 90% de la distribution des particules

DEAS : Diffraction Electronique à Aire Sélectionnée

DRX : Diffraction des Rayons X

DSC : Differential Scanning Calorimetry

FWHM : Full Width at Half Maximum (largeur à mi-hauteur)

HTT : plus haute température de traitement subie

La (nm) : longueur de cohérence parallèlement aux plans de graphène

Lc (nm) : longueur de cohérence perpendiculairement aux plans de graphène

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MET : Microscopie Electronique en Transmission

MO : Microscopie Optique

MOLP : Microscopie Optique en Lumière Polarisée

MVL : Matrice Voie Liquide

OA (°) : Ouverture Angulaire, largeur à mi-hauteur de la gaussienne modélisant l'arc de diffraction électronique 002.

PAF² : Corrections utilisées en DRX (facteurs de polarisation, d'absorption et de diffusion)

PAN : Polyacrylonitrile

PyC HT : Pyrocarbone Hautement Texturé

PyC MT : Pyrocarbone Moyennement Texturé

PyC : Pyrocarbone

QI : Quasi-Isotrope

R_a (nm) : Rugosité arithmétique déterminée par AFM

R_A : Rapport d'anisotropie déterminé par Spectroscopie Raman

TPD : Temperature Programmed Desorption

TSA : Total Surface Area

USB : Unité Structurale de Base

XPS : X-Ray Photoelectron Spectroscopy

Introduction générale

Cadre de l'étude :

L'industrie aéronautique est un secteur historiquement marqué par une exigence continue d'innovations et de progrès technologiques. La maîtrise de la consommation énergétique s'est progressivement inscrite dans cette démarche afin de limiter les impacts à la fois écologiques et économiques. En témoignent les objectifs fixés par le conseil européen ACARE (Advisory Council for Aeronautics Research in Europe) à l'horizon 2020 :

- Réduction des émissions de gaz carbonique (CO₂) de 50%,
- Réduction des émissions d'oxydes d'azote (NO_x) de 80%,
- Réduction du bruit perçu de 50%.

Pour atteindre ces performances, les solutions passent nécessairement par l'introduction de technologies de rupture permettant un allègement des structures. Les matériaux composites en constituent ainsi un des apports majeurs. L'utilisation de tels matériaux pour les pièces de structure impose des contraintes fortes. Outre d'excellentes propriétés mécaniques associées à une grande légèreté, les matériaux doivent également présenter des durées de vie très longues, compatibles avec la durée d'utilisation des avions civils (en moyenne 35 ans dont 80 000 heures en vol). Les composites à matrice organique (CMO) sont déjà employés pour les pièces dont la température d'utilisation ne dépasse pas 150°C (ailes, fuselage, pièces de nacelle) et sont actuellement en cours d'introduction au niveau de certaines pièces moteur (carter fan, aubes fan). Les composites thermostructuraux sont utilisés pour les conditions de fonctionnement plus sévères (>500°C) avec notamment les composites carbone/carbone (C/C) au niveau des disques de frein. Pour les parties les plus chaudes du moteur, certaines pièces fabriquées à partir de composites à matrice céramique (CMC), notamment à base de carbure de silicium (SiC), sont en cours de développement (mélangeur, arrière corps, tuyère, aubes de turbine basse pression).

Ainsi, aucun matériau composite ne répond actuellement aux exigences technico-économiques des pièces proches du moteur travaillant entre 150 et 400°C. Pour ces températures, les matériaux employés sont encore très majoritairement métalliques (acier, titane, alliages à base de nickel) ou nécessitent des protections thermiques entraînant un surcroît de masse. Avec le développement de nouveaux moteurs plus chauds et d'architectures plus compactes, la nécessité de disposer de matériaux légers, pouvant opérer dans ce domaine de températures, se fait de plus en plus forte. Des solutions existent, mais uniquement dans le cas d'applications de courtes durées ou pour des applications autorisant une thermo-dégradation des pièces.

Ce constat est à l'origine du lancement du projet COMPTINN (COMPosites Tièdes et INNovants) en 2010, dont l'enjeu est d'obtenir des matériaux composites pouvant répondre à des applications structurales dans le domaine 150-400°C sur de longues durées (comprises entre 20000 et 80000h). Ce sont ainsi 17 partenaires qui sont rassemblés autour de ce projet ; 6 relevant de grands groupes (Snecma, Herakles, Aircelle, Airbus, EADS IW, Arkema), 3 PME (Pyromeral Systems, JTT Composite et Matrasur Composites) et enfin 8 laboratoires de recherche (PIMM, PPRIME, LMT, LCTS, LCPO, MATEIS, IPREM et ICA). La stratégie mise en place au sein du projet repose sur une double approche : (i) optimiser les composites à matrices thermodurcissable et thermoplastique et (ii) adapter les composites thermostructuraux à matrice carbonée et matrice vitro-céramique.

Positionnement de l'étude et objectifs associés :

Les matériaux concernés par la présente étude sont les composites carbone/carbone. Ces matériaux présentent l'originalité d'être constitués d'un renfort fibreux densifié par une matrice de même nature chimique. L'obtention de l'effet composite provient du fait que l'élément carbone peut générer des structures diverses à l'échelle nanométrique aboutissant à des propriétés macroscopiques très différentes. La variété des fibres, des textures fibreuses et des procédés d'élaboration de la matrice permettent alors d'ajuster les caractéristiques thermomécaniques en fonction de l'application visée.

Les composites à renfort et matrice carbone se distinguent notamment par leur capacité à maintenir leurs propriétés mécaniques jusqu'à très haute température (au-delà de 2000°C). Ils ont été développés en premier lieu pour répondre aux applications imposant des conditions d'utilisation sévères telles que les tuyères d'engins propulsifs et les boucliers thermiques des corps de rentrée atmosphérique [Broquère 1985]. Leur utilisation s'est ensuite étendue au domaine du freinage aéronautique et celui de la Formule 1 en raison de leur légèreté et de leurs propriétés tribologiques. Ils sont également employés dans les applications industrielles de traitements thermiques (sole de four) ou encore dans les réacteurs de fusion nucléaire de type Tokamak.

Toutefois, malgré leurs caractéristiques attractives, ces matériaux présentent l'inconvénient majeur d'être très sensibles à l'oxydation dès 400°C [McKee 1987, Luthra 1988, Fitzer 1998]. A haute température et sous atmosphère oxydante, le carbone réagit spontanément avec l'oxygène pour former des oxydes de carbone gazeux tels que CO et CO₂. Ces phénomènes conduisent inévitablement à la dégradation progressive du matériau et particulièrement de ses propriétés mécaniques [Zhao 1985, Crocker 1991].

A ce jour, les C/C n'ont jamais été employés pour des applications structurales de longue durée dans l'aviation civile. La raison provient de leurs procédés d'élaboration coûteux qui en font des matériaux non concurrentiels ainsi qu'au récent développement de CMC à matrice auto-cicatrisante, davantage adaptés aux applications en milieu oxydant pour les températures supérieures à 500°C.

Afin de répondre au besoin du secteur aéronautique de disposer de composites pour les pièces de structures dites « tièdes », Herakles (groupe SAFRAN) a développé une première génération de matériaux C/C à procédé « bas coût ». L'enjeu de ces travaux consiste alors à prédire l'influence d'une exposition prolongée en milieu oxydant, pour des températures inférieures à 400°C, sur le comportement mécanique du composite. Dans ce contexte, les résultats recueillis devront permettre d'estimer la durabilité du matériau, de proposer d'éventuelles voies d'amélioration et plus largement d'apporter les premiers éléments nécessaires pour statuer sur le potentiel de ces composites à substituer les structures métalliques.

L'étude expérimentale passe alors par une connaissance approfondie des phénomènes d'oxydation et vise notamment à déterminer l'influence de la température, de la quantité d'oxygène et de la teneur en humidité sur la vitesse de consommation des phases carbonées. Pour cela, la démarche mise en place est basée sur une double approche :

En premier lieu, les phénomènes d'oxydation seront étudiés à l'échelle des constituants élémentaires (fibres et matrices) afin de mieux appréhender, leur contribution dans la réactivité globale du composite. En outre, cette première partie de l'étude permettra de préciser la relation existant entre l'état d'organisation structurale des matériaux carbonés et leur comportement en milieu oxydant.

Dans un second temps, l'influence de l'assemblage fibres/matrice sur la tenue à l'oxydation du matériau sera prise en compte. Le rôle des interfaces, de la fissuration ou encore de la porosité sur la propagation des espèces oxydantes sera défini. L'influence des conditions de vieillissement sur l'évolution des propriétés mécaniques résiduelles sera également caractérisée afin de définir un critère de durabilité. Ce dernier devra alors être choisi de façon à garantir le maintien des propriétés mécaniques du composite au dessus d'une valeur critique qui demeure compatible avec l'application visée.

La durabilité en milieu oxydant du composite pourra finalement être déterminée en extrapolant, à partir des lois cinétiques, les taux de pertes de masse sur des durées supérieures aux durées réelles des essais.

Présentation du manuscrit :

Ce manuscrit s'articule en quatre chapitres selon le plan suivant :

- Le premier chapitre constitue une synthèse bibliographique sur les composites C/C afin d'introduire toutes les notions nécessaires à la compréhension de ces travaux de recherche. La structuration multi-échelle, les différents procédés d'élaboration, le comportement mécanique et enfin la réactivité en milieu oxydant des matériaux carbonés seront abordés.
- Le second chapitre sera consacré à la présentation du matériau composite d'étude élaboré par voie mixte. Les principales techniques expérimentales employées y seront aussi détaillées.
- Les résultats expérimentaux portant sur la réactivité en milieu oxydant des différents constituants élémentaires (fibres et matrices) feront l'objet du troisième chapitre. Les lois cinétiques apparentes d'oxydation ainsi que les évolutions morphologiques des échantillons seront exposées. L'influence de la dégradation chimique sur les propriétés mécaniques à rupture des fibres sera également traitée au cours de ce chapitre.
- Enfin, tous les aspects ayant trait à la durabilité du composite seront abordés dans cette dernière partie. Les suivis massiques réalisés au cours des vieillissements thermiques sous atmosphère contrôlée, les évolutions morphologiques des éprouvettes et la caractérisation des propriétés mécaniques résiduelles seront présentés. Cette étude sera conclue en mettant en relation le critère de durabilité retenu vis-à-vis des conditions de fonctionnement envisagées dans le cadre du projet COMPTINN et une discussion sur la température maximale d'utilisation du matériau sera proposée.

Bibliographie :

[Broquère 1985] B. Broquère, B. Buttazoni, J.J. Choury. *Les composites carbone-carbone – leurs applications industrielles*. Introduction aux matériaux composites, 2, Matrices métalliques et céramiques, R. Naslain. Edition du CNRS, Bordeaux, 1985.

[Crocker 1991] P. Crocker, B. McEnaney. *Oxidation and fracture of a woven 2D carbon-carbon composite*. Carbon, 29, pp. 881-885, 1991.

[Fitzer 1998] E. Fitzer, L.M. Manocha. *Carbon Reinforcements and Carbon/carbon Composites*. Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K, 1998.

[Luthra 1988] K.L. Luthra. *Oxidation of carbon/carbon composites – A theoretical analysis*. Carbon, 26, pp. 217-224, 1988.

[McKee 1987] D.W. McKee. *Oxidation behavior and protection of carbon/carbon composites*. Carbon, 25, pp. 551-557, 1987.

[Zhao 1985] J.X. Zhao, R.C. Bradt, P.L. Walker Jr. *Effect of Air Oxidation at 873K on the Mechanical Properties of a Carbon-Carbon Composite*. Carbon, 23, pp. 9-13, 1985.

Sommaire

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique _____ - 9 -

1. Les carbones graphitiques _____ - 11 -

- 1.1. Aspects structuraux _____ - 11 -
- 1.2. Les défauts intra-plans _____ - 14 -
- 1.3. La graphitisation des carbones _____ - 16 -

2. Les composites Carbone/Carbone _____ - 20 -

- 2.1. Les fibres de carbone pour applications de renforcement _____ - 20 -
 - 2.1.1. Elaboration des fibres de carbone ex-PAN _____ - 21 -
 - 2.1.2. Modèles structuraux et aspects morphologiques des fibres ex-PAN _____ - 23 -
 - 2.1.3. Mécanisme de rupture _____ - 26 -
 - 2.1.4. Architecture fibreuse _____ - 27 -
- 2.2. Les matrices carbonées _____ - 28 -
 - 2.2.1. Densification par imprégnation/pyrolyse d'une résine phénolique _____ - 29 -
 - 2.2.2. Densification par infiltration chimique en phase vapeur _____ - 35 -
- 2.3. Comportement mécanique des composites C/C _____ - 40 -

3. Oxydation des matériaux carbonés _____ - 41 -

- 3.1. Les réactions hétérogènes appliquées à l'oxydation du carbone _____ - 42 -
 - 3.1.1. Généralités _____ - 42 -
 - 3.1.2. Aspects chimiques et thermodynamiques _____ - 43 -
- 3.2. Réactivité des matériaux carbonés _____ - 45 -
- 3.3. Oxydation des composites C/C _____ - 50 -
- 3.4. Influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques des composites _____ - 52 -

Conclusion _____ - 54 -

Bibliographie _____ - 55 -

Chapitre 2 : Présentation des moyens expérimentaux et du composite d'étude _____ - 65 -

1. Les techniques expérimentales _____ - 67 -

- 1.1. Caractérisations initiales des échantillons _____ - 67 -
 - 1.1.1. Composition chimique d'extrême surface _____ - 67 -
 - 1.1.2. Analyses structurales et texturales _____ - 67 -
- 1.2. Moyens de suivi de l'oxydation _____ - 72 -
- 1.3. Caractérisations post-vieillessements _____ - 74 -
 - 1.3.1. Evolutions morphologiques _____ - 74 -
 - 1.3.2. Essais de traction sur fibres de carbone _____ - 75 -
 - 1.3.3. Essais mécaniques sur matériau composite _____ - 78 -

2. Présentation du SepCarb A01	- 79 -
2.1. Elaboration du matériau	- 79 -
2.2. Etude morphologique	- 81 -
2.3. Etude structurale et texturale	- 82 -
Conclusion	- 90 -
Bibliographie	- 91 -
Chapitre 3 : Etude des phénomènes d'oxydation sur constituants élémentaires	- 93 -
1. Etude sur fibres de carbone	- 95 -
1.1. Caractérisations initiales	- 95 -
1.2. Caractérisation des cinétiques apparentes d'oxydation	- 98 -
1.3. Evolution de la morphologie de surface	- 101 -
1.4. Influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques	- 104 -
2. Etude sur pyrocarbone	- 108 -
2.1. Caractérisations initiales	- 108 -
2.2. Caractérisation des cinétiques apparentes d'oxydation	- 110 -
2.3. Evolutions morphologiques et recul des surfaces	- 112 -
3. Etude sur carbone ex-résine	- 115 -
3.1. Caractérisations initiales	- 116 -
3.2. Comportement en milieu oxydant	- 119 -
3.2.1. Identification des lois cinétiques apparentes	- 119 -
3.2.2. Analyses par TPD et mesures d'ASA	- 121 -
3.2.3. Essais d'oxydation à basse température	- 124 -
3.3. Evolutions morphologiques de surface	- 125 -
4. Bilan sur la réactivité des constituants	- 127 -
5. Influence des traitements thermiques sur le carbone ex-résine	- 131 -
5.1. Evolution de la composition chimique de surface	- 132 -
5.2. Evolutions structurales	- 134 -
5.3. Influence sur la réactivité globale en milieu oxydant	- 137 -
5.4. Influence sur la morphologie de surface	- 139 -
Conclusion	- 141 -
Bibliographie	- 143 -

Chapitre 4 : Durabilité en milieu oxydant du composite SepCarb A01	- 146 -
1. Tenue à l'oxydation du composite d'étude	- 148 -
1.1. Suivi massique et lois cinétiques	- 148 -
1.2. Analyse morphologique des dommages liés à l'oxydation	- 150 -
1.3. Rôle du revêtement externe de pyrocarbone	- 154 -
2. Détermination des propriétés mécaniques résiduelles	- 157 -
2.1. Comportement mécanique en traction	- 157 -
2.2. Comportement mécanique en flexion trois points	- 163 -
3. Détermination de la durabilité du SepCarb A01 en milieu oxydant	- 166 -
Conclusion	- 174 -
Bibliographie	- 176 -
Conclusion générale	- 177 -

Chapitre 1 :
Synthèse bibliographique

Sommaire chapitre 1

1. Les carbones graphitiques	- 11 -
1.1. Aspects structuraux	- 11 -
1.2. Les défauts intra-plans	- 14 -
1.3. La graphitisation des carbones	- 16 -
2. Les composites Carbone/Carbone	- 20 -
2.1. Les fibres de carbone pour applications de renforcement	- 20 -
2.1.1. Elaboration des fibres de carbone ex-PAN	- 21 -
2.1.2. Modèles structuraux et aspects morphologiques des fibres ex-PAN	- 23 -
2.1.3. Mécanisme de rupture	- 26 -
2.1.4. Architecture fibreuse	- 27 -
2.2. Les matrices carbonées	- 28 -
2.2.1. Densification par imprégnation/pyrolyse d'une résine phénolique	- 29 -
2.2.2. Densification par infiltration chimique en phase vapeur	- 35 -
2.3. Comportement mécanique des composites C/C	- 40 -
3. Oxydation des matériaux carbonés	- 41 -
3.1. Les réactions hétérogènes appliquées à l'oxydation du carbone	- 42 -
3.1.1. Généralités	- 42 -
3.1.2. Aspects chimiques et thermodynamiques	- 43 -
3.2. Réactivité des matériaux carbonés	- 45 -
3.3. Oxydation des composites C/C	- 50 -
3.4. Influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques des composites	- 52 -
Conclusion	- 54 -
Bibliographie	- 55 -

L'élaboration des composites carbone/carbone repose sur l'utilisation d'un renfort fibreux, dont le rôle est de supporter l'essentiel de la charge appliquée, densifiée par une matrice qui permet de répartir les efforts et d'assurer la cohésion du matériau. Les constituants élémentaires de ces matériaux sont des composés carbonés non cristallins. Ils sont issus de la décomposition d'un précurseur organique qui peut se trouver à l'état condensé ou gazeux. Leur structure est intimement liée à la nature et à la composition chimique du précurseur choisi ainsi qu'aux traitements successifs imposés lors de l'élaboration. Tous ces paramètres auront une influence directe sur les propriétés de ces matériaux et leur réactivité en milieu oxydant.

Ce premier chapitre s'articule en trois parties. La première sera consacrée aux carbones graphitiques et permettra d'introduire les notions de structuration multi-échelle et de désordre inhérentes à ce type de matériaux. Les procédés d'élaboration et les propriétés des composites C/C seront présentés dans un second temps. Enfin, la dernière partie traitera des phénomènes d'oxydation du carbone et leur influence sur le comportement mécanique des composites.

1. Les carbones graphitiques

1.1. Aspects structuraux

La configuration électronique de l'atome de carbone permet l'établissement de trois types d'hybridations, sp^1 , sp^2 et sp^3 qui sont à l'origine du polymorphisme des composés carbonés. Les états d'hybridation des orbitales s et p conduisent à la liaison tétraédrique (sp^3) du diamant, à la liaison planaire aromatique (sp^2) du graphite et enfin à la liaison linéaire (sp^1) des carbynes. Chaque type de phase peut ensuite être sous-divisé en polytypes présentant des structures cristallines différentes (graphite hexagonal ou rhomboédrique par exemple). Des états d'hybridation mixtes entre sp^2 et sp^3 peuvent également exister dans le cas des fullérènes (sp^{2+6}). Outre ces allotropes organisées, de nombreux composés carbonés se présentent sous forme désordonnée. Ils sont obtenus hors des conditions d'équilibre thermodynamique et sont constitués majoritairement de carbone élémentaire (> 90% en masse) associé principalement à de l'oxygène et de l'hydrogène. Ces composés présentent une structure lamellaire constituée de noyaux aromatiques polycondensés formant un réseau hexagonal bidimensionnel. Ils sont ainsi qualifiés de graphitiques (atomes majoritairement tri-coordonnés hybridés sp^2). Le graphite hexagonal constitue l'état parfait de cette organisation avec un empilement bi-périodique (type -ABAB-) et parallèle des plans graphitiques (**Figure 1a**). La distance entre deux atomes de carbone d'un même plan est de 0,142 nm alors qu'entre les plans elle s'élève à 0,335 nm. Dans ce système, chaque atome de carbone possède trois valences saturées (électrons σ hybridés sp^2) dans le plan et une valence libre. L'ensemble des valences libres de chaque plan forme un nuage électronique délocalisé (électrons π). Les liaisons entre les atomes d'une même couche sont covalentes (énergie de liaison de $520 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) alors que les liaisons entre plans successifs sont beaucoup plus faibles (interactions électrostatiques de type Van Der Waals avec une énergie de l'ordre de $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Les bords de plans sont appelés faces prismatiques et présentent idéalement une configuration zigzag ou armchair (**Figure 1b**).

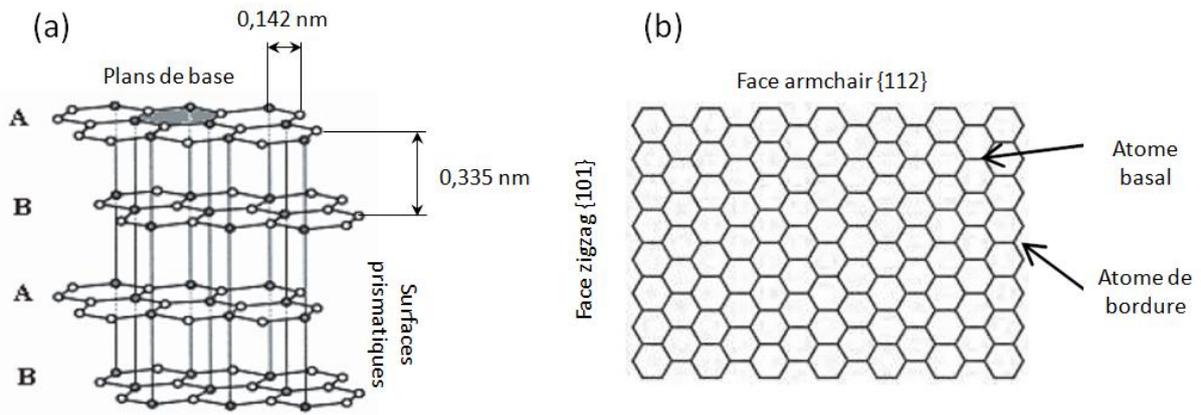


Figure 1 : Structure du graphite hexagonal. Adapté de [Donnet 2006a] et [Pierson 1993].

Les carbones considérés dans cette étude sont constitués de paquets de plans graphitiques de taille variable et de structure turbostratique. Ce terme (du latin *turbo* : tourbillon) fut suggéré initialement par J. Biscoe et al. [Biscoe 1942] pour désigner la rotation aléatoire et la perte de symétrie selon l'axe d'empilement des plans carbonés. Ces structures ne donnent pas lieu à un ordre tridimensionnel à longue distance en raison de la présence de défauts atomiques et d'imperfections dans l'empilement des plans. Outre l'orientation aléatoire des plans, les séquences d'empilement peuvent se faire selon des translations aléatoires qui ne respectent plus le schéma bien défini de type -ABAB- du graphite hexagonal pur.

Il existe néanmoins, localement, des domaines au sein desquels les atomes s'ordonnent suivant des couches planes, empilées de façon parallèle et équidistante. Ces séquences d'empilement constituent les Unités Structurales de Base (USB) ou domaines cohérents et sont assimilés à des cristallites [Oberlin 1989]. Les plans graphéniques sont plus étendus que les USB mais présentent des ondulations par rapport à la structure parfaitement plane du graphite (Figure 2).

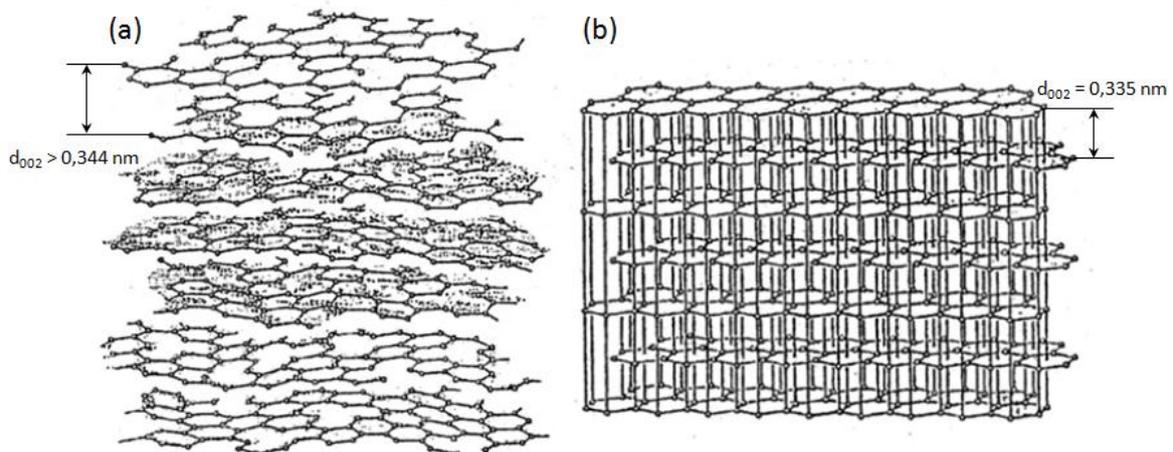


Figure 2 : Illustration de l'aspect ondulé d'un carbone turbostratique (a) par rapport à un monocristal de graphite (b). Adapté de [Bokros 1969].

Le degré d'organisation de ces carbones repose sur les caractéristiques et l'agencement spatial des domaines cohérents. Les USB sont décrites à travers trois grandeurs caractéristiques : d_{002} qui correspond à la distance entre deux plans successifs et les longueurs de cohérence L_a et L_c qui représentent respectivement l'extension latérale des domaines et la hauteur d'empilement des plans (**Figure 3**). Ces paramètres, déterminables par les techniques de diffraction électronique à aire sélectionnée (DEAS) ou de rayons X (DRX), caractérisent la structure du composé carboné. Des orientations moléculaires locales (OML) peuvent également être définies à partir du nombre N de plans empilés et des longueurs L_1 ($\approx L_a$) et L_2 correspondant respectivement à l'étendue des franges parfaites (sans distorsion) et à la longueur totale des franges (avec distorsion). Ces paramètres sont notamment accessibles par des techniques d'imagerie en haute résolution (franges de réseau) obtenue par microscopie électronique en transmission (MET-HR). La notion de texture est alors introduite pour qualifier la distribution spatiale des cristallites entre elles, qui peuvent parfois impliquer une organisation à longue distance héritée des OML (correspondant à un domaine anisotrope) acquises au cours de la carbonisation.

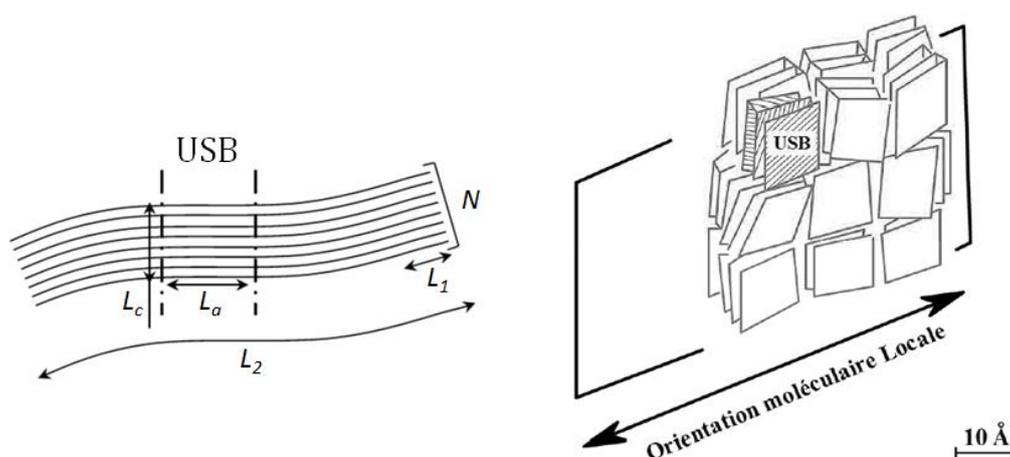


Figure 3 : Illustration des longueurs de cohérence et des orientations moléculaires locales d'un composé carboné. Adapté de [Bourrat 1986, Bourrat 1993].

Les carbones graphitiques sont ainsi des matériaux multi-échelles avec trois niveaux essentiels de description [Delhaès 2010] :

- L'échelle sub-nanométrique et nanométrique qui définit l'ordre à courte distance, le type de coordination des atomes de carbone et les déformations des angles de liaison. Il s'agit du niveau du volume cohérent élémentaire (ou cristallite),
- L'échelle sub-micronique et micronique qui définit l'agencement spatial des volumes cohérents (texture isotrope ou degré d'anisotropie). La distribution des domaines anisotropes entre eux peut éventuellement impliquer des éléments de symétrie globale : plan, axe ou point de symétrie (**Figure 4**),
- L'échelle macroscopique qui correspond à la morphologie de surface du matériau et à son aspect visuel.

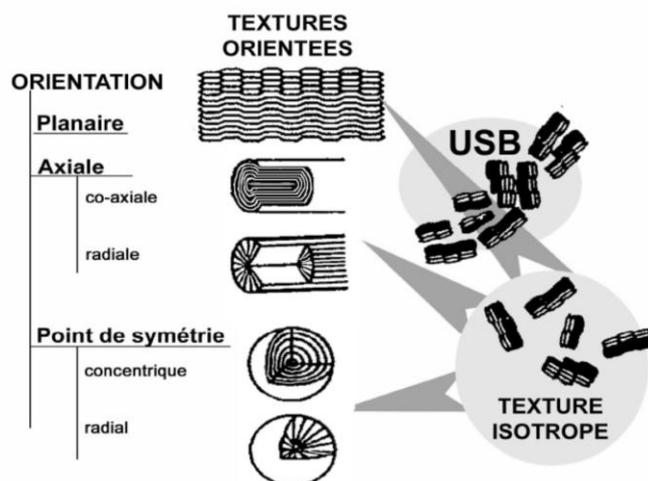


Figure 4 : Aspects texturaux et éléments de symétrie des composés carbonés graphitiques [Delhaès 2010].

1.2. Les défauts intra-plans

La présence de défauts intra-plans, qu'ils soient ponctuels ou linéaires, participent également de façon active au désordre des phases carbonées et donc à la modification des propriétés intrinsèques du matériau et de sa réactivité. La présence de tels défauts peut s'accompagner d'un réarrangement local des atomes de carbone afin d'acquiescer une structure plus stable énergétiquement. Cette réorganisation structurale est rendue possible par les différents états d'hybridation que peut présenter l'atome de carbone et la formation de cycles non hexagonaux [Banhart 2011].

Les défauts ponctuels regroupent les défauts de position (défauts de type Stone-Thrower-Wales, lacunes simples ou multiples) et les défauts de composition (atomes de carbone interstitiels ou hétéroéléments en position de substitution ou d'insertion).

Les défauts de type Stone-Thrower-Wales (STW) [Thrower 1969, Stone 1986] correspondent à la transformation de quatre hexagones en deux pentagones et deux heptagones par rotation à 90° d'une liaison C-C (Figure 5a, 5b). Ce type de défauts n'implique pas l'arrivée ou le départ d'atomes de carbone et ne provoque pas non plus de liaisons pendantes.

Les défauts lacunaires sont quant à eux liés au départ d'un ou plusieurs atome(s) de carbone. Dans le cas d'une lacune simple, le réarrangement des atomes conduit à la formation de deux cycles, respectivement à 9 atomes et 5 atomes, ainsi qu'à la création d'une liaison pendante (Figure 5c, 5d). Les lacunes multiples peuvent être liées à la coalescence de lacunes simples ou au départ de plusieurs atomes. Ce type de défaut ne provoque pas nécessairement de liaisons pendantes mais peut conduire à la création de cycles à 5 et 7 atomes ou à la formation de lignes de dislocation [Jeong 2008].

Les atomes en position d'insertion peuvent se positionner à l'aplomb d'un cycle, d'un atome de carbone ou d'une liaison C-C en perturbant l'hybridation locale des atomes du réseau. Ces modifications peuvent générer de nouvelles liaisons covalentes, y compris inter-plans [Teobaldi 2010]. Les atomes en position de substitution sont, le plus souvent, délocalisés par rapport au plan

de graphène en raison d'une longueur de liaison plus importante qu'une liaison C-C [Krasheninnikov 2009] ou peuvent être simplement physisorbés (interactions de Van Der Waals).

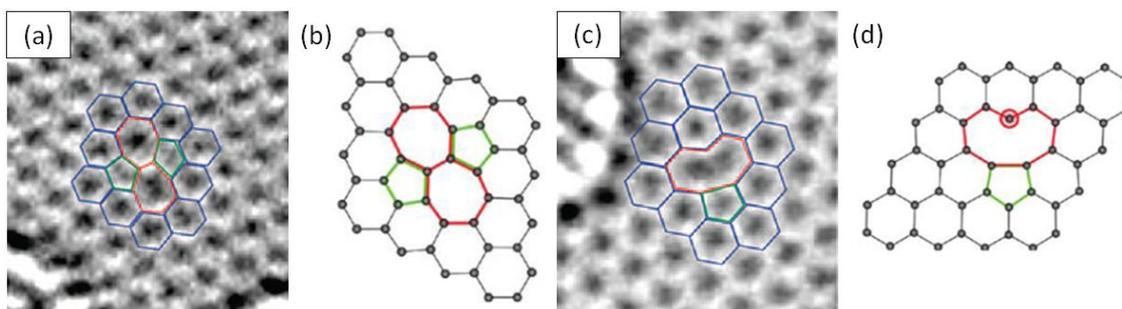


Figure 5 : Exemples de défauts métastables observés par MET-HR et structures atomiques associées obtenues par calculs quantiques DFT (Density Functional Theory). (a) et (b) défaut de type Stone-Thrower-Wales. (c) et (d) défaut lacunaire simple. [Meyer 2008, Banhart 2011].

Enfin, les défauts linéaires correspondent à des dislocations ou des lignes de reconstruction des défauts précédemment abordés. Ces lignes peuvent notamment être constituées de paires pentagones/heptagones et constituer des « joints de grain » connectant des domaines aromatiques bien organisés d'orientation différente [Jeong 2008, Yazayev 2010, Leyssale 2012].

Tous ces défauts peuvent coexister sur les différents plans et migrer sous l'effet de la température. Par ailleurs, les réorganisations locales impliquant la création de cycles non hexagonaux peuvent entraîner des modifications topologiques et ainsi perturber l'ordre structural. Il est notamment possible d'avoir des interconnexions entre les plans selon la direction d'empilement et une modification locale du degré d'hybridation des atomes de carbone. La présence de pentagones et d'heptagones induira respectivement une courbure positive et négative [Ebbesen 1995]. La création d'une paire pentagone-heptagone n'entraînera en revanche pas de forte courbure du plan de graphène. Une représentation schématique de la courbure des plans induits par la présence de cycles non hexagonaux est proposée à la Figure 6.

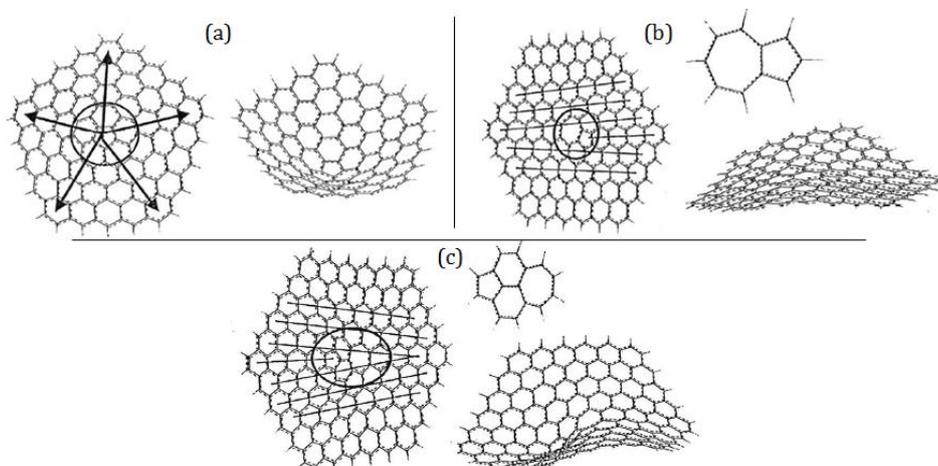


Figure 6 : Défauts de structure résultant (a) d'un pentagone entouré d'hexagones, (b) d'un cycle à 5 atomes en voisinage direct avec un cycle à 7 atomes et (c) d'un cycle à 5 atomes en voisinage indirect avec un cycle à 7 atomes (séparés par une unité de type naphthalène). D'après [Dong 2002].

1.3. La graphitisation des carbones

Les matériaux carbonés issus de précurseurs organiques s'inscrivent dans un processus d'évolution structurale de type graphitisation. Selon la nature et la composition chimique du précurseur, le degré d'organisation du composé peut évoluer différemment sous l'influence de la température de traitement (dénommé HTT pour plus haute température de traitement subie) jusqu'à tendre, de façon plus ou moins prononcée, vers la structure du graphite hexagonal. A. Oberlin [Oberlin 1984] propose une schématisation en quatre étapes de ces phénomènes (Figure 7). Le passage d'une étape à l'autre nécessite le départ d'un certain type de défauts bloquant toute évolution microtexturale et structurale subséquente. Outre les techniques de diffraction et les observations par MET, la spectroscopie Raman se révèle alors particulièrement adaptée pour caractériser l'évolution des défauts peu énergétiques [Rouzaud 1983, Lespade 1984, Vallerot 2006] et plus largement l'état d'organisation structurale des carbones [Tuinstra 1970, Knight 1989].

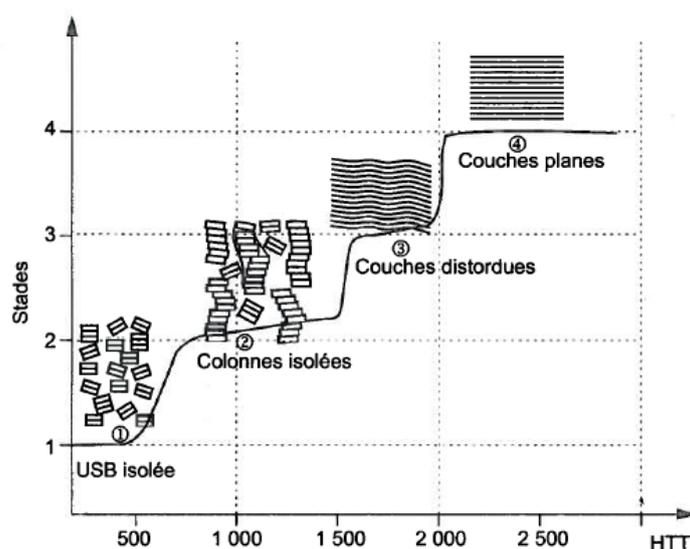


Figure 7 : Principaux stades d'organisation structurale de carbone en fonction de la température de traitement thermique [Oberlin 1984].

La 1^{ère} étape correspond à la décomposition thermique du précurseur (pyrolyse) avec le départ d'une partie des hétéro-atomes (H, O, N, S ...). Les liaisons C-H et C-C aliphatiques se rompent et forment des radicaux libres. En fin de pyrolyse, les radicaux commencent à s'assembler pour former des ensembles polyaromatiques (HAP : hydrocarbures aromatiques polycycliques). Entre 700 et 1000°C, les HAP s'assemblent latéralement et s'empilent pour former les USB (phénomènes de carbonisation primaire).

Au cours de la 2^{ème} étape entre 1000 et 1500°C, la transformation se poursuit avec le début des phénomènes de carbonisation secondaire. Les USB tendent à se rapprocher et à s'empiler (légère augmentation du nombre de plans empilés mais le paramètre L_a n'évolue que très peu). L'association des couches aromatiques se fait face à face provoquant ainsi la formation de colonnes individuelles

fléchies dont l'extension est limitée par la persistance d'USB isolées et désorientées. La présence de défauts en périphérie des USB ne permet pas leur coalescence bord à bord.

Au-delà de 1500°C, la 3^{ème} étape est marquée par l'élimination des derniers hétéroéléments (fin de la carbonisation secondaire). Les défauts interstitiels sont progressivement éliminés. La coalescence latérale des colonnes aboutit à la formation de couches graphéniques distordues régulièrement empilées. Vers 2000°C, un domaine orientationnel à longue distance commence à s'instaurer.

Enfin, au-delà de 2000°C, la 4^{ème} et dernière étape est associée au phénomène de graphitisation à proprement parler. L'énergie est alors suffisante pour permettre la migration des défauts intra-plans et la relaxation des distorsions au sein des couches. Par conséquent, les longueurs de cohérence L_a et L_c augmentent de façon très marquée. Les empilements s'organisent avec une diminution de la distance interplanaire (distance d_{002}) et tendent à se rapprocher de l'ordre tridimensionnel du graphite hexagonal.

Le phénomène de graphitisation peut se produire complètement dans le cas des carbones qualifiés de graphitables. Ils sont généralement issus de précurseurs contenant essentiellement de l'hydrogène comme hétéroatome. Toutefois, il existe également des carbones qui ne présentent pas d'aptitude à la graphitisation car les étapes 3 et 4 de la **Figure 7** ne se produisent pas, y compris après un traitement à 3000°C. Ces composés proviennent de corps plus riches en oxygène ou pauvre en hydrogène. La **Figure 8** représente l'évolution typique des longueurs de cohérence L_c et L_a pour des carbones graphitables et non graphitables.

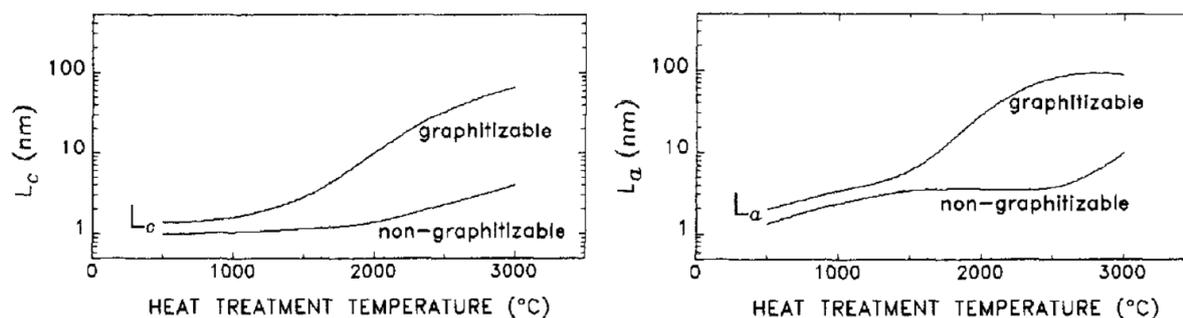


Figure 8 : Evolution typique des longueurs de cohérence L_c et L_a pour des carbones graphitables et non graphitables [Emmerich 1995].

Dès 1951, R.E. Franklin [Franklin 1951] avait déjà pu établir une distinction entre les carbones graphitables et non graphitables en fonction du degré d'orientation des cristallites (**Figure 9**). Cet auteur rapporte que les différences de structures sont apparentes dès les premiers instants de la carbonisation. Dans le cas des carbones non graphitables, le précurseur est fortement réticulé immobilisant ainsi la structure, la transformation en carbone ne passe pas par une phase liquide. L'orientation des cristallites est aléatoire et le résidu carboné présente une structure microporeuse avec une importante surface interne (structure par exemple à l'origine des carbones activés). En revanche, pour les carbones graphitables, les cristallites ont beaucoup plus tendance à s'aligner les

unes par rapport aux autres lors du processus de transformation. Ces carbones sont plus tendres et moins poreux que les carbones non graphitables. A. Oberlin [Oberlin 1984] précise que les deux conditions indispensables pour qu'un carbone soit graphitable sont ; (i) les domaines cohérents doivent être de taille suffisamment petite pour permettre la migration des défauts et (ii) les domaines cohérents doivent être parallèles sur des distances les plus grandes possibles.

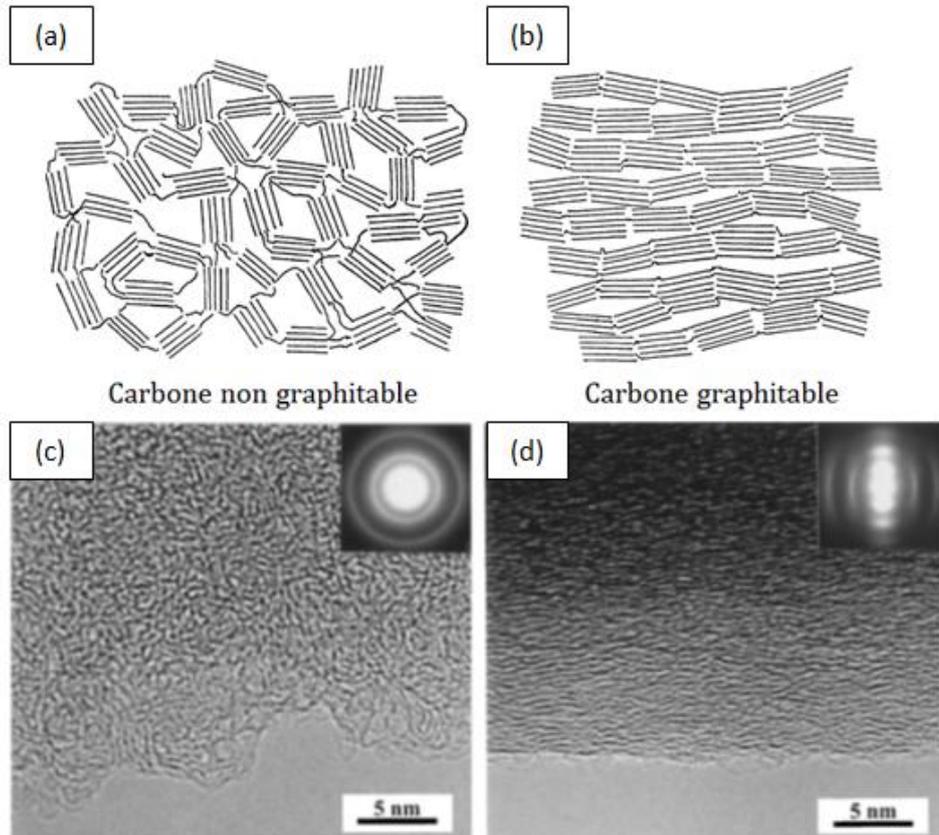


Figure 9 : (a) et (b) représentation schématique de la texture des carbones en fonction de leur aptitude à la graphitisation [Franklin 1951]. (c) et (d) Mise en évidence expérimentale : clichés MET-HR et DEAS associés d'un carbone respectivement non graphitable (carbone ex-saccharose traité à 1000°C) et graphitable (carbone ex-anthracène traité à 1000°C) [Harris 2000].

Toutefois, le modèle de R.E. Franklin n'apporte pas d'éléments quant à la nature des jonctions entre cristallites. La présence de domaines d'hybridation sp^3 (état d'hybridation constitutif des phases diamantés) dans les carbones non graphitables fut alors suggérée, notamment par S. Ergun et al. [Ergun 1962] en se basant sur des analyses par DRX, permettant ainsi d'expliquer la texture isotrope et la grande dureté de ces carbones. Ce postulat fut néanmoins réfuté par P.J.F. Harris et al. [Harris 1997a] dans la mesure où ce type d'hybridation est instable à haute température et ne serait pas compatible avec une résistance à la graphitisation à haute température. En se basant sur des observations par MET-HR d'échantillons non graphitables traités à haute température (jusqu'à 2600°C), ces derniers auteurs mettent en évidence la présence de structure graphéniques courbes (positives et négatives) et facettés (Figure 10) rappelant les fullerènes [Kroto 1985].

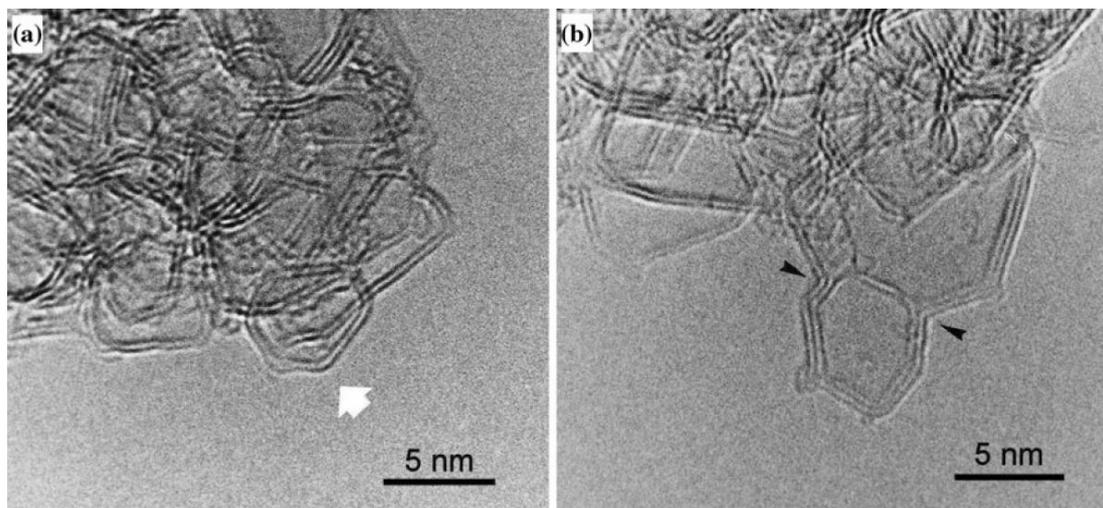


Figure 10 : Mise en évidence de la présence de structures graphéniques courbes et d'unités fermées de type fullérène présentes dans un carbone non graphitable dérivé du chlorure de polyvinylidène PVDC traité à 2600°C. (a) micrographie montrant une structure fermée. (b) micrographie du même échantillon montrant des régions à courbure négative. [Harris 2013].

Différents modèles atomistiques concernant les carbones désordonnés tels que les carbones issus du saccharose [Pikunic 2003, Jain 2006, Jain 2007] où les carbones vitreux [Petersen 2003] ont depuis été proposés en se basant sur des méthodes de reconstruction de type Monte Carlo (RMC : Reverse Monte Carlo ou HRMC : Hybrid Reverse Monte Carlo). Ces modèles montrent un caractère sp^2 compris entre 50 et 90%. La proportion de cycles à 6 atomes domine mais un nombre significatif de cycles à 5 et 7 atomes est également présent. Ces carbones sont ainsi constitués de segments de graphène, interconnectés de façon complexe, et contenant de nombreux défauts ainsi que des courbures. La **Figure 11** présente une illustration du modèle d'A.H. Farmahini et al. [Farmahini 2013] d'un carbone nanoporeux obtenu par chloration d'un précurseur β SiC à 800°C, sur laquelle la présence de défauts de type Stone-Thrower-Wales (STW) entraîne un défaut topologique.

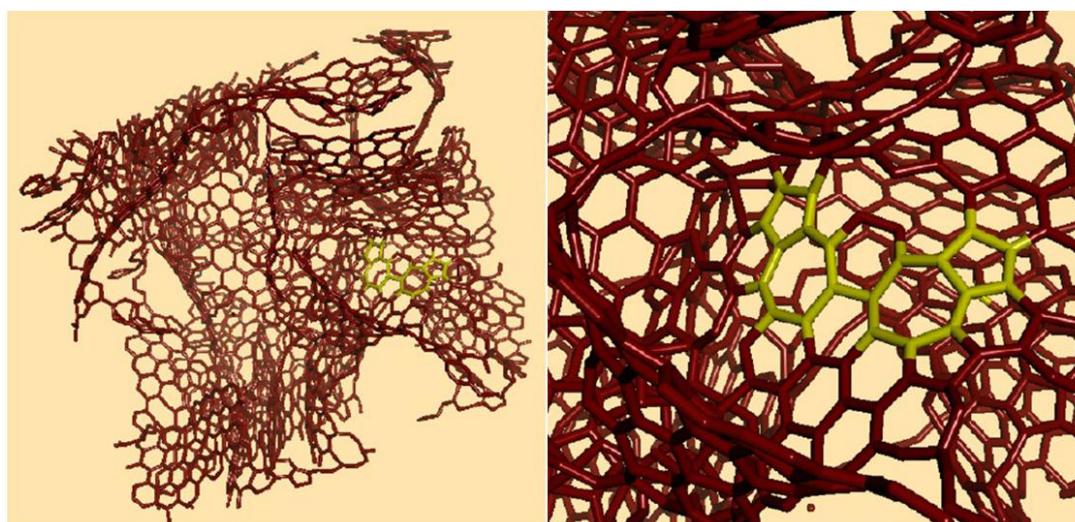


Figure 11 : Modèle structural d'un carbone nanoporeux mettant en évidence la présence de cycles non hexagonaux avec un défaut de type STW [Farmahini 2013].

2. Les composites Carbone/Carbone

2.1. Les fibres de carbone pour applications de renforcement

Pour des raisons de performances et de coût, les fibres de carbone sont principalement produites à partir du polyacrylonitrile (PAN), de brai (isotrope ou anisotrope), ou encore de rayonne (fibre issue du traitement chimique de la cellulose). Des fibres issues du craquage en phase vapeur d'un hydrocarbure peuvent également être produites. La nature du précurseur ainsi que les conditions d'élaboration permettent d'adapter les caractéristiques de la fibre en fonction de l'application visée [Donnet 2006b]. Les fibres ex-rayonne trouvent des applications dans les matériaux d'ablation en raison de leur faible conductivité thermique, permettant de limiter l'échauffement des éléments sous-jacents. Les fibres ex-brai isotropes sont considérées comme des fibres d'usage général en raison de leur faible module et résistance mécanique. Les fibres vapodéposées concernent des applications spécifiques liées à leur grande conductivité électrique et thermique. Les fibres ex-PAN ou issues de brais dits « mésophases » sont quant à elles utilisées pour les applications de renforcement et couvrent un vaste domaine de propriétés mécaniques (**Figure 12**). Le PAN permet d'obtenir des fibres de haute résistance mécanique (HR), de module intermédiaire (IM) ou encore de haut module (HM) alors que l'utilisation de brai anisotrope permet d'aboutir à des fibres de très haut module (THM) mais de résistance mécanique moyenne.

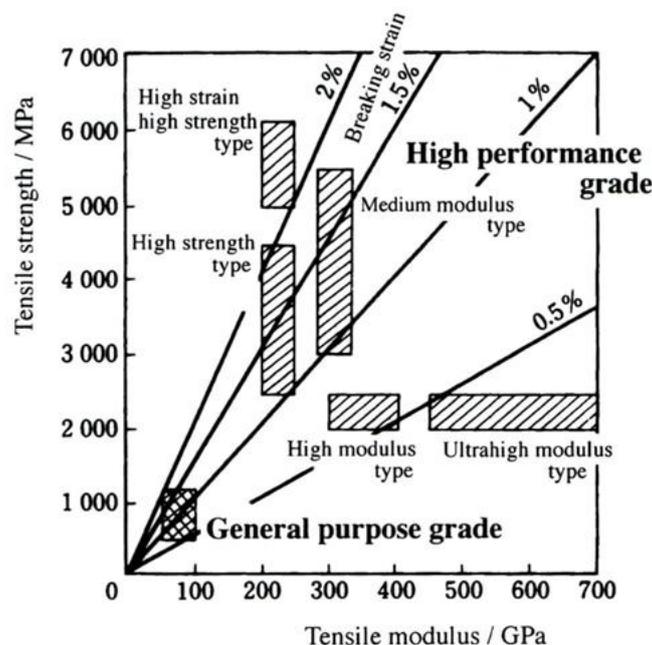


Figure 12 : Classification des fibres de carbone en fonction de leurs propriétés mécaniques [Inagaki 2000].

Le renfort du matériau d'étude est constitué de fibres ex-PAN HR qui constitue le précurseur le plus largement utilisé industriellement. Le procédé d'élaboration et les principales propriétés de ces fibres sont brièvement présentés dans les paragraphes suivants.

2.1.1. Elaboration des fibres de carbone ex-PAN

Le PAN est un polymère thermoplastique qui présente un taux de carbone d'environ 68%. Il est généralement préparé avec d'autres comonomères pouvant jouer le rôle de plastifiant et faciliter l'étape de stabilisation. L'orientation des chaînes macromoléculaires est obtenue par filage et étirage des monofilaments. Les fibres sont rassemblées sous forme de mèches, généralement constituées de 1000 jusqu'à 24000 filaments. La nature des solutions employées pour le filage est d'une grande importance pour la pureté du PAN et donc pour la stabilité thermique des fibres de carbone ultérieures [Guigon 1985, Ismail 1991]. Les étapes essentielles de transformation chimique du PAN en carbone sont présentées Figure 13.

Les mèches de polymère sont tout d'abord stabilisées par oxydation ménagée entre 200 et 300°C. Une tension mécanique est appliquée pour maintenir l'orientation préférentielle des chaînes. La formation de groupements oxygénés (-OH, C=O, -COOH), nécessaires à la réticulation des chaînes, est accompagnée par des réactions de cyclisation et de déshydrogénation. A l'issue de la stabilisation, le PAN présente une structure « en échelle » et se trouve dans un état infusible thermiquement stable. Les chaînes contiennent alors environ 10% d'oxygène.

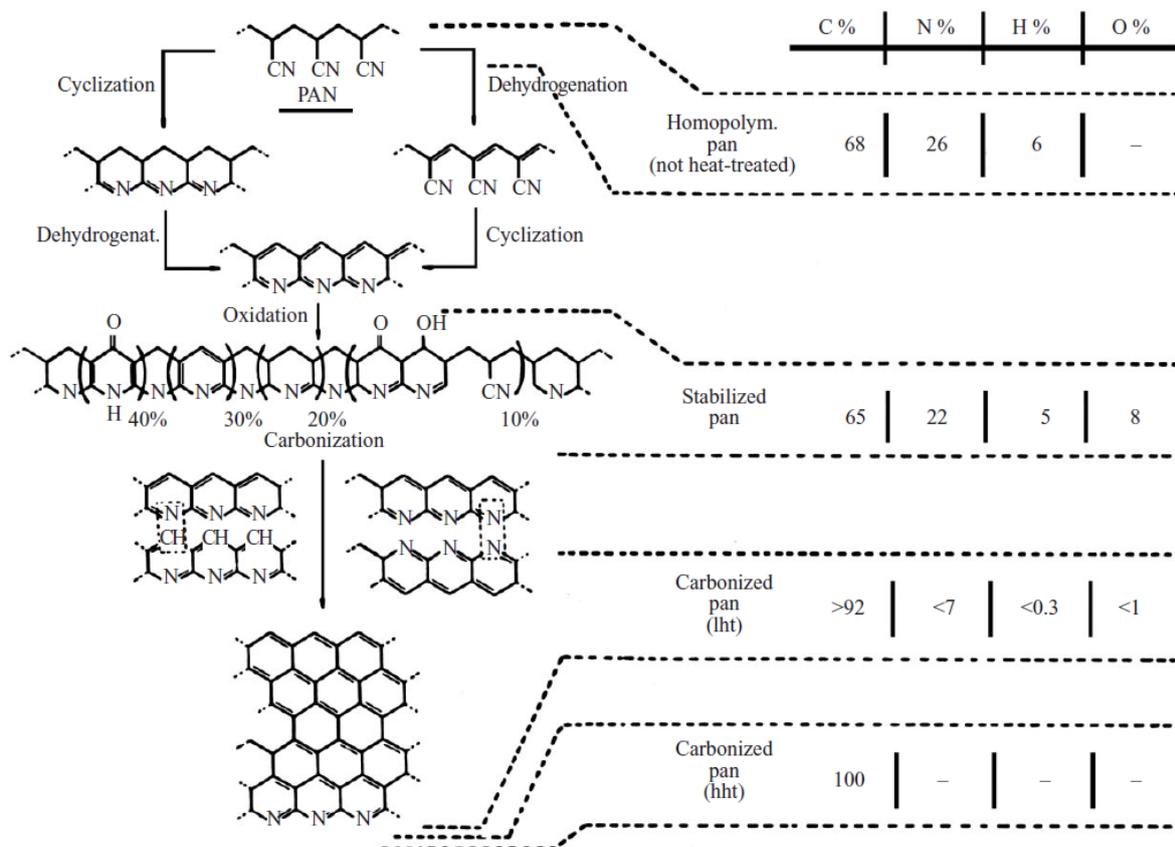


Figure 13 : Evolution de la structure chimique de fibres ex-PAN au cours de leur élaboration [Manocha 2001].

L'étape de carbonisation est ensuite réalisée sous atmosphère inerte jusqu'à une température comprise entre 1000 et 1500°C. La perte de masse est d'environ 50% mais l'étape de stabilisation

permet d'éviter la scission des chaînes lors de l'élimination des hétéro-éléments [Edie 1998]. Les USB sont désordonnées et peu développées. La structure globale est orientée axialement et froissée dans la section transversale. Les fibres carbonisées contiennent entre 90 et 97% de carbone, moins de 10% d'azote, environ 1% d'oxygène et moins de 1% d'hydrogène.

Une étape facultative de traitement thermique à haute température, éventuellement sous tension mécanique, peut être réalisée entre 2000 et 3000°C pour favoriser une plus forte croissance des USB et améliorer l'orientation axiale des plans carbonés. Les fibres sont alors constituées de plus de 99% de carbone. Des traitements de surface peuvent être imposés pour moduler la force de la liaison avec la matrice et apporter un comportement composite (modification de la rugosité et/ou de la réactivité de surface des fibres). Enfin, un traitement d'ensimage permet de faciliter la mise en œuvre ultérieure des fibres.

Les fibres ainsi élaborées sont constituées de carbone dit turbostratique et les propriétés mécaniques sont alors directement liées à l'organisation structurale (Figure 14). La résistance à la traction augmente progressivement jusqu'à une température de carbonisation de 1400°C puis diminue jusqu'à 1800°C. Cette diminution est à relier à l'élimination de l'azote et à la formation de défauts associés. Au-delà de cette température, l'élimination totale des atomes d'azote permet une réorganisation structurale du carbone et une élimination progressive des défauts [Fitzer 1986]. Le module, quant à lui, ne fait qu'augmenter car celui-ci est davantage influencé par l'orientation des cristallites par rapport à l'axe de la fibre [Bacon 1969, Ruland 1969]. Le traitement à haute température permet donc d'obtenir des fibres de haut module.

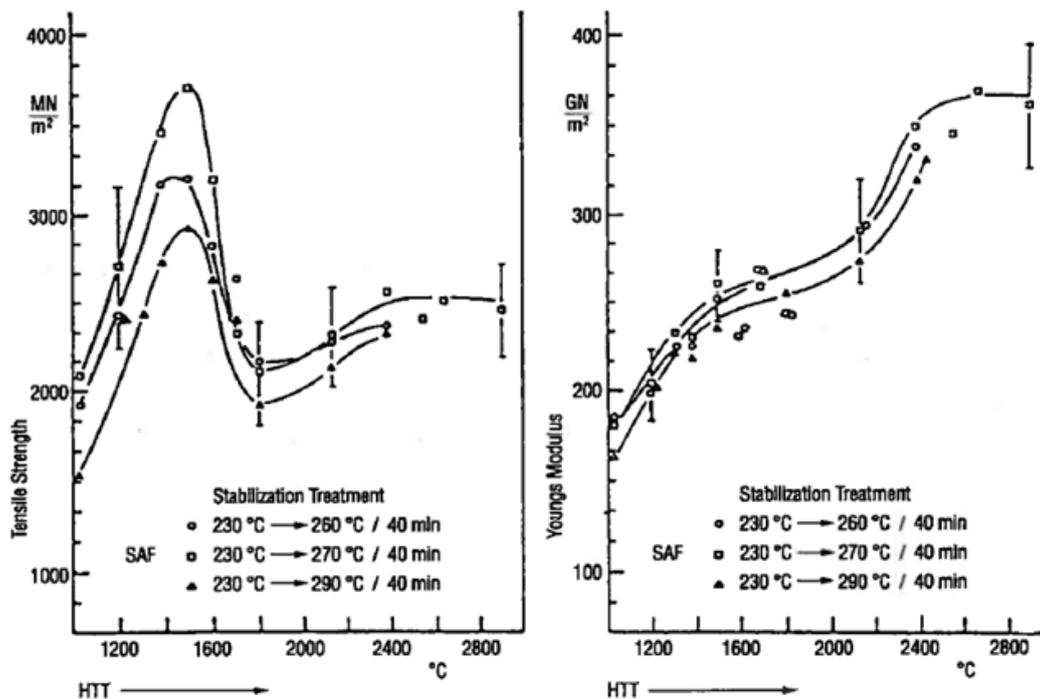


Figure 14 : Influence de la température de traitement thermique sur les propriétés mécaniques de fibres ex-PAN stabilisées selon différentes conditions [Fitzer 1986].

2.1.2. Modèles structuraux et aspects morphologiques des fibres ex-PAN

▪ Modèles structuraux

Le premier modèle structural fut proposé par R. Perret et al. [Perret 1970] à partir de caractérisations réalisées par DRX et microscopie électronique. Ces auteurs assimilent la structure des fibres à des rubans orientés majoritairement de façon parallèle à l'axe de la fibre. Ces rubans forment des micro-fibrilles aux contours plissés avec la présence de porosités entre les rubans (Figure 15). Toutefois, ce modèle ne permet pas d'expliquer la cohésion latérale à l'intérieur des fibres.

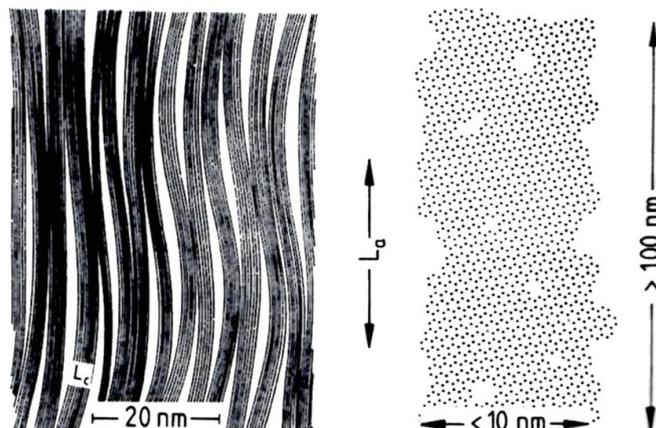


Figure 15 : Modèle structural des fibres ex-PAN proposé par R. Perret et al. [Perret 1970].

Par la suite, R.J. Diefendorf et al. [Diefendorf 1975] proposèrent un modèle pour les fibres haut module à partir d'observations par MET (Figure 16). Tout comme le précédent modèle présenté, la structure des fibres est assimilée à des rubans parallèles et froissés mais dont l'épaisseur et l'amplitude des ondulations augmenteraient avec la valeur du module. L'entrelacement de ces rubans expliquerait alors la cohésion latérale des fibres. Au niveau de la section transverse, les plans de graphène sont orientés de façon radiale au cœur de la fibre et arrangés sous la forme de la structure d'un oignon en périphérie.

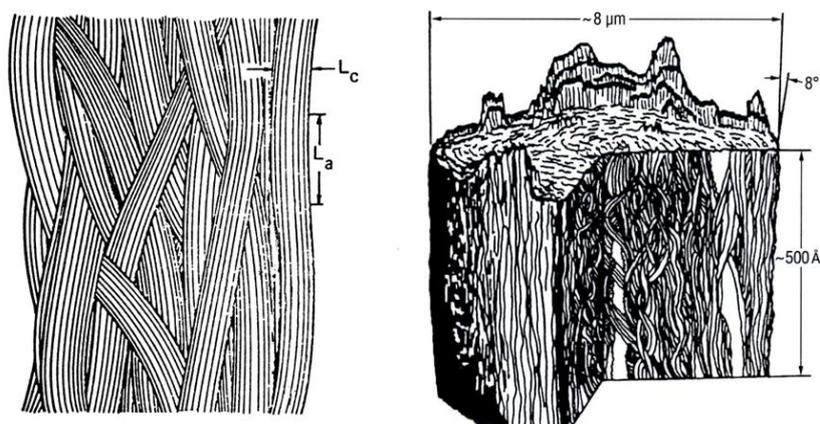


Figure 16 : Modèle structural d'une fibre ex-PAN haut module proposé par R.J. Diefendorf et al. [Diefendorf 1975].

Sur la base d'observations par MET en mode haute résolution, S.C. Bennett et al. [Bennet 1979] proposèrent un nouveau modèle (Figure 17) pour les fibres haut module où les cristallites s'interconnectent avec des orientations légèrement différentes. Avec une représentation en trois dimensions, ce modèle illustre également la différence d'organisation entre le cœur et la surface externe des fibres. Au niveau du cœur, les plans sont enchevêtrés et principalement orientés selon l'axe de la fibre alors qu'en périphérie ils sont davantage orientés de façon parallèle à la surface. Entre ces deux régions, les couches s'enroulent fortement et ménagent des pores allongés.

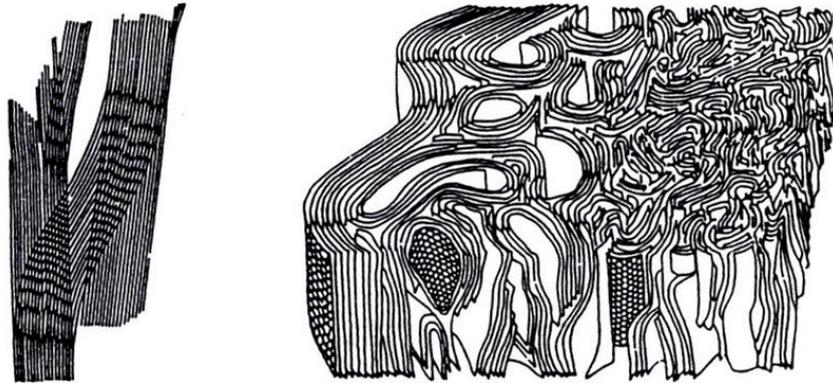


Figure 17 : Modèle de S.C. Bennett et al. pour les fibres de haut module [Bennet 1979].

De la même façon, M. Guigon et al. [Guigon 1984a, Guigon 1984b] s'appuient sur de nombreuses observations par MET pour proposer deux modèles permettant de décrire la structure des fibres ex-PAN haute résistance et haut module (Figure 18).

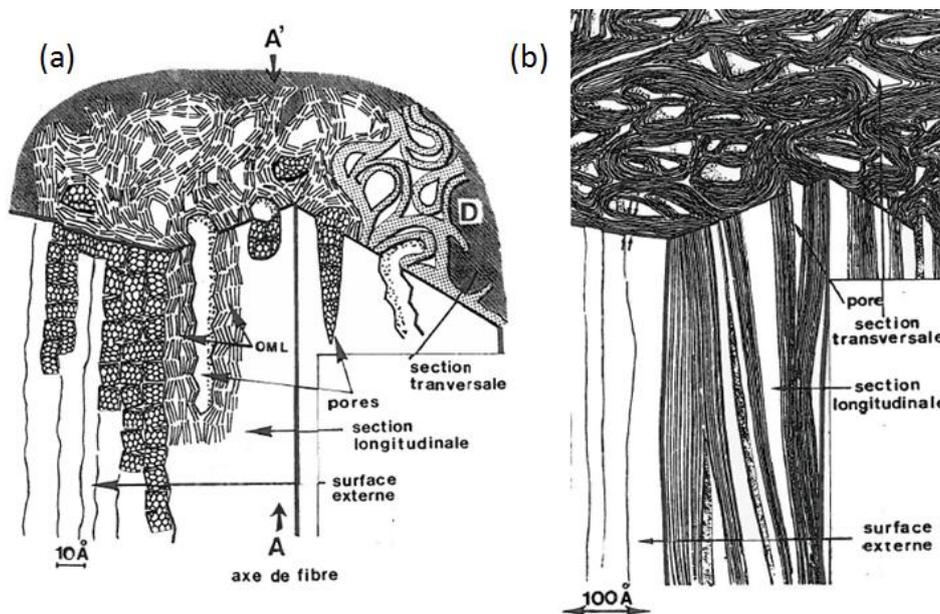


Figure 18 : Modèle de structure de fibres ex-PAN. (a) fibre haute résistance. (b) fibre haut module. [Guigon 1984a, Guigon 1984b]

Dans le modèle de la fibre haute résistance, l'association des USB forme des rubans (les auteurs parlent davantage de nappe) ondulés et enchevêtrés qui s'accompagne d'une porosité transversale et longitudinale. Les pores ont des dimensions irrégulières mais sont néanmoins répartis de façon uniforme dans la fibre. L'étendue des zones cristallines est limitée par la présence de zones de défauts fortement désorientées. Dans le modèle de la fibre haut module, l'entrelacement des rubans le long de l'axe de la fibre est à l'origine de la présence de pores allongés. L'orientation moléculaire est plus étendue que pour la fibre haute résistance. Transversalement, la taille des pores liés à la courbure des plans graphitiques décroît de la surface vers le cœur de la fibre. Au centre, ils sont plus ou moins symétriques alors qu'en surface ils sont davantage aplatis, parallèlement à la surface de la fibre.

- Aspects morphologiques

La forme et le diamètre (généralement $\approx 7\mu\text{m}$) des fibres de carbone dépendent essentiellement de la filière utilisée lors du filage du PAN. La forme de la section transverse est également influencée par les conditions d'extraction du solvant [Dorey 1980]. Les fibres commerciales issues du PAN présentent le plus souvent une section circulaire avec une texture isotrope (Figure 19a). La section transverse est constituée d'agrégats dont la taille peut atteindre quelques dizaines de nanomètres (Figure 19b). La section longitudinale présente des stries axiales consécutives au procédé de filage du précurseur (Figure 19c, 19d). Ce type de morphologie est similaire pour des fibres ex-PAN haute résistance ou haut module.

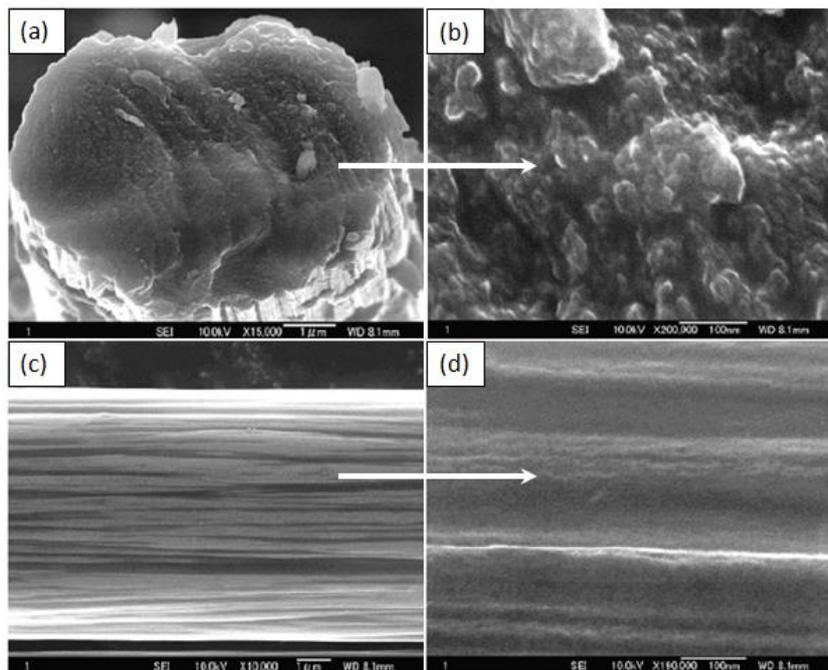


Figure 19 : Morphologie de la fibre de carbone ex-PAN T300. (a) et (b) morphologie transverse. (c) et (d) morphologie longitudinale. [Li 2012].

A l'échelle du micromètre, la rugosité de la fibre est liée à la nature du précurseur et aux paramètres du procédé d'élaboration (taux d'élongation, temps de carbonisation, proportion de

comonomère utilisée) [Donnet 1993, Li 2012]. A l'échelle de la centaine de nanomètre, la surface longitudinale présente un aspect granulaire. La taille des grains semble évoluer avec la température de traitement thermique (Figure 20). Ces observations sont en accord avec les travaux d'E. Bouchard [Bouchard 1999]. Ce dernier auteur montre que la rugosité de la surface diminue à l'échelle de la centaine de nanomètre entre 1400 et 2200°C liée au déplissement des feuillets de graphènes superficiels. A l'échelle atomique, la taille des nanodomains graphitiques augmente lentement. Entre 2200 et 2800°C, la rugosité diminue faiblement mais l'ordre tridimensionnel croît très rapidement, les longueurs de cohérence deviennent du même ordre de grandeur que l'étendue des domaines de graphène déplissés. Ainsi, ces évolutions sont comparables aux stades de la coalescence et de la graphitisation des carbones (étapes 3 et 4 présentées en Figure 7).

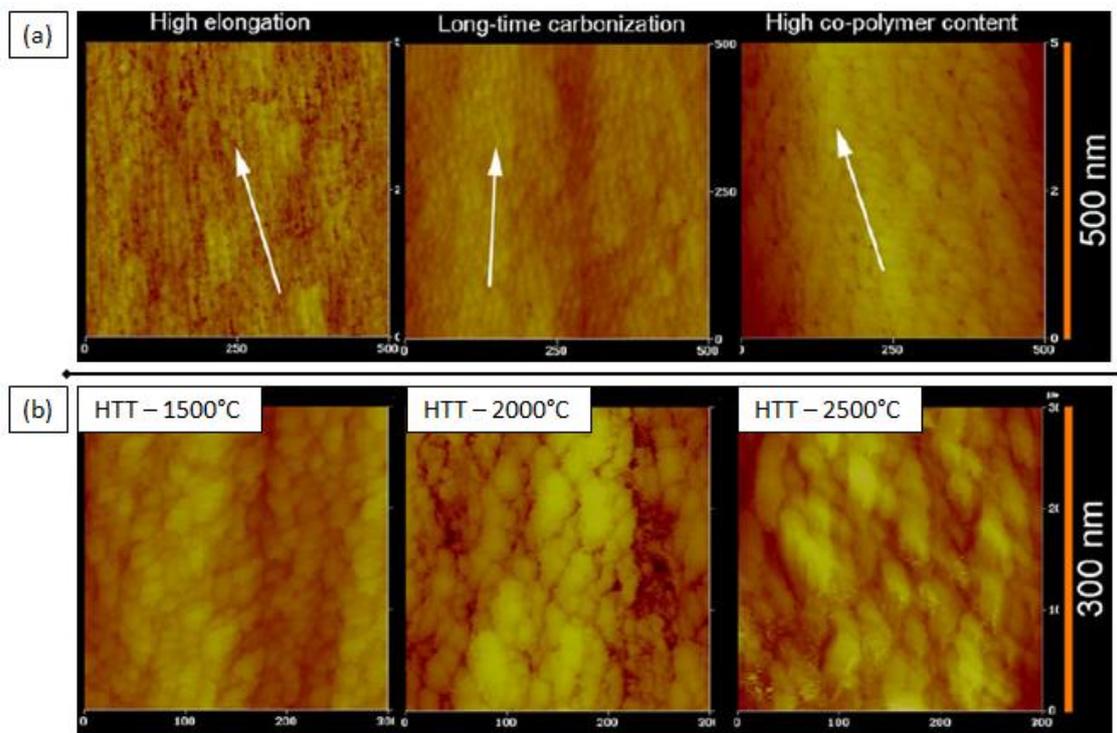


Figure 20 : Influence des paramètres du procédé d'élaboration (a) et de la température de traitement thermique (b) sur la topographie de la fibre ex-PAN T300 déterminée par microscopie en champ proche. D'après [Li 2012].

2.1.3. Mécanisme de rupture

Si la relation entre la valeur du module et l'orientation des cristallites est bien établie, le lien entre les paramètres structuraux et la résistance à la traction n'est pas aussi évident. Comme n'importe quel matériau fragile, la rupture des fibres de carbone est liée à la propagation d'une fissure à partir d'un défaut dit de taille critique qui donne lieu à une zone de concentration de contrainte. La résistance à la traction des fibres est ainsi fonction du volume sollicité (distribution aléatoire des types et de la taille des défauts dans la fibre). S.C. Bennet et al. [Bennet 1983] proposent une relation structure-propriété basée sur le mécanisme de W.N. Reynolds et al. [Reynolds 1974]. Les modèles structuraux précédemment discutés ont permis de mettre en évidence qu'il pouvait y avoir des pontages entre plans et qu'il existait nécessairement des cristallites

désorientées (y compris dans les fibres à texture fortement anisotrope) (**Figure 21a**). Lorsque la fibre est sollicitée en traction, les plans graphitiques vont avoir tendance à s'aligner et vont par conséquent introduire des contraintes de cisaillement au niveau des plans désorientés. Lorsque la contrainte est suffisante, une fissure va s'amorcer et se propager perpendiculairement à l'axe de la fibre au niveau des plans basaux désorientés (**Figure 21b**). Si la taille de la cristallite dans les directions de propagation de la fissure ($L_{a\perp}$ ou L_c) est plus grande que le défaut défini de taille critique pour le niveau de contrainte global appliqué, la fissure va continuer à se propager causant alors la rupture catastrophique de la fibre (**Figure 21c**). Néanmoins, même si les dimensions de la cristallite sont plus faibles que la taille du défaut critique, la rupture catastrophique de la fibre peut tout de même avoir lieu si la structure est suffisamment continue pour permettre à la fissure de se propager aux cristallites voisines [**Edie 1998**].

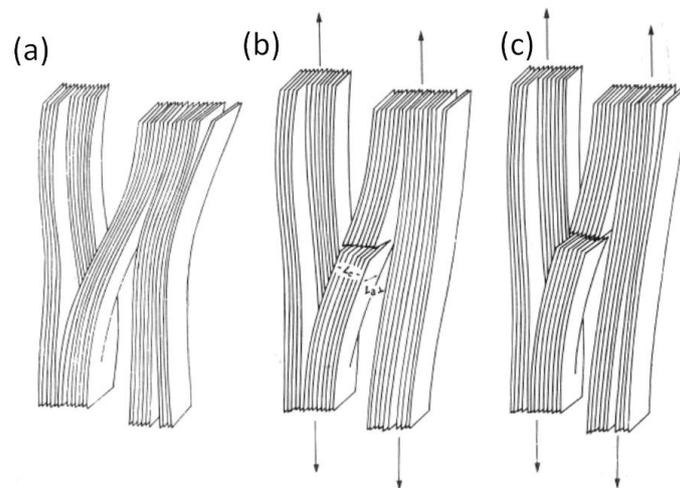


Figure 21 : Modèle de rupture en traction des fibres de carbone [**Bennett 1983**]. (a) cristallite désorientée à l'origine du pontage entre deux cristallites parallèles à l'axe de la fibre. (b) rupture des plans basaux perpendiculairement à l'axe de la fibre. (c) rupture complète de la cristallite désorientée.

Ce mode de rupture permet ainsi d'expliquer les différences de valeurs de contrainte à rupture entre les fibres ex-PAN et les fibres ex-brai qui présentent des domaines cohérents plus développés. M. Endo [**Endo 1988**] montre également que la propagation d'une fissure peut être perturbée par la courbure des plans de graphène. Lorsque les couches sont davantage planes, la propagation se fait de façon plus aisée favorisant ainsi la rupture de la fibre pour un plus faible niveau de contrainte. Concernant les propriétés en compression, les fibres ex-PAN présentent également une meilleure résistance que les fibres graphitiques [**Dobb 1995**]. La présence de zones désordonnées autorise une déformation locale et donc un micro-flambage alors qu'une plus grande organisation structurale favorisera un mode de rupture par cisaillement.

2.1.4. Architecture fibreuse

La structure intrinsèque des fibres implique une anisotropie des propriétés mécaniques. Elles doivent ainsi être arrangées suivant une architecture (également nommé texture fibreuse) qui confèrent à la pièce les propriétés requises dans des directions déterminées. En outre, ces fibres

peuvent être organisées en fils continus ou discontinus. Le choix de l'architecture fibreuse est conditionné par les modes de sollicitation mécanique, la forme de la pièce et le procédé de densification envisagé. Des exemples d'architecture 1D, 2D, 3D et 4D sont schématisés à la **Figure 22**. Les composites 1D se caractérisent par l'anisotropie des propriétés la plus élevée. Les structures 2D sont obtenues par empilement de couches unidirectionnelles (stratifiés), ou tissées. Ce type d'architecture permet d'obtenir une bonne tenue dans le plan mais une faible résistance au délaminage. L'intérêt des composites tissés par rapport aux stratifiés est qu'ils possèdent des propriétés plus équilibrées dans le plan. Pour obtenir une meilleure tenue au délaminage, des texture de type 2.5D peuvent être réalisées par l'aiguilletage de fibres de direction orthogonale au plan du tissu ou grâce à un tissage des plis constituant le stratifié. Dans les structures 3D, le renfort est continu dans les trois directions orthogonales. Dans les structures 4D, les torons (rigidifiés par une résine) sont disposés suivant les quatre grandes diagonales d'un cube. La possibilité d'adapter la fraction volumique de fibres et de les orienter selon les directions de fortes sollicitations constitue un des aspects fondamentaux de la technologie des matériaux composites.

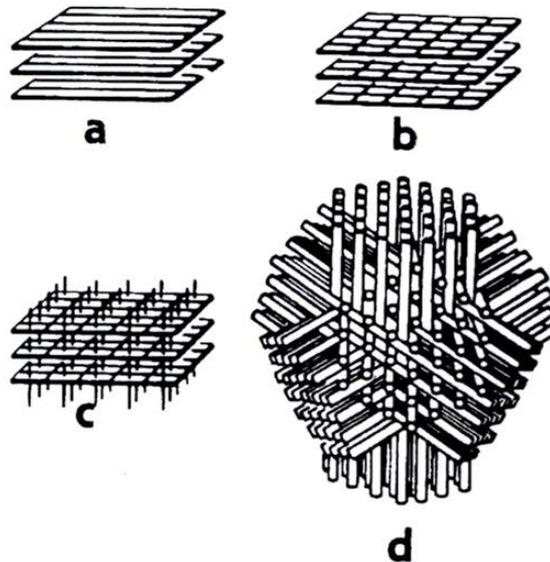


Figure 22 : Exemples d'architectures fibreuses. (a) unidirectionnelle. (b) bidirectionnelle. (c) et (d) dans trois et quatre directions particulières. [Delhaès 2009].

2.2. Les matrices carbonées

Les procédés d'élaboration de la matrice ont pour objectif de combler la porosité de l'architecture fibreuse et d'assurer ainsi la cohésion du matériau. Ces procédés reposent sur : l'imprégnation du substrat fibreux par un précurseur liquide (résine thermodurcissable, brai de houille ou de pétrole), l'infiltration chimique en phase vapeur d'un hydrocarbure (CVI : Chemical Vapor Infiltration), la caléfaction (craquage d'un hydrocarbure initialement sous forme liquide) ou encore l'introduction d'une suspension contenant des charges de carbone. Pour chacune de ces voies d'élaboration, plusieurs cycles sont nécessaires afin d'obtenir une densification suffisante du renfort. La matrice du matériau d'étude est élaborée par voie mixte liquide-gaz (imprégnation/pyrolyse d'une

résine phénolique puis infiltration de pyrocarbone par CVI). Par conséquent, seules ces deux voies d'élaboration seront traitées dans les prochains paragraphes.

2.2.1. Densification par imprégnation/pyrolyse d'une résine phénolique

La préforme fibreuse est imprégnée par la résine phénolique à l'état liquide puis elle est polymérisée et réticulée in situ avant d'être carbonisée sous atmosphère inerte. Le cycle de pyrolyse est généralement réalisé jusqu'à des températures de l'ordre de 1000°C. Ces résines ont un taux de conversion en carbone (également nommé taux de coke) compris entre 50 et 60% selon les conditions imposées (température finale et vitesse de chauffe). Le départ des hétéroatomes au cours de la carbonisation est suivi d'une contraction de la matrice qui entraîne souvent une décohésion fibre/matrice, produit une porosité importante et la création de microfissures. Le carbone ainsi obtenu est fortement désordonné et non graphitable.

Les résines phénoliques sont principalement utilisées pour réaliser des composites C/C à caractéristiques orientées vers l'isolation thermique et/ou de coût réduit [Thébault 2006]. Ce type de résine permet de satisfaire les critères suivants : un rendement en carbone élevé, une viscosité faible pour pénétrer dans tous les pores du substrat et un mouillage satisfaisant des fibres [Fitzer 1998].

- Modèle chimique de pyrolyse

Les résines phénoliques sont obtenues par polycondensation de monomères polyfonctionnels (phénols et formaldéhydes) s'accompagnant de la libération d'eau. Le réseau macromoléculaire est constitué de motifs phénoliques reliés par des ponts méthylènes. Lorsque le milieu réactionnel contient plus d'une mole de formol pour une mole de phénol, ces résines sont dénommées résols. A l'inverse, si le milieu contient moins d'une mole de formol pour une mole de phénol, les résines sont de type novolaque et nécessitent d'utiliser un agent réticulant supplémentaire comportant des groupements CH₂.

De nombreuses réactions sont mises en jeu lors du processus de pyrolyse (condensation, oxydation, déshydratation, décomposition) qui peuvent se produire simultanément. La pyrolyse repose alors sur un mécanisme complexe. Plusieurs modèles ont été proposés dans la littérature mais ils se révèlent incomplets et contradictoires [Ouchi 1959, Jackson 1964, Parker 1967]. Le mécanisme généralement accepté est celui proposé par K.A. Trick et al. [Trick 1995]. Dans cette étude, la dégradation thermique de la résine est suivie par spectroscopie infra-rouge de l'état solide et analyse des gaz produits entre 300 et 900°C.

Le mécanisme se déroule en trois étapes pouvant se superposer (Figure 23). La première se déroule entre 300 et 550°C avec la production de phénols et de crésols par rupture des ponts méthylène en bout de chaîne phénolique. La condensation entre les ponts méthylènes et les fonctions hydroxyles de la résine produisent également des molécules d'eau. La résine présente alors des ponts CH. Ce mécanisme diffère des précédents modèles en considérant qu'il n'y a pas formation de ponts ou de cycles éther à ces basses températures. La seconde étape se déroule entre 400 et 800°C. L'association de deux fonctions hydroxyles aboutit à la formation d'une fonction éther et

d'une molécule d'eau. De l'hydrogène est également produit suite à la déshydrogénation des ponts CH et CH₂ initialement présents. L'hydrogène produit réagit avec les ponts méthylènes pour former du CH₄. La structure de la résine évolue vers la formation de cycles aromatiques reliés par une liaison simple C-C. La troisième étape se produit entre 560 et 900°C et met en jeu la déshydrogénation de la structure carbonée (production de H₂) et la coalescence des cycles aromatiques.

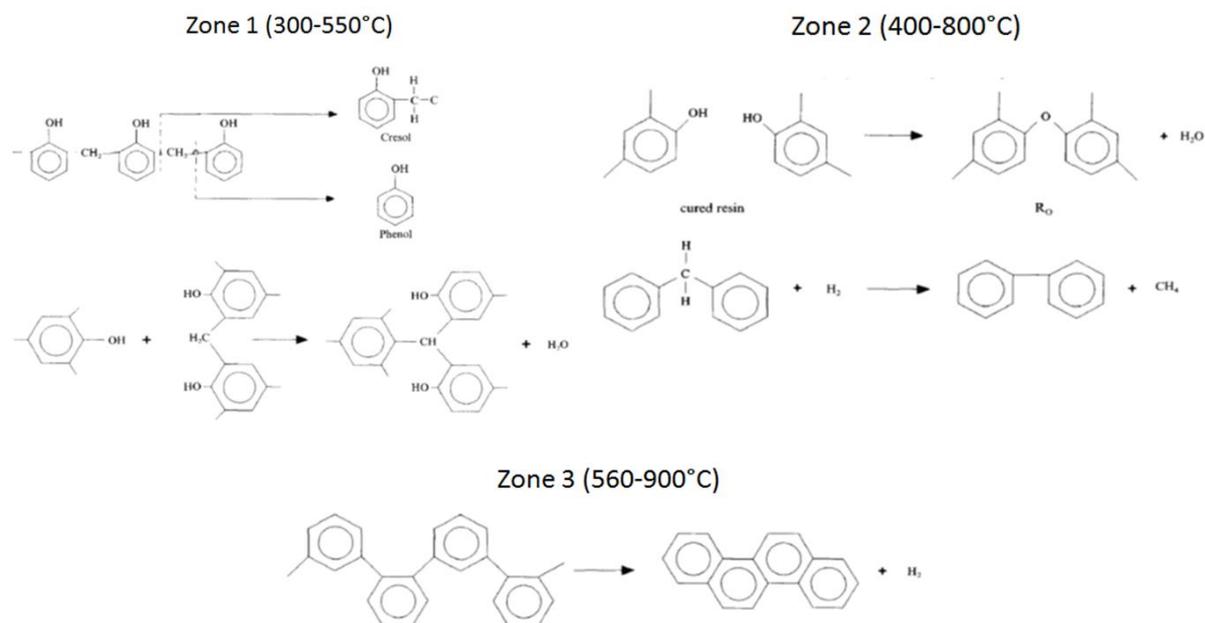


Figure 23 : Mécanisme chimique de la pyrolyse d'une résine phénolique selon le modèle de K.A. Trick et al. [Trick 1995].

La perte de masse et la contraction volumique après un cycle de pyrolyse réalisé jusqu'à 1000°C sont respectivement de 40 et 50% environ (**Figure 24**). Cette différence s'explique par la variation de densité avant et après pyrolyse ($\approx 1,20$ pour la résine phénolique à l'état organique, $\approx 1,47$ pour le résidu carboné) [Fitzer 1970].

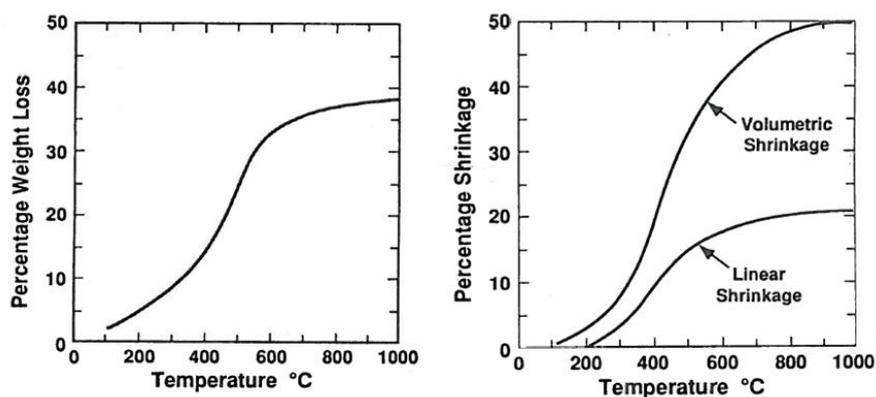


Figure 24 : Variations massiques et retraits linéaires et volumiques au cours du cycle de pyrolyse d'une résine phénolique. [Fitzer 1970].

- Structure du résidu carboné

Avant pyrolyse, la résine phénolique présente une structuration tridimensionnelle rigide. Les nœuds de réticulation et l'encombrement stérique lié à la présence des cycles phénoliques annihilent la mobilité des chaînes. Le caractère amorphe du résidu carboné (ou coke) est directement hérité du précurseur. L'arrangement spatial des plans aromatiques est en effet imposé par l'orientation initiale des chaînes polymères. Dans leurs travaux concernant la structure des carbones vitreux, G.M. Jenkins et al. [Jenkins 1971] proposaient un modèle de plans graphitiques courbes et fortement enchevêtrés (**Figure 25a**). La porosité créée par l'enchevêtrement des plans est à l'origine de la faible densité de ce type de carbone ($\approx 1,47$ contre 2,26 pour le graphite). Un second modèle de coke microporeux, établi par X. Bourrat et al. [Bourrat 1986], est proposé **Figure 25b**. Les plans carbonés y apparaissent fortement froissés. L'orientation mutuelle dans l'espace des domaines d'orientation moléculaire (au sein desquelles sont regroupés parallèlement les USB) ménage des porosités de taille variable et forme la microtexture du coke. Plus les feuillettes seront froissés et plus la taille des pores sera faible. Toutefois, la faible organisation de ce type de carbone, particulièrement lorsqu'ils sont élaborés à faible température, rend difficile l'établissement d'un modèle structural tridimensionnel rigoureux. Les différents modèles de carbones non graphitables issus de la littérature sont notamment discutés par P.J.F. Harris [Harris 1997b]. Les récents modèles atomistiques (présentés au cours du paragraphe 1.3. sur la graphitisation des carbones) ont depuis permis de mettre en évidence de nouveaux éléments comme la présence de cycles à 5 et 7 atomes qui induisent des courbures au niveau des plans carbonés.

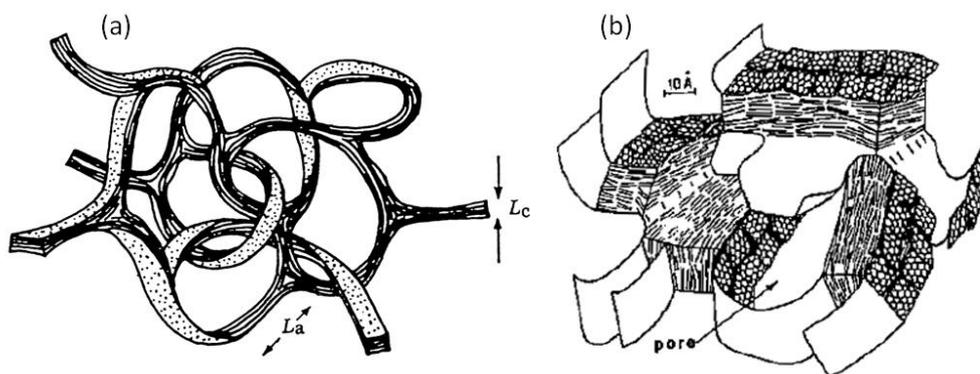


Figure 25 : Modèles structuraux de cokes proposés par : (a) G.M. Jenkins et al. [Jenkins 1971] et (b) X. Bourrat et al. [Bourrat 1986].

L'évolution de la structure d'un coke issue d'une résine phénolique traité jusqu'à 3000°C a été suivie par MET par Z.L. Zhang et al. [Zhang 2011]. Les clichés obtenus sont reportés à la **Figure 26**. La structure de la résine traitée à 1000°C suggère un ordre embryonnaire à courte distance avec la présence de 2-3 plans empilés. A 1600°C les plans empilés sont légèrement plus nombreux avec une partie plane plus étendue. Des pores de quelques nanomètres de diamètre commencent à apparaître. A 2000°C, les domaines cohérents sont de plus en plus visibles. Les longueurs de cohérence déterminées par DRX sont en adéquation avec les observations ($L_c \approx 2\text{nm}$; $L_a \approx 6\text{nm}$). A 3000°C, l'extension des plans est clairement apparente et ces derniers forment des boucles fermées avec d'importantes courbures. Ces évolutions structurales sont analogues à celles observées par

P.J.F. Harris et al. [Harris 1997a] sur d'autres carbones non graphitables. Z.L. Zhang et al. rapportent également qu'entre 800 et 1000°C, la surface totale du matériau diminue fortement alors que la densité reste à peu près constante. Ces résultats sont attribués à la formation de pores fermés qui vont persister jusqu'à très haute température. La densité n'évolue pratiquement pas pour des températures de traitement supérieures ; la densification liée à l'amélioration de l'organisation structurale est compensée par le développement de la microporosité. Au-delà de 1000°C, les pores s'élargissent et deviennent plus allongés avec des parois de plus en plus épaisses. Il n'est toutefois pas évident de distinguer clairement, à partir de ces clichés, si la porosité est effectivement ouverte ou fermée dans la mesure où ils ne constituent seulement qu'une projection à deux dimensions d'une structure tridimensionnelle.

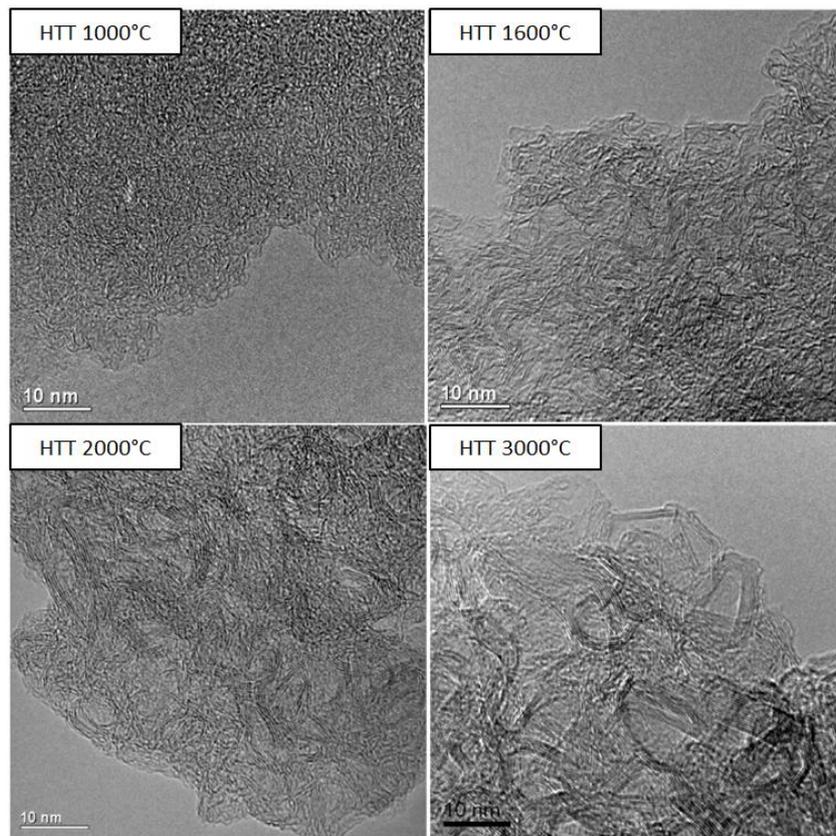


Figure 26 : Observations par MET-HR de l'influence de la température de traitement thermique sur la nanostructure d'un carbone ex-résine phénolique [Zhang 2011].

- Morphologie des composites C/C constitués d'une matrice ex-résine phénolique

L'utilisation d'une résine phénolique en tant que précurseur de carbone pour l'élaboration de la matrice conduit inévitablement à un composite poreux. Le retrait volumique et la production de gaz peuvent largement endommager la structure du composite. Les rampes de température appliquées au cours de la carbonisation sont ainsi généralement très lentes, 5-10°C/h selon l'épaisseur du composite [Fitzer 1998]. La variation dimensionnelle du composite est limitée grâce à la préforme fibreuse. Les fibres permettent en effet de faciliter l'évacuation des gaz mais la rigidification globale du système entraîne une augmentation du taux de contrainte résiduelle interne [Fitzer 1980].

L'importance de la fissuration matricielle, tout comme le retrait volumique de la résine, est influencée par la liaison interfaciale entre les fibres et la matrice avant carbonisation et par les caractéristiques thermomécaniques de la fibre. L'intensité de la liaison fibre/matrice est principalement fonction de la nature et du nombre de fonctions chimiques présentes en surface du renfort fibreux [Manocha 1988a, Dhakate 2003]. Dans le cas des composites où la liaison fibre/matrice est faible, le retrait de la matrice s'effectue autour des fibres (Figure 27a). Pour les composites où l'interface est forte, le retrait de la résine est plus important. Il est principalement localisé dans les zones inter-fil où entre les différents plis du matériau puisque la liaison interfaciale inhibe le retrait autour des fibres (Figure 27b). Des fissures peuvent alors se former et endommager le renfort dans le cas d'une liaison trop forte (Figure 27c). La différence de coefficients de dilatation thermique entre les fibres et la matrice augmente également la probabilité d'apparition de fissures au cours du refroidissement.

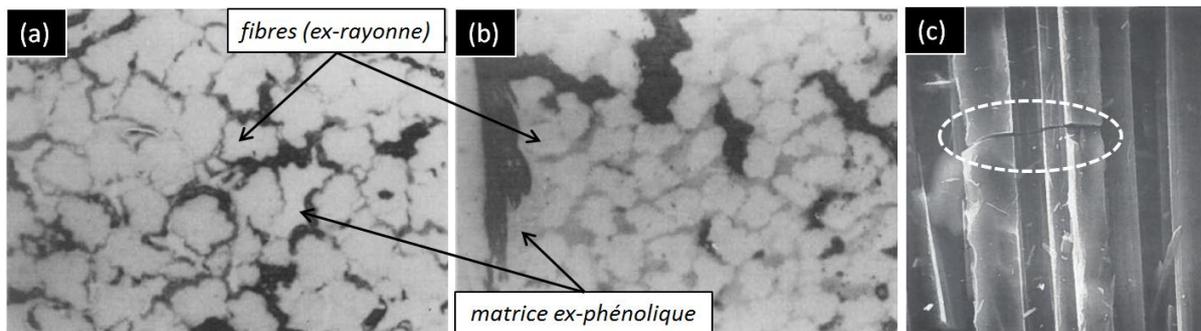


Figure 27 : Evolution morphologique au cours d'un cycle de carbonisation en fonction de la force de la liaison fibre/matrice. (a) liaison faible, (b) liaison forte [Manocha 1988b]. (c) liaison forte à l'origine d'une fissure perpendiculaire aux fibres [Fitzer 1988].

Si les matrices carbonées issues de résines polymères présentent généralement une texture isotrope, certains auteurs tels que Y. Hishiyama [Hishiyama 1974], R.J. Zaldivar [Zaldivar 1991] ou encore N. Iwashita et al. [Iwashita 1995] constatent l'existence de domaines anisotropes dans des zones confinées entre plusieurs fibres. Ce phénomène, appelé « stress orientation » ou « stress graphitization », résulte des contraintes initiées à l'interface fibre/matrice au cours de la carbonisation. Si ces contraintes sont suffisamment élevées, elles peuvent provoquer une orientation moléculaire de la résine à la périphérie de la fibre qui aboutit à la création d'un domaine anisotrope qui débute à l'interface fibre/matrice et qui peut croître davantage dans la matrice lors d'un traitement à haute température (au-delà de 2000°C). Plus éloignée de la fibre où dans les zones inter-toron, la matrice reste isotrope. Tous ces aspects sont notamment discutés par G.S. Rellick et al. [Rellick 1992] en lien avec les différents types de contraintes générés dans la matrice entourant les fibres lors de la carbonisation.

Différents auteurs tels que J. Jortner [Jortner 1992] ou S.S. Tzeng et al. [Tzeng 2002] ont quant à eux suivi les évolutions morphologiques d'un composite élaboré à partir d'une résine phénolique en fonction de la température de traitement (Figure 28). Lorsque la matrice est à l'état organique (160°C), le composite présente une faible porosité et quelques fissures peu ouvertes et faiblement étendues. Ces auteurs constatent une rapide perte de masse au cours du traitement jusqu'à 600°C,

en lien avec la décomposition de la résine. La porosité du composite augmente de façon marquée et des fissures commencent à se développer. Pour un traitement réalisé entre 600 et 1000°C, la densité de fissuration augmente. Les fissures sont orientées perpendiculairement au sein des torons et sont régulièrement espacées (pas de fissuration compris entre 100 et 400 µm). La présence de ces fissures résulte de contraintes de tension dans la résine causées par son retrait volumique. Des décohésions à la périphérie des torons commencent également à devenir visibles. A 1500°C, les fissures transverses sont nombreuses et commencent à s'ouvrir. Un important réseau de fissuration continue de se développer jusqu'à 2000°C et des fissures orientées selon différents angles apparaissent. Toutes ces fissures sont largement ouvertes à 2500°C et le matériau ne présente plus aucune cohésion. Après traitement à cette température, la porosité et la densité sont respectivement de 23% et 1,23 environ. A titre de comparaison, en limitant ce traitement à 1000°C, ces mêmes paramètres sont de l'ordre de 10% et 1,38. Le développement de la porosité et du réseau de fissuration est également discuté en détails par F. Gao et al. [Gao 1993] pour des composites C/C 2D constitués de fibres ex-PAN, ex-rayonne et ex-brai.

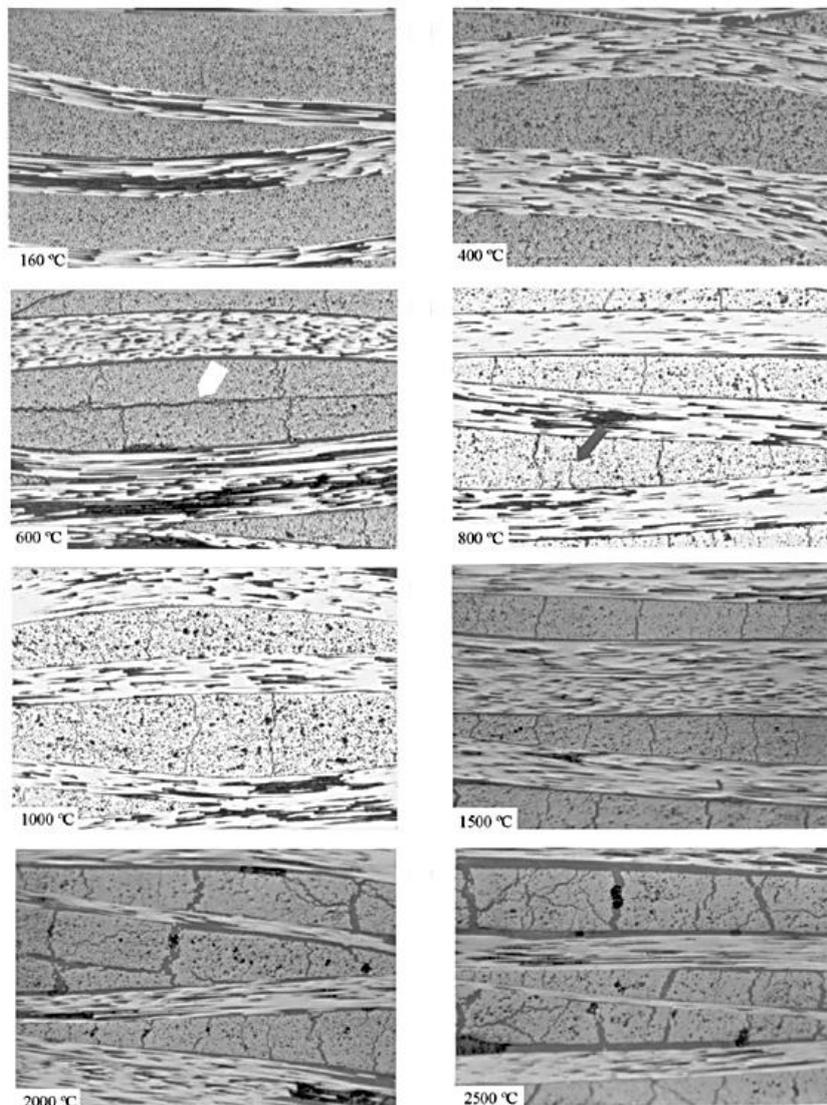


Figure 28 : Evolution morphologique d'un composite constitué d'une matrice phénolique en fonction de la température de traitement thermique. [Tzeng 2002].

De façon générale, il est nécessaire de multiplier les cycles d'imprégnation/carbonisation afin d'obtenir la densité désirée et les propriétés mécaniques souhaitées [Fitzer 1987]. Il est également possible de compléter la densification avec un cycle d'infiltration chimique en phase vapeur par exemple (matrice mixte liquide-gaz). Dans le cas d'une densification uniquement par voie liquide, quatre à six cycles sont en moyenne nécessaires à l'obtention d'une densité satisfaisante, comprise entre 1,5 et 1,8 [McAllistair 1983]. Par ailleurs, outre la nature des fibres, L.M. Manocha et al. [Manocha 1988b] montrent que le type de tissage du renfort joue également un rôle significatif sur la densification du matériau (Figure 29). La densité d'un composite constitué d'un tissu taffetas évolue peu en fonction du nombre de cycles d'imprégnation/pyrolyse alors qu'elle augmente graduellement pour avec un tissage de type satin (la carbonisation est réalisée jusqu'à 1000°C dans cette étude). Le croisement plus important des fils dans le cas du taffetas limite l'efficacité de l'imprégnation avec la présence de porosités non accessibles au précurseur liquide.

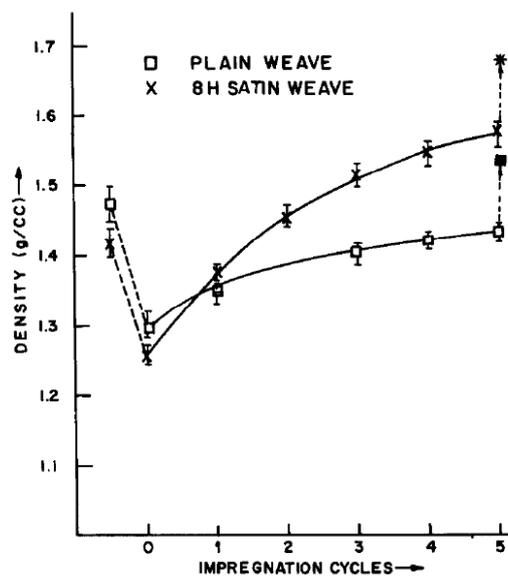


Figure 29 : Influence du type de tissu (taffetas ou satin) sur l'évolution de la densité du composite en fonction du nombre de cycles d'imprégnation/carbonisation [Manocha 1988b].

2.2.2. Densification par infiltration chimique en phase vapeur

Les matériaux carbonés élaborés par voie gazeuse sont issus du craquage thermique d'un ou plusieurs hydrocarbures à la surface d'un substrat. Ils sont qualifiés de pyrolytiques ou de pyrocarbones. Ces carbonés peuvent être déposés par CVD (Chemical Vapor Deposition) jusqu'à des températures de plus de 2000°C pour les revêtements de surface [Tombrel 1965]. Dans le cas de la densification par CVI (Chemical Vapor Infiltration) d'une préforme fibreuse (éventuellement consolidée par voie liquide dans le cas d'une densification par voie mixte), les réactions de craquage sont conduites à des températures voisines de 1000°C sous faibles pression (1 à 10 kPa). Ces conditions permettent d'éviter la production de noirs par réactions homogènes et favorisent le transfert de masse ainsi que l'homogénéité du dépôt dans toute la porosité [Delhaès 2002]. Les pyrocarbones intervenant dans la matrice des composites C/C sont dits de « basse température » par

opposition aux pyrocarbones élaborés à haute température (>1500°C), également appelés pyrographites.

Les précurseurs gazeux peuvent être des alcanes (méthane, propane...), des hydrocarbures insaturés (acétylène, propylène...) ou encore des molécules aromatiques telles que le benzène. Le mécanisme général d'élaboration de la matrice de pyrocarbone repose sur des réactions en phase homogène (décomposition du précurseur et recombinaison) et des réactions de surface en phase hétérogène (formation du dépôt). Au sein du réseau poreux, le transport de matière se fait essentiellement par diffusion (le flux convectif est négligeable, à moins qu'il ne soit forcé). Ce moyen de transport ne permet pas un renouvellement rapide de la phase gazeuse à l'intérieur de la porosité et peut conduire à l'obturation progressive des porosités externes avant la densification complète à cœur du matériau. Aussi, il peut être nécessaire de réaliser un écroûtage de la surface entre chaque cycle de densification (élimination mécanique du dépôt en surface limitant l'accès des gaz vers le cœur de la préforme). Le procédé d'élaboration par CVI est par conséquent relativement long (les cycles peuvent durer plusieurs centaines d'heures à l'échelle de fours industriels) mais permet néanmoins de densifier des pièces de grande taille et d'obtenir un équilibre des caractéristiques thermomécaniques [Thébaud 2006].

- Classification des différents pyrocarbones de basse température

Suivant les conditions de dépôt, la structure et la texture des pyrocarbones déposés peuvent largement évoluer de même que leur densité. Celle-ci peut varier de 1,5-1,8 pour les plus isotropes à plus de 2,1 pour les plus anisotropes. Les différents pyrocarbones sont ici brièvement présentés en relation avec les techniques expérimentales permettant de les dissocier.

Les travaux de M.L. Lieberman et al. [Lieberman 1974], basés sur des observations par microscopie optique en lumière polarisée (MOLP), ont initialement permis de distinguer trois grands types de pyrocarbones ; isotrope, laminaire lisse et laminaire rugueux. En supposant que le dépôt de pyrocarbone présente une géométrie sphérique ou cylindrique autour du substrat et que l'anisotropie est suffisamment élevée, le croisement à 90° de l'analyseur et du polariseur produit une croix d'extinction à quatre branches en forme de croix de Malte (**Figure 30**). Le dépôt apparaît sombre dans le cas où il est isotrope. Le pyrocarbone laminaire lisse présente des croix peu contrastées aux contours bien définis alors que celles-ci sont très contrastées et présentent des contours irréguliers pour les laminaires rugueux (les termes lisse et rugueux renvoient alors directement à l'aspect des contours des croix de Malte). Dans la recherche d'un paramètre plus quantitatif, R.J. Diefendorf et al. [Diefendorf 1972] introduisirent la notion d'angle d'extinction (A_e), repris par la suite P. Dupel et al. [Dupel 1995].

Toutefois, la caractérisation des pyrocarbones par MOLP se révèle inadaptée lorsque le dépôt présente une faible épaisseur (< 2µm). Cette limitation est alors problématique dans le cas des interphases de pyrocarbone où l'anisotropie joue pourtant un rôle fondamental dans le comportement mécanique du composite [Trouvat 1996]. Aussi, X. Bourrat et al. [Bourrat 2000] développèrent une nouvelle méthode consistant à mesurer l'ouverture angulaire (OA) des arcs 002 obtenu par diffraction électronique (DEAS). Sur la base de ce paramètre, une nouvelle classification fut proposée par B. Reznik et al. [Reznik 2002]. Ces derniers auteurs parlent d'ailleurs davantage de

pyrocarbones isotropes, faiblement, moyennement ou hautement texturés, en référence à l'orientation des plans graphitiques au sein du dépôt. La terminologie de pyrocarbone laminaire lisse ou de laminaire rugueux se révèle en effet peu adaptée, voire antinomique, à la description des observations morphologiques présentées à la **Figure 31**. Les clichés de diffraction électronique associés à ces différents pyrocarbones sont reportés sur cette même figure.

La mise en évidence plus récemment d'un pyrocarbone laminaire régénéré [Bourrat 2002], d'anisotropie équivalente au laminaire rugueux mais à l'aspect et aux propriétés différentes, impliqua d'établir un nouveau moyen de classification à plusieurs entrées. En se basant sur la spectroscopie Raman, X. Bourrat et al. [Bourrat 2006] et J.M. Vallerot et al. [Vallerot 2006] proposèrent alors une nouvelle classification en discriminant deux composantes ; (i) les défauts de structure du réseau graphitique et (ii) l'anisotropie de la texture. L'abscisse du diagramme représente l'anisotropie de la texture, R_A , qui varie entre 2,2 pour les pyrocarbones isotropes et plus de 8 pour les pyrocarbones les plus anisotropes. L'ordonnée disperse les matériaux en fonction de la densité des défauts de réseau déterminée à travers l'exploitation de la largeur à mi-hauteur de la bande D $FWHM_D$. L'ensemble des paramètres permettant de classer les différents pyrocarbones sont rassemblés dans le **Tableau 1**. Leur détermination expérimentale sera abordée plus en détails au cours du chapitre 2.

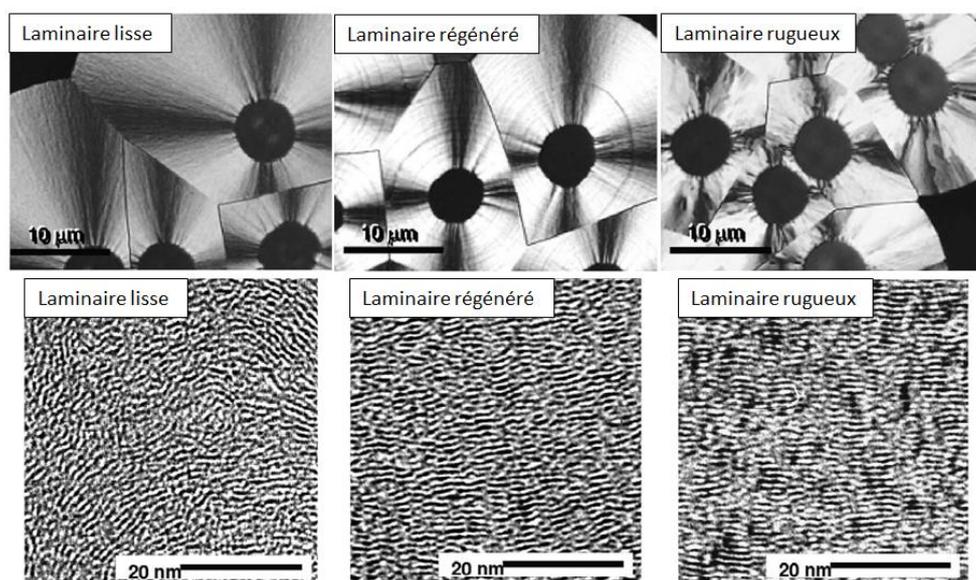


Figure 30 : Illustration des croix de Malte obtenues en lumière polarisée correspondant à des pyrocarbones anisotropes déposés à la surface de fibres et structures associées observées par MET-HR. [Bourrat 2002].

Tableau 1 : Classification des pyrocarbones de basse température. Adapté de [Vallerot 2004].

Paramètre	Laminaire rugueux	Laminaire régénéré	Laminaire lisse	Laminaire sombre	Isotrope
A_e (°)	>18	>16	[12 ; 18]	[4 ; 12]	<4
OA (°)	[20 ; 40]	[20 ; 40]	[40 ; 90]	[80 ; 90]	>90
R_A	>5,5	>5,5	[4 ; 5,5]	[4 ; 4,5]	<4
$FWHM_D$ (cm^{-1})	[80 ; 140]	[140 ; 200]	[80 ; 200]	[80 ; 200]	[80 ; 200]

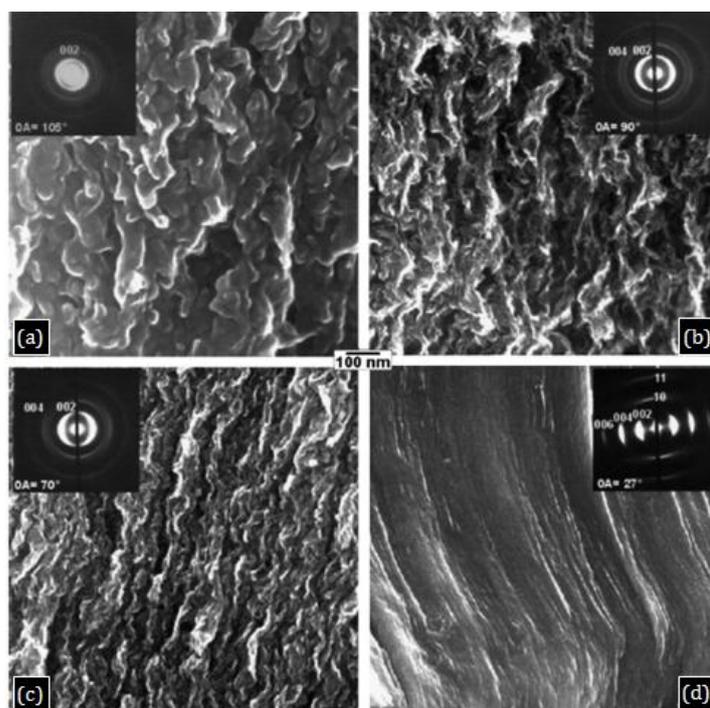


Figure 31 : Morphologie de surface de différentes matrices de pyrocarbone observées après rupture d'un composite. (a) pyrocarbone isotrope à faiblement texturé, (b) pyrocarbone laminaire sombre ou faiblement texturé, (c) pyrocarbone laminaire lisse ou moyennement texturé et (d) pyrocarbone laminaire rugueux ou hautement texturé. D'après [Reznik 2002].

- Structure et mécanisme de formation des principaux pyrocarbones

Depuis les travaux précurseurs de L.F. Coffin [Coffin 1964] et de J.C. Bokros [Bokros 1969], de nombreux auteurs ont cherché à corréliser la texture des pyrocarbones à leurs mécanismes de croissance. Ces aspects sont notamment discutés dans différents travaux de synthèse tels que ceux d'A. Oberlin [Oberlin 2002] ou de X. Bourrat [Bourrat 2006]. Trois mécanismes de croissance (de basse température) sont aujourd'hui bien identifiés et il est désormais établi que la maturation du gaz précurseur joue un rôle fondamental dans la microstructure du dépôt [Feron 1999, Lavenac 2001, Le Poche 2005].

Le pyrocarbone laminaire rugueux est fortement anisotrope et se forme pour des temps de séjour très courts. Il est issu d'un mécanisme de croissance hétérogène, les espèces intermédiaires issues de la molécule source sont de petite taille et probablement de type radicalaire. Ce mécanisme impliquerait une chimisorption et une déshydrogénation au cours de la réaction et conduit à la formation d'un réseau de couches droites bien empilées. La quantité de défauts résiduels est faible. Le pyrocarbone laminaire régénéré est également très anisotrope mais le réseau comprend une forte concentration de défauts qui impliquent des distorsions au niveau des couches de graphène. Ce pyrocarbone est formé selon un mécanisme de croissance homogène avec des temps de séjours élevés. La phase gazeuse produit des HAP qui se déposent par physisorption sur la surface de croissance. La faible diffusivité et réactivité de ces molécules expliquerait le « piégeage » de nombreux défauts et d'hydrogène dans le réseau. Les pyrocarbones laminaires sombres et lisses sont quant à eux faiblement anisotropes. Cette chute d'anisotropie peut être reliée à une croissance hétérogène de grandes couches caractérisées par la présence de pentagones et d'heptagones

[Bourrat 2001, Dong 2002]. Les distorsions résultantes provoquent une porosité structurale qui fait chuter la valeur de densité en même temps que le degré d'anisotropie. La différence entre ces deux pyrocarbones serait liée à la nature des espèces formées dans la phase gazeuse, contrôlant les mécanismes de croissance.

Tous les pyrocarbones ne présentent pas la même aptitude à la graphitisation. Cette dernière dépend essentiellement de la structure lamellaire initiale du pyrocarbone et de la porosité résiduelle [Goma 1986]. Seuls les pyrocarbones de type laminaire rugueux ou laminaire régénéré pourront acquérir une structure proche de celle du graphite après un traitement à haute température [Vallerot 2006]. Les pyrocarbones laminaire lisses ne présentent au mieux qu'une aptitude partielle à la graphitisation alors que les pyrocarbones d'anisotropie plus faible n'en présentent aucune [Oberlin 2002].

Par une modélisation à l'échelle atomique, basée sur l'analyse d'images de pyrocarbones obtenues par MET-HR, J.M. Leyssale et al. [Leyssale 2012] apportent de nouveaux éléments concernant la structure de ces matériaux. Ces auteurs montrent un caractère sp^2 très prononcé de ces carbones ($\approx 97\%$), formés essentiellement de cycles hexagonaux ($\geq 88\%$), de pentagones et d'heptagones présents dans des proportions similaires ($\approx 6\%$). Ces derniers forment en effet essentiellement des paires pentagone-heptagone ou des lignes de paires entre domaines de cycles hexagonaux désorientés (Figure 32a, 32b). L'association pentagone/heptagone permet de conserver des structures relativement planes. Le déficit en liaisons sp^2 dans les pyrocarbones, attribué davantage à une hybridation de type sp^{2+c} que sp^3 par J.M. Vallerot et al. [Vallerot 2006], serait en fait essentiellement lié à la présence de cycles non hexagonaux. J.M. Leyssale et al. observent également de nombreuses dislocations vis connectant différents domaines graphéniques alors que les dislocations coins avec des atomes de carbone insaturés sont quasiment inexistantes. Ces modèles sont en outre validés par des analyses par fonctions de distribution de paires (PDF) utilisant la diffraction des neutrons pour déterminer expérimentalement la distribution des distances interatomiques [Weisbecker 2012].

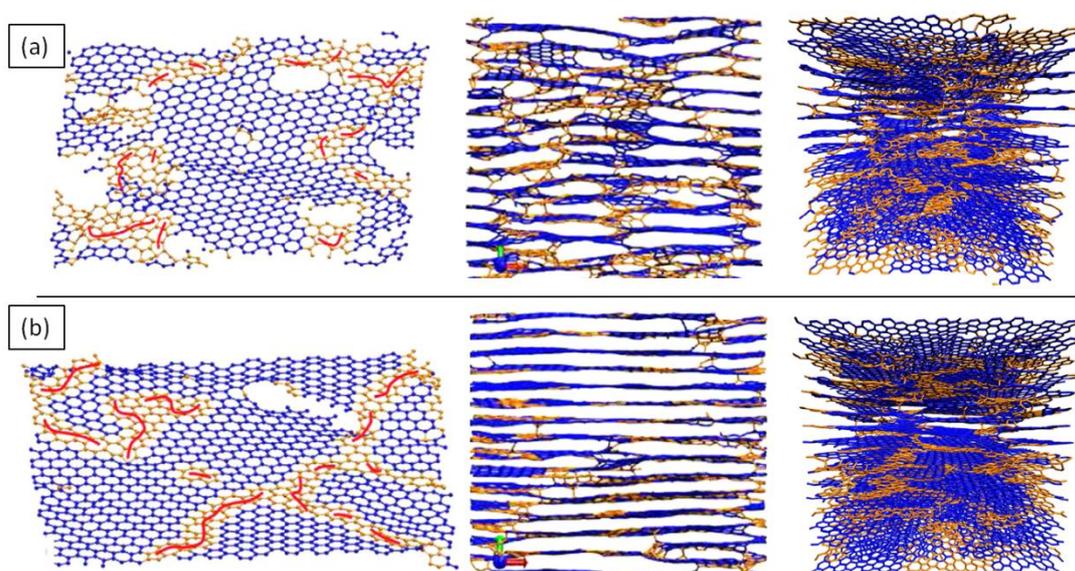


Figure 32 : Feuillet de carbone obtenus par modélisation à l'échelle atomique pour un pyrocarbone laminaire rugueux (a) avant et (b) après traitement thermique. Les domaines représentés en orange font référence à la présence de défauts, notamment des paires et des lignes de paires pentagone/heptagone. [Leyssale 2012].

2.3. Comportement mécanique des composites C/C

Les composites C/C s'inscrivent dans la catégorie des composites présentant un comportement inverse, la déformation à rupture de la matrice est plus faible que celle de la fibre. Le comportement en traction d'un composite C/C unidirectionnel est généralement linéaire élastique. En effet, contrairement aux autres composites à matrice fragile, la matrice des composites C/C ne supporte qu'une très faible part de la contrainte appliquée en raison d'un plus faible module que le renfort. Le processus de multi-fissuration transverse de la matrice est alors retardé voire inexistant. En revanche, dans le cas des composites tissés, le comportement devient non linéaire endommageable avec des déformations résiduelles. Le comportement mécanique des composites tissés est alors décrit par une hiérarchisation des modes d'endommagement et de rupture [Lamon 2001].

Le comportement non linéaire peut être relié au développement progressif des phénomènes de dissipation énergétique correspondant à : l'endommagement du composite par fissuration de la matrice, les décohésions fibre/matrice et le glissement interfacial. Le comportement du composite sous sollicitation mécanique est également influencé par la microstructure de la matrice, l'état des contraintes résiduelles ainsi que l'endommagement lié au procédé d'élaboration. Dans une approche micro-macro du comportement mécanique sous chargement de traction et cisaillement d'un composite 3D, élaboré par voie gazeuse, O. Siron et al. [Siron 1998] identifient trois modes de fissuration matricielle. Dans un premier temps, la fissuration intra-fil se développe préférentiellement dans les fils transverses (*mode a*). Ce mode de fissuration est matriciel et/ou décohésif au voisinage de la fibre. Son trajet est dicté par l'anisotropie du pyrocarbone et par la présence éventuelle de porosité. S'en suit une fissuration matricielle inter-fils qui se développe au croisement des torons (*mode b*) et qui entraîne une diminution de la rigidité du composite ainsi que l'apparition de déformations permanentes. Les efforts sont progressivement transférés sur les fils orientés dans l'axe de sollicitation. Enfin le *mode c* correspond à la fissuration intra et inter-fil qui implique un délaminage local de la structure. Ces trois modes de fissuration sont schématisés **Figure 33** et s'amorcent de façon indépendante pour un seuil de déformation donné. Les monofilaments rompent de manière individuelle à mesure que l'effort augmente (en l'absence d'interaction entre monofilaments). La rupture instable du composite se produit lorsque les fibres non rompues ne peuvent plus supporter la surcharge occasionnée par le transfert de charge lors de la rupture des monofilaments les plus fragiles. Cet état est atteint après la rupture d'un nombre critique de monofilaments. Pour les fils SiC (Nicalon NL 202), celui-ci représente environ 17% [Lamon 2005].

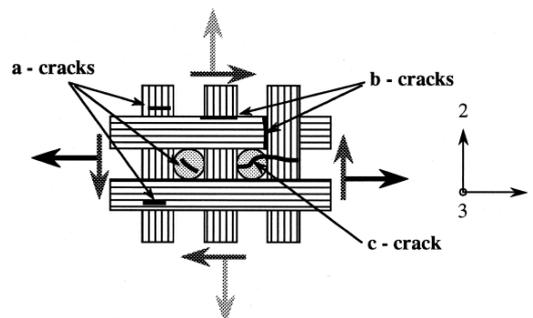


Figure 33 : Schématisation des trois familles de fissures détectées lors d'une sollicitation en traction et en cisaillement dans un composite C/C 3D. [Siron 1998].

Dans le cas d'un composite C/C tissé élaboré par voie liquide, J. Neumeister et al. [Neumeister 1996] montrent que l'influence de l'architecture fibreuse sur le comportement du matériau est prédominante dans les mécanismes de rupture. En effet, les sollicitations locales en flexion se développant localement dans les boucles de tissage (zone d'embuvage), sont responsables de la rupture des composites sollicités en traction uniaxiale [Jortner 1992]. Pour les composites à matrice mixte ou uniquement CVI, l'influence du tissage sur le comportement à rupture des composites a également été mise en évidence [Pollock 1990]. Un angle d'embuvage plus important entraîne une diminution de la contrainte à rupture.

La liaison interfaciale joue également un rôle capital dans les mécanismes de rupture des composites à matrice fragile [Evans 1991], que le composite soit élaboré par voie liquide [Manocha 1988a, Manocha 1988b, Zaldivar 1993] ou par voie gazeuse [Oh 1989]. Trois modes de rupture sont généralement rapportés dans la littérature en fonction de la force de la liaison fibre/matrice. Les courbes schématiques force-flèche pouvant être obtenues sont proposées **Figure 34**. La rupture selon le scénario III est liée à une liaison fibre/matrice forte. La décohésion demande plus d'énergie que la rupture si bien que le composite présente le comportement fragile de la matrice sans délaminage ou déliaison de la fibre. A l'inverse, quand l'énergie de décohésion est plus faible par rapport à celle de rupture de la fibre, le mécanisme de rupture présente un comportement de type I ou II (comportement tenace). Le type I est représentatif d'une fissuration multiple dont la rupture ultime est largement dominée par les propriétés des fibres. La contrainte de cisaillement interfacial et le transfert des efforts sont faibles. Les fissures sont déviées à l'interface sur de grandes longueurs. Les faciès de ruptures présentent des fibres largement extraites de la gaine matricielle. Dans le type II, l'interface est plus résistante, la contrainte de cisaillement interfacial est plus élevée, permettant une meilleure répartition de la charge entre la fibre et la matrice. Les décohésions impliquent que les fibres ne rompent pas nécessairement dans le plan de la fissuration matricielle. Une partie de l'énergie de rupture est ainsi absorbée. La rupture n'est pas catastrophique et la contrainte diminue régulièrement pour les déformations supérieures à la déformation à rupture de la matrice.

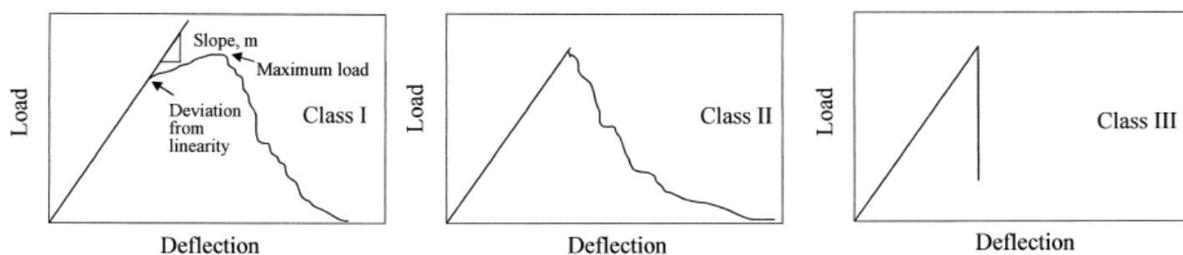


Figure 34 : Représentation schématique de courbes force-flèche provoquée par les trois principaux modes de rupture [Ahearn 1996].

3. Oxydation des matériaux carbonés

L'oxydation est très certainement le principal mécanisme de dégradation des matériaux carbonés à haute température en milieu oxydant. En étudiant la durée de vie sous chargement statique d'un composite C/C, E. Fitzer [Fitzer 1978] constate que celle-ci est aussi importante à

2500°C sous atmosphère non oxydante qu'à 350°C sous air. Ainsi, l'utilisation de tels matériaux est bien souvent limitée par la faible résistance du carbone aux phénomènes d'oxydation. En effet, à haute température et en présence d'oxygène, les matériaux carbonés s'oxydent très rapidement pour ne former que des oxydes gazeux (oxydation active). L'affinité du carbone vis-à-vis de l'oxygène conduit alors inévitablement à la dégradation progressive du matériau et de ses propriétés.

3.1. Les réactions hétérogènes appliquées à l'oxydation du carbone

3.1.1. Généralités

Lorsqu'un gaz réagit avec un solide, les molécules de gaz doivent pouvoir atteindre la surface solide et des phénomènes de transport sont alors à considérer en plus des phénomènes d'adsorption-diffusion. L'écoulement du gaz au voisinage de la surface induit un gradient de vitesse et la formation d'une couche immobile au contact de la paroi qui introduit une résistance au transfert de matière. Cette couche limite dépend des conditions d'écoulement du fluide et de la texture du solide qui limitera ou non l'accès du fluide au solide. La mesure de la vitesse réactionnelle peut être fortement affectée par la température. Ce facteur joue un rôle déterminant dans les phénomènes de transfert puisque, dès lors qu'elle augmente, la vitesse d'oxydation croît, pouvant rendre la diffusion au sein de la couche limite le facteur limitant du processus d'oxydation.

De façon générale, le mécanisme macroscopique d'oxydation peut être décrit comme suit ; (i) transfert externe des réactifs gazeux par diffusion à travers la couche limite entourant le solide, (ii) transfert interne des réactifs gazeux au sein du solide poreux, (iii) adsorption des réactifs à la surface, (iv) réaction chimique conduisant à la formation de produits, et enfin (v) désorption des produits qui franchissent les mêmes étapes dans le sens inverse.

La représentation logarithmique de la vitesse d'oxydation en fonction de $1/T$ permet de mettre en évidence la présence de trois domaines d'évolution bien distincts (**Figure 35**).

- A basse température (régime I), la vitesse réactionnelle n'est contrôlée que par la réaction. Le régime est alors qualifié de réactif dans la mesure où la réaction chimique est l'étape limitante. L'énergie d'activation apparente est égale à l'énergie d'activation de la réaction se produisant à la surface du substrat.
- A haute température (régime III), la cinétique d'oxydation est limitée par le transport de matière au sein de la couche limite. Le phénomène de diffusion est ainsi limitant et l'énergie d'activation tend vers zéro.
- Pour les températures intermédiaires (régime II), le régime est dit mixte. Les deux phénomènes contrôlent la cinétique. L'énergie d'activation apparente est alors égale à la moitié de l'énergie d'activation de la réaction chimique de surface.

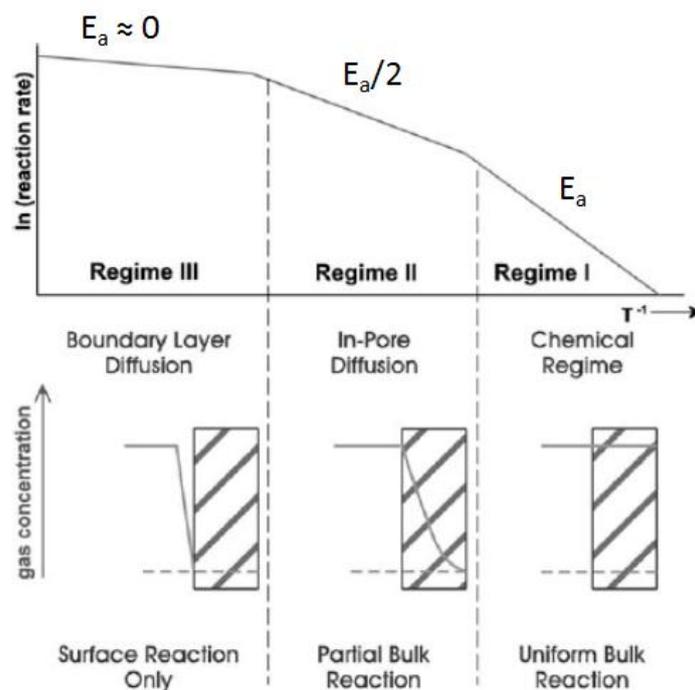


Figure 35 : Mise en évidence des différents régimes réactionnels en fonction de E_a et de l'allure de la concentration en réactif gazeux dans le pore, le long de la paroi réactive. Adapté de [Walker 1959].

3.1.2. Aspects chimiques et thermodynamiques

Les réactions primaires d'oxydation du carbone par O_2 peuvent s'écrire de la façon suivante (**Réactions 1 et 2**) :



Les valeurs d'enthalpie standard de ces deux réactions (298 K) valent respectivement -393,4 et -110,5 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ces réactions sont favorisées jusqu'à 4000 K et le rapport des produits primaires CO/CO_2 augmente avec la température (**Figure 36**). Ce rapport est également fortement dépendant de la nature du carbone et de la pression en O_2 . De plus, selon les conditions d'oxydation, des réactions secondaires peuvent intervenir, soit dans la phase gazeuse, soit entre un produit et la surface du carbone (**Réactions 3 et 4**), modifiant la valeur du rapport CO/CO_2 et rendant ainsi plus difficile la compréhension des mécanismes d'oxydation.



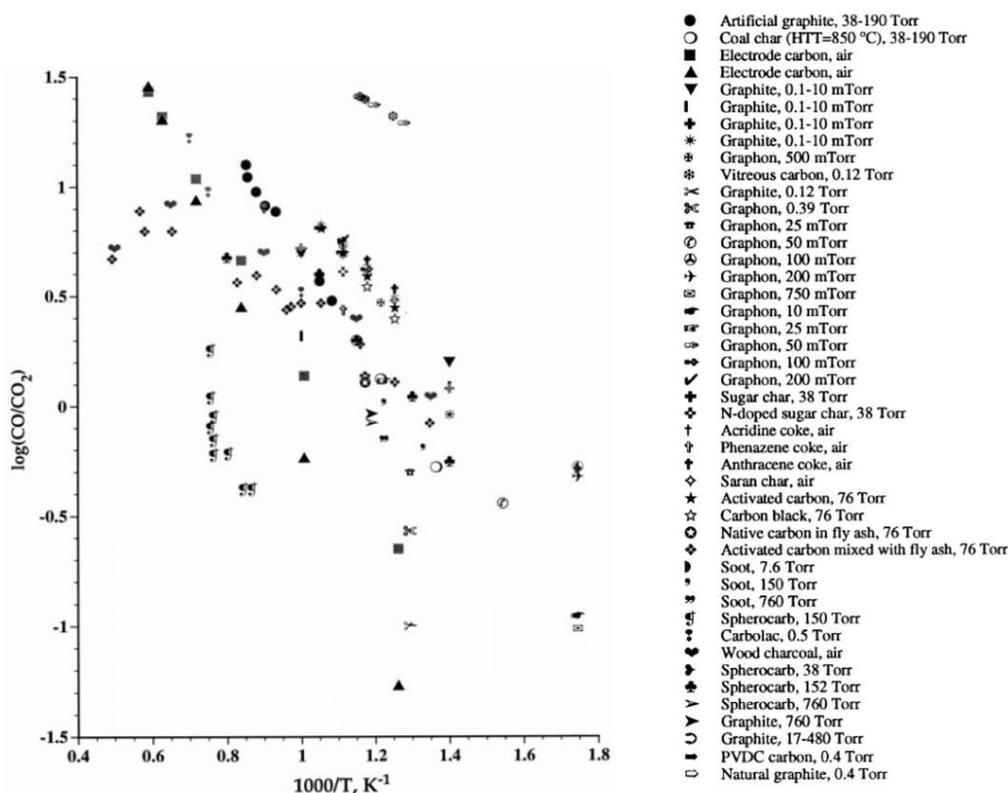


Figure 36 : Evolution du rapport CO/CO₂ en fonction de la température pour différents carbones oxydés sous différentes pressions d'oxygène [Radovic 2001].

Par ailleurs, l'apparente trivialité des **Réactions 1 et 2** ne traduit en rien la réelle complexité des mécanismes réactionnels. En effet, la réaction entre le carbone et l'oxygène implique différents états intermédiaires, correspondant notamment à la formation et à la désorption de fonctions de surface. Le mécanisme général d'oxydation du carbone peut alors être décrit avec davantage d'exactitude de la façon suivante (**Réactions 5 à 8**) [Radovic 2001] :



Dans ce mécanisme, C_f représente un atome de carbone libre sur lequel l'oxygène est susceptible de se chimisorber. C(O) correspond à un état intermédiaire, c'est-à-dire un groupement fonctionnel de surface temporairement stable. Enfin, C-O est un groupement de surface thermiquement stable. Les **Réactions 5, 7 et 8** sont irréversibles et la chimisorption d'O₂ à la surface du carbone est considérée comme dissociative. Les **Réactions 6, 7 et 8** soulignent le fait que l'ensemble des différents groupements fonctionnels créés à la surface ne participe pas nécessairement à la désorption de CO et CO₂.

La nature chimique des fonctions de surface créées au cours de l'oxydation est accessible par des techniques d'analyses physico-chimiques ou spectroscopiques discutées notamment par H.P. Boehm [Boehm 2002] ou encore W. Shen et al. [Shen 2008]. La température à laquelle les différentes fonctions oxygénées seront désorbées dépend de la nature du groupement présent en surface

[Figueiredo 1999, Brender 2012] comme le montre la **Figure 37**. De plus, dans leurs travaux portant sur la caractérisation par thermodésorption programmée (TPD) de disques de frein en composite C/C, J.C. Rietsch et al. [Rietsch 2009] montrent que la nature des groupements oxygénés présents en surface est directement affectée par la température finale de la séquence de freinage. Cette température finale correspond en effet à la température à partir de laquelle la désorption de CO et CO₂ devient significative. En d'autres termes, une température finale plus élevée conduirait à la formation de fonctions thermiquement plus stables. Par ailleurs, la chimie de surface du carbone ne doit pas être considérée comme un état figé mais davantage comme une entité qui évolue en fonction de paramètres extérieurs tels que la température, la nature des gaz environnants ou encore le temps.

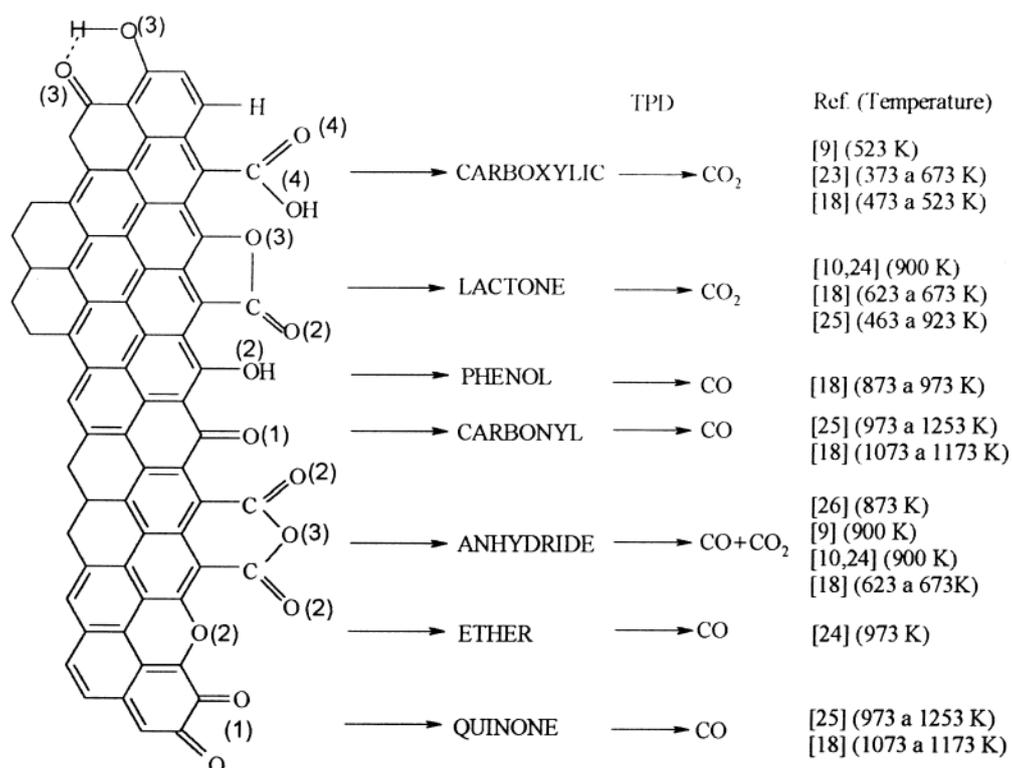


Figure 37 : Groupements oxygénés présents à la surface d'un matériau carboné et températures de désorption associées. Les références reportées sont celles citées par J.L. Figueiredo et al. [Figueiredo 1999].

3.2. Réactivité des matériaux carbonés

Pour des conditions d'oxydation fixées (température, atmosphère oxydante et vitesse de gaz), la cinétique d'oxydation des carbones est influencée par les propriétés intrinsèques du matériau telles que :

- La texture poreuse,
- L'état d'organisation structural (étendue des plans carbonés, défauts de structure du réseau graphitique),
- La présence d'impuretés pouvant catalyser ou à l'inverse inhiber la réaction d'oxydation.

▪ Texture poreuse

La texture poreuse du substrat joue un rôle fondamental dans les réactions hétérogènes solide-gaz dans la mesure où elle participe directement à la définition de la surface totale accessible au gaz (ou surface spécifique, notée TSA pour total surface area). Il est alors manifeste que les cinétiques globales de perte de masse seront fortement influencées par ce paramètre et son évolution au cours de l'oxydation, causée par l'ouverture et l'élargissement des pores. Toutefois, les travaux de synthèse d'I.W. Smith [Smith 1978] permettent de mettre en évidence que la surface spécifique ne peut être le seul paramètre à considérer pour expliquer les différences de réactivité entre matériaux carbonés. En effet, cet auteur a cherché à reporter les cinétiques d'oxydation de nombreux carbonés sur un même diagramme d'Arrhénius (Figure 38) en normalisant les vitesses par unité de surface poreuse, en l'absence de toutes restrictions liées au transfert de masse. Il constate ainsi que la réactivité des carbonés peut varier jusqu'à quatre ordres de grandeurs dans des conditions d'oxydation fixées.

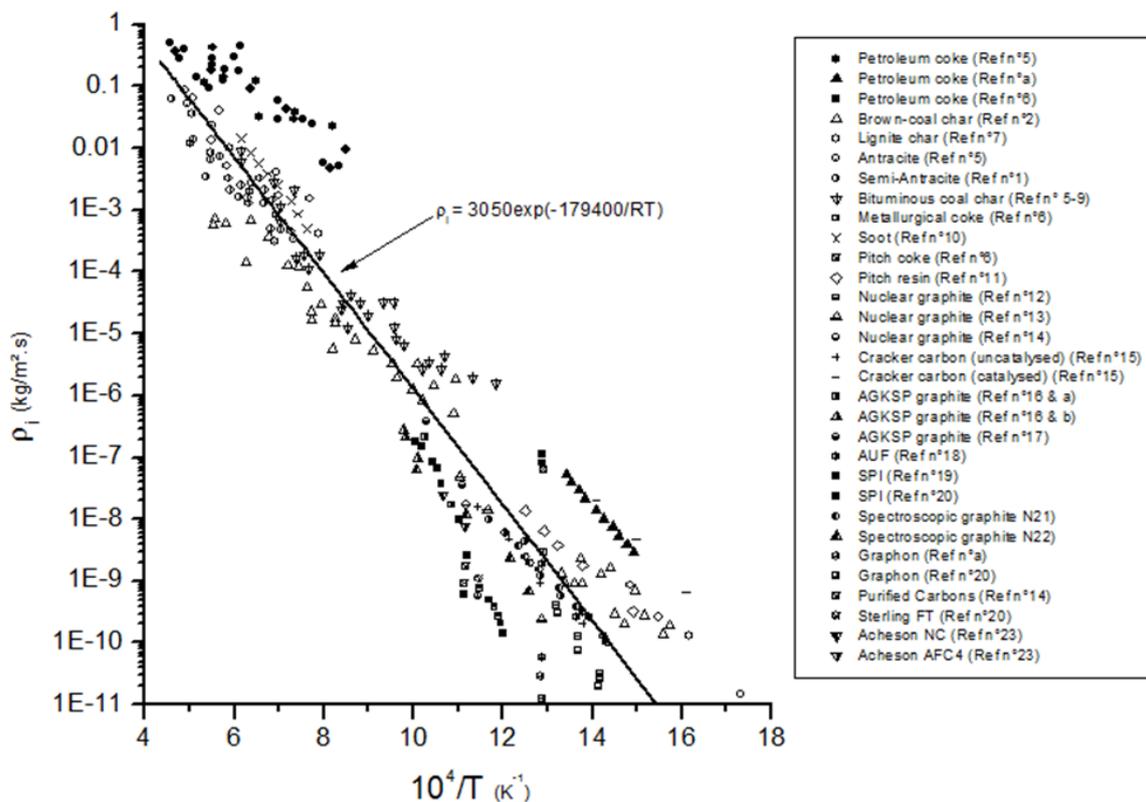


Figure 38 : Réactivité de différents matériaux carbonés oxydés sous oxygène ($PO_2 = 101 \text{ kPa}$). Les références reportées sont celles utilisées par I.W. Smith [Smith 1978].

Il ne faut toutefois pas perdre de vue que la chimisorption n'est possible que si les atomes d'extrême surface présentent des électrons de valence libres capables de générer des liaisons fortes avec les molécules de gaz. Différentes études ont rapidement permis de mettre en évidence la présence de différents sites d'adsorption [Hart 1967, Bansal 1970] caractérisés par leur propre énergie d'activation et leur position relative par rapport aux atomes de surface. Une différenciation

doit être établie entre les atomes engagés dans les plans basaux et les atomes de bordure puisqu'ils n'engagent pas le même nombre d'électrons avec le reste du système. Ainsi, les plans basaux peuvent être considérés comme moins réactifs que les surfaces prismatiques [Hennig 1966]. La configuration des atomes de bordure (zigzag ou armchair) joue également un rôle dans leur réactivité [Thomas 1965, Delehouze 2011].

- Ordre structural et notion de sites actifs

Pour rendre compte des différences de réactivité vis-à-vis de l'oxygène des matériaux carbonés, la notion de sites actifs fut rapidement introduite [Laine 1963, Hart 1967] correspondant aux sites privilégiés de la chimisorption d'oxygène. Ces auteurs ont alors proposé une méthode de titration de ces sites actifs par chimisorption d'oxygène à basse température (300°C) pendant 24h sous faible pression (66 Pa). La chimisorption est réalisée après une étape de dégazage préalable sous vide à haute température (950°C). Dans ces conditions, la gazéification du carbone peut être négligée et la chimisorption de l'oxygène conduit à la formation de complexes oxygénés. L'analyse quantitative du CO et du CO₂ désorbés au cours d'un cycle de thermodesorption réalisé jusqu'à 950°C permet de déterminer la surface active (notée ASA pour active surface area) en faisant l'hypothèse qu'un atome de carbone occupe 8,3 Å² et qu'un atome d'oxygène ne se lie qu'à un seul atome de carbone. La chimisorption d'oxygène se produit uniquement sur une faible proportion de la surface totale, qui correspond aux défauts et aux bords de plan. A titre d'illustration, la surface active représente généralement une valeur de quelques % à plus de 30% (pour les carbones très désorganisés) de la surface spécifique déterminée par adsorption d'azote ou de krypton selon la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller). La valeur d'ASA est ainsi une caractéristique intrinsèque du matériau qui dépend de son état d'organisation structural [Radovic 2001, Vix-Guterl 2004]. La teneur en sites actifs peut être diminuée par traitement thermique à haute température en éliminant les défauts de structure et en favorisant le développement des plans graphitiques [Arenillas 2004] (qui pourront également contribuer à la fermeture plus ou moins importante de la porosité). Il est également à noter qu'aucune relation quantitative pertinente entre la composition chimique de surface et la teneur en sites actifs n'a pu être établie ; les corrélations sont restées qualitatives ou semi-quantitatives [Burg 2006].

Les études réalisées par P. Ehrburger et al. [Ehrburger 1989] ou encore par C. Vix-Guterl et al. [Vix-Guterl 2003] mettent en évidence que la détermination des valeurs d'ASA permet de caractériser les différents matériaux carbonés en fonction de leur réactivité. La corrélation entre la vitesse de réaction et la surface est en effet plus correcte en raisonnant par rapport à l'ASA que par rapport à la surface totale TSA (Figure 39). Il apparaît par ailleurs que la vitesse de perte de masse des carbones exprimée par unité d'ASA dépend de la nature du carbone, de l'environnement oxydant ou encore du traitement thermique subi par les échantillons.

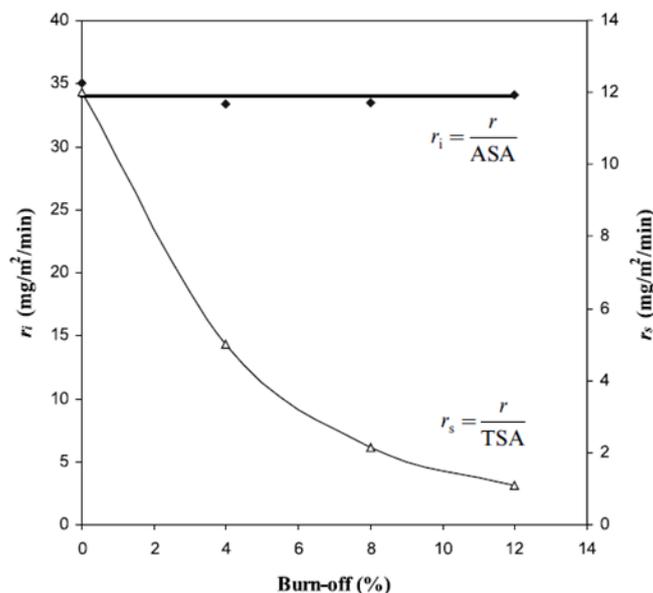


Figure 39 : Evolution de la vitesse de réaction exprimée par rapport à la surface totale (r_s) et à la surface active (r_i) au cours de l'oxydation d'un composite C/C [Vix-Guterl 2003].

Il semble également intéressant d'aborder ici les récents travaux de L.R. Radovic portant sur la réactivité des matériaux carbonés. Cet auteur établit en premier lieu une distinction entre les sites actifs qui correspondent aux atomes sur lesquelles sont chimisorbées les molécules gazeuses et les sites réactifs qui participent directement à la formation de produits [Radovic 2009]. Ainsi, pour cet auteur, les sites réactifs correspondraient aux atomes de bords de plan de type carbyne et carbynes (Figure 40). Il précise également que la délocalisation électronique à la surface des plans graphéniques est directement liée à la taille, la forme et la connectivité des plans mais aussi à la présence de fonctions de terminaison. Par ailleurs, si la chimisorption dissociative de l'oxygène n'est rendue possible qu'au niveau des plans de bord [Walker 1991], des atomes d'oxygène peuvent néanmoins être liés aux atomes de carbone basaux [Radovic 2011a] et migrer en surface sous forme de liaisons époxydes (phénomène de « hopping ») [Radovic 2011b]. Les plans basaux ne sont alors pas seulement spectateurs dans les mécanismes d'oxydation mais peuvent jouer le rôle de « réservoir » d'atomes d'oxygène mobiles [Yang 1981]. Il est néanmoins important de considérer que l'oxygène présent à l'aplomb des plans basaux ne participera pas directement à la production de CO et CO₂ par gazéification des carbonés basaux.

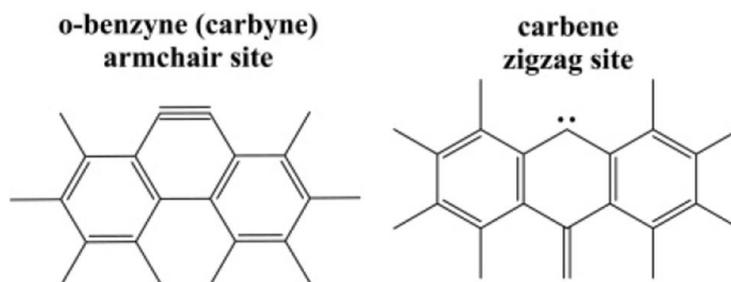


Figure 40 : Illustration des fonctions carbyne et carbène [Radovic 2005].

▪ Les impuretés

Si la texture poreuse et l'organisation structurale des matériaux carbonés influencent directement leur réactivité en milieu oxydant, la présence d'impuretés pouvant influencer la cinétique d'oxydation doit être considérée. La plupart des éléments du tableau de la classification périodique sont des catalyseurs de l'oxydation (**Figure 41**) [**Mims 1991**]. Les catalyseurs les plus actifs sont les oxydes des métaux de transition, les métaux du groupe du platine, les carbonates et les oxydes alcalins et alcalino-terreux [**McKee 1981**]. Le rôle exact des catalyseurs est difficile à décrire d'un point de vue mécanistique. La plupart des mécanismes reposeraient sur la théorie de transfert d'électrons et la théorie de transfert d'oxygène. E. Duvivier [**Duvivier 1997**] constate par ailleurs une augmentation de la cinétique d'oxydation catalysée en présence d'humidité (oxydation catalysée par du carbonate de potassium). L'hydratation des particules catalytiques permet d'accroître la mouillabilité du substrat et donc la surface de transfert entre la forme oxydée du catalyseur et le carbone. L'étape de réduction du catalyseur est ainsi facilitée. La vapeur d'eau favoriserait aussi une plus grande dispersion des catalyseurs en surface. Les figures d'attaque en présence de catalyseur révèlent des trous profonds, à la fois sur les plans basaux et de bordure. A l'inverse, d'autres éléments tels que le bore, le chlore, le phosphore ou encore le silicium peuvent inhiber l'oxydation du carbone en bloquant les sites actifs ou en jouant le rôle de barrière de diffusion [**McKee 1987, Jones 1991**].

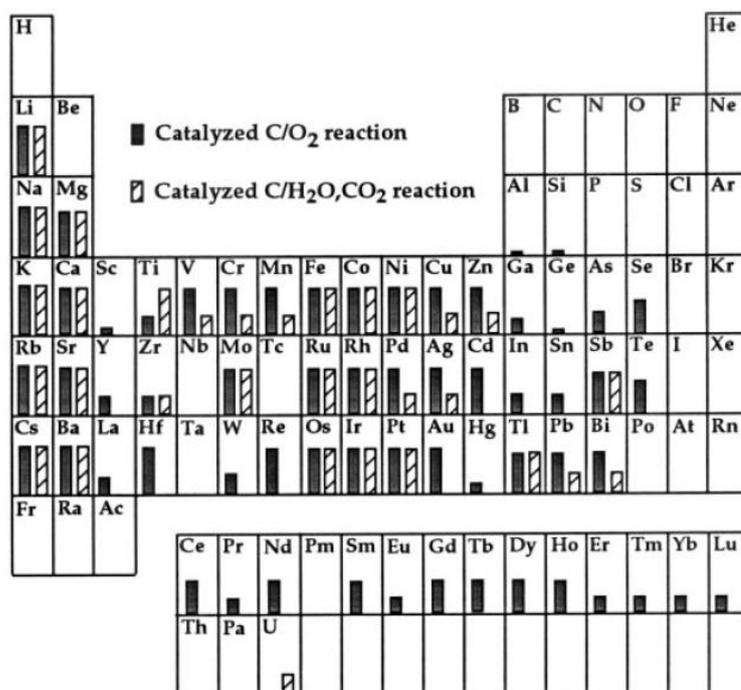


Figure 41 : Identification des éléments de la classification périodique pouvant jouer le rôle de catalyseur dans les réactions carbone-oxygène [**Mims 1991**].

3.3. Oxydation des composites C/C

Dans le cas des composites, le comportement à l'oxydation du matériau sera influencé par la structuration multi-échelle des différents constituants. D'importants efforts ont été réalisés visant à déterminer les facteurs contrôlant la cinétique d'oxydation de tels matériaux en étudiant les constituants élémentaires seuls et assemblés. C. Vix-Guterl et al. [Vix-Guterl 2003] rapportent que la réactivité intrinsèque (exprimée par unité d'ASA) d'un C/C densifié par une matrice ex-brai peut être déduite à partir de celle de ses constituants étudiés séparément. Les auteurs ne constatent ainsi aucun effet synergique. Néanmoins, dans une précédente étude, J. Lahaye et al. [Lahaye 1990] montraient que la réactivité des composites C/C n'était pas nécessairement la somme directe de la réactivité de ses constituants et qu'elle pouvait dépendre d'aspects morphologiques (porosité, décohésions, présence de fissures ...) et de la présence éventuelle d'impuretés. Les interfaces ont une influence dans l'oxydation des composites. En effet, dans le cas d'une forte cohésion fibre/matrice, une oxydation sélective des matériaux allant de l'extérieur vers l'intérieur peut être prévue. Dans cette hypothèse, la réactivité du composite sera en grande partie déterminée par celle du composé le plus accessible au gaz oxydant et qui n'aura pas nécessairement la réactivité la plus élevée. Dans le cas d'une décohésion fibre/matrice, l'attaque pourra s'effectuer sur les deux composants. La contribution respective de chacune des phases dans la perte de masse globale du composite pourra très largement varier, compte tenu de l'accessibilité de l'interface lors de l'oxydation [Louys 1987].

Néanmoins, l'oxydation d'un composite C/C débute généralement au niveau des interfaces entre les fibres et la matrice dans la mesure où ces zones peuvent constituer des canaux qui vont permettre la diffusion de l'oxygène [Crocker 1991]. L'oxydation progresse ensuite au niveau des fibres et/ou de la matrice selon leur nature.

Différentes études ont montré que la microstructure des fibres pouvait directement influencer la réactivité globale du composite en milieu oxydant en modifiant la porosité accessible aux gaz [Jones 1986, Rodriguez-Mirasol 1995]. F. Lamouroux [Lamouroux 1993] précise ainsi que l'utilisation de fibres plus réactives à l'état initial peut paradoxalement conduire à l'élaboration de composites plus résistants à l'oxydation en favorisant une interface fibre/matrice plus forte. Pour localiser et quantifier l'oxydation de différents C/C densifiés par CVI, S. Labruquère et al. [Labruquère 2001] ont réalisé des observations morphologiques sur des échantillons initialement polis avant d'être oxydés (Figure 42). Leurs travaux montrent que l'oxydation est principalement localisée au niveau des interfaces. Les décohésions interfaciales liées aux différences de coefficient de dilatation thermique permettent en effet la diffusion des espèces oxydantes. L'oxydation de la préforme est largement gouvernée par la teneur en impuretés catalytiques. Lorsque les taux de calcium et de sodium sont respectivement de 900 et 39 ppm, les phénomènes d'oxydation conduisent à la création de nombreuses piqûres à l'interface fibre/matrice et à la surface de la fibre. Après traitement de la préforme à haute température, la quantité d'impuretés diminue et une oxydation homogène de la surface, sans piqûres, peut être observée. Au niveau de la matrice, l'oxydation est influencée par l'anisotropie du pyrocarbone. La vitesse d'oxydation longitudinale et transversale du pyrocarbone laminaire lisse est équivalente alors que le pyrocarbone laminaire rugueux s'oxyde préférentiellement dans la direction longitudinale à l'interface. Ces observations s'expliquent par le fait que le pyrocarbone laminaire lisse (contrairement au laminaire rugueux) présente une densité de

bords de plan peu différente au niveau de l'interface et de la surface. N. Iwashita et al. [Iwashita 1995] montrent également que la texture d'une matrice voie liquide influence la réactivité du composite. Les C/C densifiés par une matrice anisotrope se caractérisent par une réactivité plus faible que ceux élaborés avec une matrice isotrope (les essais d'oxydation sont réalisés à 1000°C en présence de vapeur d'eau). Les auteurs ajoutent que dans ce dernier cas l'attaque se fait alors de façon uniforme dans la matrice.

En évaluant l'influence des traitements thermiques sur le comportement en oxydation d'un C/C, E. Duvivier [Duvivier 1997] constate que ceux-ci favorisent davantage de décohésions (augmentation de la surface réactive et plus grande accessibilité des gaz oxydants à cœur), mais la diminution de réactivité des constituants lié à la réorganisation structurale, entraîne une diminution de la cinétique d'oxydation globale du composite.

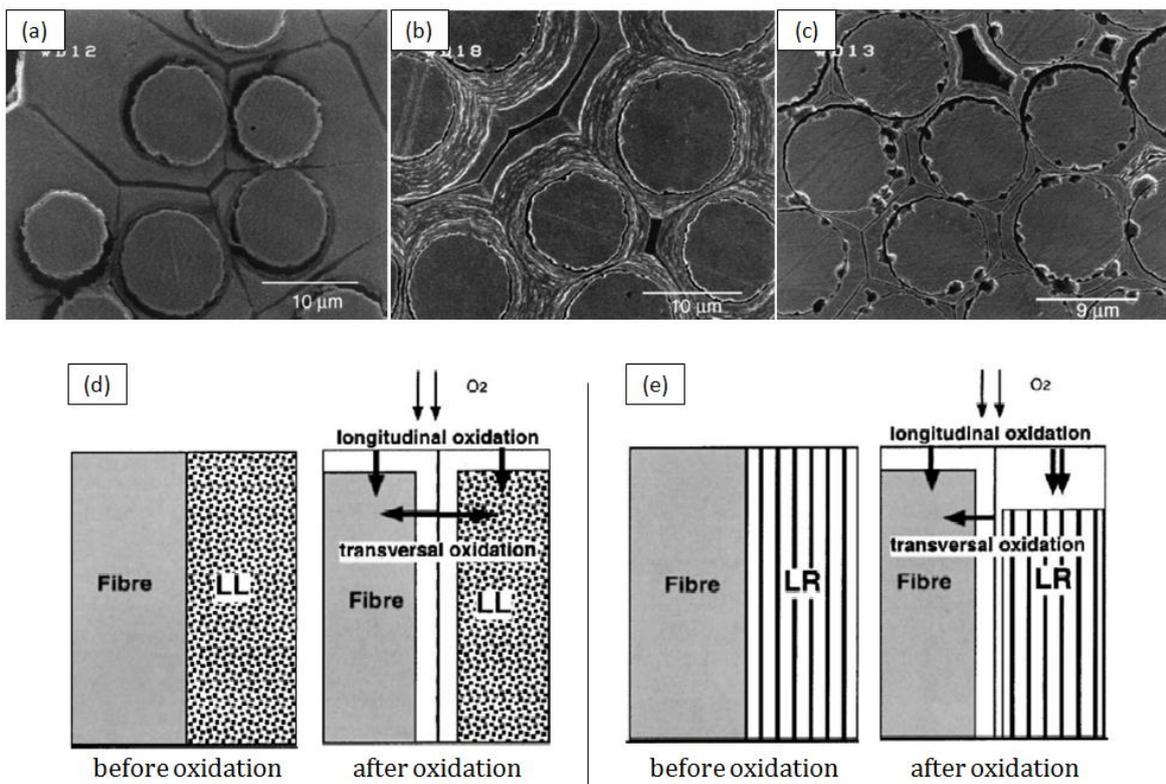


Figure 42 : Micrographies MEB de composites C/C oxydés sous air sec à 600°C et représentation schématique associée. (a) et (d) C/C densifié par une matrice de pyrocarbone de type laminaire lisse. (b) et (e) C/C densifié par une matrice de pyrocarbone laminaire rugueux (épaisseur $\approx 3\mu\text{m}$) puis par un pyrocarbone laminaire lisse. (c) C/C densifié par une matrice de pyrocarbone laminaire lisse mais dont la préforme contient des impuretés catalytiques (Na, Ca). D'après [Labruquère 2001].

Les régimes cinétiques jouent également un rôle dans la morphologie des attaques lors de l'oxydation. L'oxydation contrôlée par la réaction chimique conduit à une attaque assez homogène du matériau alors que pour une oxydation gouvernée par la diffusion, l'attaque est davantage localisée à la périphérie de l'échantillon. En régime chimique, la vitesse serait proportionnelle à la surface développée alors qu'en régime diffusionnel, elle est proportionnelle à la surface extérieure

[Duvivier 1997]. L'oxydation se déroule de façon homogène à travers le réseau poreux dans le régime chimique alors qu'elle a lieu principalement en surface dans le régime diffusionnel [Bacos 2000].

3.4. Influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques des composites

Assez peu d'études concernant la corrélation entre les phénomènes d'oxydation et le comportement mécanique des composites C/C sont disponibles dans la littérature. Il est pourtant manifeste que les changements morphologiques associés à l'oxydation et les attaques ciblées au niveau des interfaces et à la surface des fibres vont avoir une influence directe sur le comportement mécanique du composite et donc sur sa durabilité.

J.X. Zhao et al. [Zhao 1985] ont étudié l'évolution des propriétés mécaniques d'un C/C élaboré à partir de fibres courtes ex-PAN et d'une matrice ex-phénolique/pyrocarbone déposé par CVD après oxydation sous air à 600°C. Ces auteurs constatent qu'un taux d'oxydation de 20% provoque une chute du module de Young et de la résistance à la flexion respectivement de 75 et 64%. Sur un C/C 2D élaboré à partir de fibres ex-rayonne et de coke de résine, P. Crocker et al. [Crocker 1991] trouvent des résultats similaires (Figure 43). Ils constatent que pour une perte de masse de 10% consécutive à une oxydation sous air sec à 700°C, le module élastique et la résistance à la flexion sont réduits respectivement de 30 et 50%. Le mécanisme de rupture en flexion sur le matériau non oxydé est catastrophique avec des fissures de délaminage entre les plis et aux interfaces toron/toron au sein des plis. Après oxydation, les attaques sont plus sévères dans les torons qu'aux interfaces toron/toron. La rupture se fait de façon plus progressive avec moins de fissures de délaminage et davantage de fissures se propageant perpendiculairement aux torons.

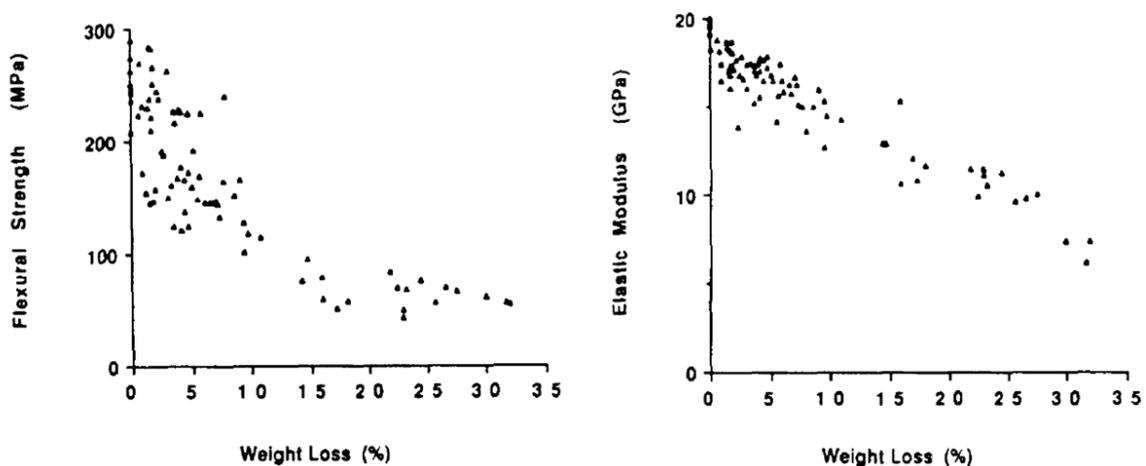


Figure 43 : Influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques en flexion d'un composite C/C [Crocker 1991].

Pour de faibles taux d'oxydation (< 2%), C. Ahearn et B. Rand [Ahearn 1996] constatent au contraire une augmentation de la résistance mécanique pour un C/C constitué de fibres ex-PAN et d'une matrice ex-brai. L'oxydation de l'interface fibre/matrice au cours d'un essai sous air à 420°C

modifie le mode de rupture du composite qui passe de fragile à un mode plus progressif. La plus faible liaison entre les fibres et la matrice empêche la propagation d'une rupture catastrophique et favorise également une plus grande utilisation de la résistance mécanique des fibres. La résistance à la flexion du composite est ainsi augmentée jusqu'à 85% pour une perte de masse de 1,4%. Une oxydation plus prolongée conduit ensuite inévitablement à une chute des propriétés du matériau. Pour une perte de masse de 2,4%, la résistance à la flexion du matériau est diminuée de 26%. Les auteurs précisent également que cet abaissement est seulement de 7% pour un même état d'avancement lorsque la température d'oxydation est fixée à 730°C. Dans ce dernier cas, l'oxydation est limitée par la diffusion, les attaques se concentrent davantage au niveau de la surface externe du matériau et les interfaces fibre/matrice restent fortement liées.

En réalisant des essais de traction sur un C/C 2,5D densifié par CVI, E. Duvivier [Duvivier 1997] observe quant à lui une variation importante des propriétés du composite pour des taux d'oxydation faible, entre 0 et 5%. En revanche, entre 5 et 10% le comportement est moins affecté. Des essais de traction avec cycles de charge et décharge ont également été réalisés. Toutefois, la dispersion des résultats ne permet pas d'établir des corrélations solides entre l'évolution de l'endommagement et les conditions d'oxydation. La contrainte à la rupture passerait toutefois de 110 MPa à 0,5% de déformation à 67 MPa à 0,3% de déformation après 5% d'oxydation. L'auteur note également que pour une perte de masse de 5%, l'oxydation catalysée n'est pas la condition la plus endommageante vis à vis du comportement mécanique, surtout à basse température (**Figure 44**). De même, une oxydation sous air humide serait moins endommageante que sous air sec dans la mesure où la présence d'humidité permettrait l'activation d'impuretés situées à proximité du matériau. En présence de catalyseur, et d'autant plus en présence d'eau, l'augmentation de la réactivité conduit à une consommation plus importante de l'oxygène à la surface du composite, limitant ainsi sa diffusion à cœur. Le régime globale d'oxydation du composite peut être considéré comme limité par la diffusion des espèces oxydantes. En l'absence de catalyseurs et à basse température, la cinétique d'oxydation est plus lente mais la dégradation a lieu préférentiellement aux interfaces entre les fibres et la matrice, limitant ainsi les transferts de charges. La moindre attaque localisée aux interfaces amène alors un plus fort abaissement des propriétés mécaniques à rupture du composite.

	Conditions d'oxydation	Vitesse d'oxydation a $\tau_{ox} = 5\%$ / cas à 550°C sous air sec	
Oxydation catalysée	650 °C air humide	(x 4000)	Sévérité de l'endommagement (à iso taux d'oxydation)
	650 °C air sec	(x 2400)	
	500 °C air sec	(x130)	
Oxydation non catalysée	650 °C air humide	(x 32)	
	650 °C air sec	(x 30)	
	800 °C air sec	(x870)	
	550 °C air sec	(0.023 %/h)	

Figure 44 : Sévérité de l'endommagement mécanique d'un composite C/C 2,5D par rapport aux conditions d'oxydation [Duvivier 1997].

Conclusion

Cette synthèse a permis d'introduire les notions essentielles à l'étude des matériaux carbonés, qu'ils soient monolithiques ou associés dans le cas des matériaux composites. Elle a permis de mettre en évidence la diversité de structuration multi-échelle des différents carbones. Celle-ci est intimement liée au précurseur utilisé et aux traitements successifs imposés lors de l'élaboration. Il a également été montré que les bords de plan ainsi que les défauts structuraux constituaient les sites privilégiés de la chimisorption d'oxygène menant à la dégradation des carbones. La teneur en sites actifs est donc corrélée à l'ordre structural du matériau carboné. Plus la teneur en sites actifs est élevée, plus l'ordre structural du carbone est faible et plus le matériau sera réactif vis-à-vis de son environnement. L'étude préalable de la réactivité de chaque constituant élémentaire (fibres, matrice voie liquide et matrice voie gazeuse), associée à une campagne de caractérisations structurales permettra alors de mieux appréhender les phénomènes d'oxydation à l'échelle du composite.

L'étude bibliographique a par ailleurs permis de mettre en évidence le faible nombre d'étude portant sur la corrélation entre les conditions d'oxydation et leur influence sur le comportement mécanique des matériaux. Par ailleurs, comme cela avait pu être précisé en introduction, l'utilisation de matériaux composites C/C pour des applications dont la température est inférieure à 400°C n'a jamais été envisagée. Ces travaux présentent alors un aspect innovant dans une littérature pourtant déjà très riche. Les conditions d'oxydation (température de vieillissement, perte de masse, présence éventuelle d'humidité dans la phase oxydante) sur les propriétés mécaniques résiduelles seront alors déterminées par des essais de traction uniaxiale et de flexion trois points.

Bibliographie

[Ahearn 1996] C. Ahearn, B. Rand. *Modification of the fibre-matrix bonding in a brittle carbon-carbon composite by controlled oxidation*. Carbon, 34, pp. 239-249, 1996.

[Arenillas 2004] A. Arenillas, F. Rubiera, C. Pevida, C.O. Ania, J.J. Pis. *Relationship between structure and reactivity of carbonaceous materials*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 76, pp. 593-602, 2004.

[Bacon 1969] R. Bacon, W.A. Schalamon. *Physical properties of high modulus graphite fibers made from a rayon precursor*. Applied Polymer Symposia, 9, pp. 285-292, 1969.

[Bacos 2000] M.P. Bacos, J.L. Cochon, J.M. Dorvaux, O. Lavigne. *C/C composite oxidation model II. Oxidation experimental investigations*. Carbon, 38, pp. 93-103, 2000.

[Banhart 2011] F. Bhanhart, J. Kotakoski, A.V. Krashennnikov. *Structural Defects in Graphene*. ACS Nano, 5, pp. 26-41, 2011.

[Bansal 1970] R.C. Bansal, F.J. Vastola, P.L. Walker Jr. *Studies on Ultraclean Carbon Surfaces – II. Kinetics of Chemisorption of Oxygen on Graphon*. Journal Of Colloid And Interface Science, 32, pp. 187-194, 1970.

[Bennet 1979] S.C. Bennet, D.J. Johnson. *Electron-microscope studies of structural heterogeneity in pan-based carbon fibres*. Carbon, 17, pp. 25-39, 1979.

[Bennett 1983] S.C. Bennett, D.J. Johnson, W. Johnson. *Strength-structure relationships in PAN-based carbon fibres*. Journal of Materials Science, 18, pp. 3337-3347, 1983.

[Biscoe 1942] J. Biscoe, B.E. Warren. *An X-Ray Study of Carbon Black*. Journal of Applied Physics, 13, pp. 364-371, 1942.

[Boehm 2002] H.P. Boehm. *Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment*. Carbon, 40, pp. 145-149, 2002.

[Bokros 1969] J.C. Bokros. *Deposition, Structure, and Properties of Pyrolytic Carbon*. Chemistry of Carbon, P.L. Walker Jr. and J. M. Dekker Eds., New York, pp. 1-118, 1969.

[Bouchard 1999] E. Bouchard. *Etude par microscopie champ proche de la surface des fibres de carbone et de leur interface avec des matrices de pyrocarbone*. Thèse de l'Université de Bordeaux 1, 2162, 1999.

[Bourrat 1986] X. Bourrat, A. Oberlin, J.C. Escalier. *Microtexture and structure of semi-cokes and cokes*. Fuel, 65, pp. 1490-1500, 1986.

[Bourrat 1993] X. Bourrat. *Electrically conductive grades of carbon black: Structure and properties*. Carbon, 31, pp. 287-302, 1993.

- [Bourrat 2000] X. Bourrat, B. Trouvat, G. Limousin, G. Vignoles, F. Doux. *Pyrocarbon anisotropy as measured by electron diffraction and polarized light*. Journal of Materials Research, 15, pp. 92-101, 2000.
- [Bourrat 2001] X. Bourrat, J. Lavenac, F. Langlais, R. Naslain. *The role of pentagons in the growth of laminar pyrocarbon*. Carbon, 39, pp. 2376-2380, 2001.
- [Bourrat 2002] X. Bourrat, A. Fillion, R. Naslain, G. Chollon, M. Brendlé. *Regenerative laminar pyrocarbon*. Carbon, 40, pp. 2931-2945, 2002.
- [Bourrat 2006] X. Bourrat, F. Langlais, G. Chollon, G.L. Vignoles. *Low temperature pyrocarbons : A review*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 17, pp. 1090-1095, 2006.
- [Brender 2012] P. Brender, R. Gadiou, J.C. Rietsch, P. Fioux, J. Dentzer, A. Ponche, C. Vix-Guterl. *Characterization of carbon surface chemistry by combined temperature programmed desorption with in situ X-ray photoelectron spectrometry and temperature programmed desorption with mass spectrometry analysis*. Analytical Chemistry, 84, pp. 2147-2153, 2012.
- [Burg 2006] P. Burg, C. Vix-Guterl. *Importance de la chimie de surface des matériaux carbonés*. L'actualité chimique, 295-296, pp. 91-94.
- [Coffin 1964] L.F. Coffin, Jr. *Structure-property relations for pyrolytic graphite*. Journal of the American Ceramic Society, 47, pp. 473-478, 1964.
- [Crocker 1991] P. Crocker, B. McEnaney. *Oxidation and fracture of a woven 2D carbon-carbon composite*. Carbon, 29, pp. 881-885, 1991.
- [Delehouze 2011] A. Delehouze, R. Rebillat, P. Weisbecker, J.M. Leyssale, J.F. Epherre, C. Laburgère, G.L. Vignoles. *Temperature induced transition from hexagonal to circular pits in graphite oxidation by O₂*. Applied Physics Letters, 99, 044102, 2011.
- [Delhaès 2002] P. Delhaès. *Chemical vapor deposition and infiltration processes of carbon materials*. Carbon, 40, pp. 641-657, 2002.
- [Delhaès 2009] P. Delhaès. *Solides et matériaux carbonés*. Lavoisier, ISBN 978-2-7462-2372-1.
- [Delhaès 2010] P. Delhaès, M. Monthieux. *Phases et matériaux carbonés*. Nomenclature pour le GFEC, 2010.
- [Dhakate 2003] S.R. Dhakate, O.P. Bahl. *Effect of carbon fiber surface functional groups on the mechanical properties of carbon-carbon composites with HTT*. Carbon 41, pp. 1193-1203, 2003.
- [Diefendorf 1972] R.J. Diefendorf, E.W. Tokarsky. *The relationships of structure to properties in graphite fibers, part I*. US Air Force Report, AFML-TR-72-133, 1972.
- [Diefendorf 1975] R.J. Diefendorf, E Tokarsky. *High-performance carbon fibers*. Polymer Engineering & Science, 15, pp. 150-159, 1975.
- [Dobb 1995] M.G. Dobb, H. Guo, D.J. Johnson, C.R. Park. *Structure-compressional property relations in carbon fibres*. Carbon, 33, pp. 1553-1559, 1995.

- [Dong 2002] G.L. Dong, K.J. Hüttinger. *Consideration of reaction mechanisms leading to pyrolytic carbon of different textures*. Carbon, 40, pp. 2515-2528, 2002.
- [Donnet 1993] J.B. Donnet, R.Y. Qin. *Study of carbon fiber surfaces by scanning tunneling microscopy, part II – Pan-based high strength carbon fibers*. Carbon, 31, pp. 7-12, 1993.
- [Donnet 2006a] J.B. Donnet. *Les allotropes du carbone : une grande famille*. L'actualité Chimique, 295-296, pp. 115-118, 2006.
- [Donnet 2006b] J.B. Donnet, O.P. Bahl, R.C. Bansal, T.K. Wang. *Carbon fibers*. Encyclopedia of Physical Science and Technology, 3rd Ed, pp. 431-455, 2003.
- [Dorey 1980] G. Dorey. *The promise of carbon fibres*. Physics in Technology, 11, pp. 56-61, 1980.
- [Dupel 1995] P. Dupel, X. Bourrat, R. Pailler. *Structure of pyrocarbon infiltrated by pulse-CVI*. Carbon, 33, pp. 1193-1204, 1995.
- [Duvivier 1997] E. Duvivier. *Cinétique d'oxydation d'un composite carbone/carbone et influence sur le comportement mécanique*. Thèse de l'Université de Bordeaux 1, 1692, 1997.
- [Ebbesen 1995] T.W. Ebbesen, H. Hiura. *Graphene in 3-dimensions : Towards graphite origami*. Advanced Materials, 7, pp. 582-586, 1995.
- [Edie 1998] D.D. Edie. *The effect of processing on the structure and properties of carbon fibers*. Carbon, 36, pp. 345-362, 1998.
- [Ehrburger 1989] P. Ehrburger, F. Louys, J. Lahaye. *The concept of active sites applied to the study of carbon reactivity*. Carbon, 27, pp. 389-393, 1989.
- [Emmerich 1995] F.G. Emmerich. *Evolution with heat treatment of crystallinity in carbons*. Carbon, 33, pp. 1709-1715, 1995.
- [Endo 1988] M. Endo. *Structure of mesophase pitch-based carbon fibres*. Journal of Materials Science, 23, pp. 598-605.
- [Ergun 1962] S. Ergun, L.E. Alexander. *Crystalline forms of carbon – a possible hexagonal polymorph of diamond*. Nature, 195, pp. 165-767, 1962.
- [Evans 1991] A.G. Evans, F.W. Zok, J. Davis. *The role of interfaces in fiber-reinforced brittle matrix composites*. Composites Science and Technology, 42, pp. 3-24, 1991.
- [Farmahini 2013] A.H. Farmahini, G. Opletal, S.K. Bhatia. *Structural modelling of silicon carbide-derived nanoporous carbon by hybrid reverse Monte Carlo simulation*. The Journal of Physical Chemistry C, 117, pp. 14081-14094, 2013.
- [Feron 1999] O. Feron, F. Langlais, R. Naslain, J. Thébault. *On kinetic and microstructural transitions in the CVD of pyrocarbon from propane*. Carbon, 37, pp. 1343-1353, 1999.
- [Figueiredo 1999] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Orfao. *Modification of the surface chemistry of activated carbons*. Carbon, 37, pp. 1379-1389, 1999.

- [Fitzer 1970] E. Fitzer, W. Schaefer. *The effect of crosslinking on the formation of glasslike carbons from thermosetting resins*. Carbon, 8, pp. 353-364, 1970.
- [Fitzer 1978] E. Fitzer. *From silicon to carbon*. Carbon, 16, pp. 3-16, 1978.
- [Fitzer 1980] E. Fitzer, K.H. Geigl, W. Hüttner. *The influence of carbon fibre surface treatment on the mechanical properties of carbon/carbon composites*. Carbon, 18, pp. 265-270, 1980.
- [Fitzer 1986] E. Fitzer, W. Frohas, M. Heine. *Optimization of stabilization and carbonization treatment of PAN fibres and structural characterization of the resulting carbon fibres*. Carbon, 24, pp. 387-395, 1986).
- [Fitzer 1987] E. Fitzer. *The future of carbon-carbon composites*. Carbon, 25, pp. 163-190, 1987.
- [Fitzer 1998] E. Fitzer, L.M. Manocha. *Carbon reinforcements and carbon/carbon composites*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New-York, ISBN 3-540-62933-5, 1998.
- [Franklin 1951] R.E. Franklin. *Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons*. Proceedings of the Royal Society London A, 209, pp. 196-218, (1951).
- [Gao 1993] F. Gao, J.W. Patrick, A. Walker. *The characterization of cracks and voids in two-dimensional carbon-carbon composites*. Carbon, 31, pp. 103-108, 1993.
- [Goma 1986] J. Goma, A. Oberlin. *Characterization of low temperature pyrocarbons obtained by densification of porous substrate*. Carbon, 24, pp. 135-142, 1986.
- [Guigon 1984a] M. Guigon, A. Oberlin, G. Desarmot. *Microtexture and structure of some high tensile strength, PAN-base carbon fibres*. Fibre Science and Technology, 20, pp. 55-72.
- [Guigon 1984b] M. Guigon, A. Oberlin, G. Desarmot. *Microtexture and structure of some high modulus, PAN-base carbon fibres*. Fiber Science and Technology, 20, pp. 177-198.
- [Guigon 1985] M. Guigon. *Relation entre la microtexture et les propriétés mécaniques et électriques des fibres de carbone ex-polyacrylonitrile*. Thèse de l'Université de Technologie de Compiègne, 1985.
- [Harris 1997a] P.J.F. Harris, S.C. Tsang. *High-resolution electron microscopy studies of non-graphitizing carbons*. Philosophical Magazine A, 76, pp. 667-677, 1997.
- [Harris 1997b] P.J.F. Harris. *Structure of non-graphitising carbons*. International Materials Review, 42, pp. 206-218, 1997.
- [Harris 2000] P.J.F. Harris, A. Burian, S. Duber. *High-resolution electron microscopy of a microporous carbon*. Philosophical Magazine Letters, 80, pp. 381-386, 2000.
- [Harris 2013] P.J.F. Harris. *Fullerene-like models for microporous carbon*. Journal of Materials Science, 48, pp. 565-577, 2013.
- [Hart 1967] P.J. Hart, F.J. Vastola, P.L. Walker Jr. *Oxygen chemisorption on well cleaned carbon surfaces*. Carbon, 5, pp. 363-371, 1967.

- [Hennig 1966] G.R. Hennig. *Electron microscopy of reactivity changes near lattice defects in graphite*. Chemistry and Physics of Carbon, 2, pp. 1-49, 1966.
- [Hishiyama 1974] Y. Hishiyama, M. Inagaki, S. Kimura, S. Yamada. *Graphitization of carbon fibre / glassy carbon composites*. Carbon, 12, pp. 249-254, 1974.
- [Inagaki 2000] M. Inagaki. *New Carbons – Control of Structure and Functions*. Elsevier Science Ltd. ISBN: 0080437133, 2000.
- [Ismail 1991] I.M.K. Ismail. *On the reactivity, structure and porosity of carbon fibers and fabrics*. Carbon, 29, pp. 777-792, 1991.
- [Iwashita 1995] N. Iwashita, Y. Sawada, K. Shimizu, S. Shinke, H. Shioyama. *Effect of matrix texture on tensile strength and oxidation behavior of carbon fibre reinforced carbon composites*. Carbon, 33, pp. 405-413, 1995.
- [Jackson 1964] W.M. Jackson, R.T. Conley. *High temperature oxidative degradation of phenol-formaldehyde polycondensates*. Journal of Applied Polymer Science, 8, pp. 2163-2193, 1964.
- [Jain 2006] S.K. Jain, R.J.M. Pellenq, J.P. Pikunic, K.E. Gubbins. *Molecular modeling of porous carbons using the hybrid reverse Monte Carlo method*. Langmuir, 22, pp. 9942-9948, 2006.
- [Jain 2007] S.K. Jain, K.E. Gubbins. *Ring connectivity: measuring network connectivity in network covalent solids*. Langmuir, 23, pp. 1123-1130, 2007.
- [Jenkins 1971] G.M. Jenkins, K. Kawamura. *Structure of glassy carbon*. Nature, 231, pp. 175-176, 1971.
- [Jeong 2008] B.W. Jeong, J. Ihm, G.D. Lee. *Stability of dislocation defect with two pentagon-heptagon pair in graphene*. Physical Review B, 78, 165403, 2008.
- [Jones 1986] L.E. Jones, P.A. Thrower, P.L. Walker Jr. *Reactivity and related microstructure of 3D carbon/carbon composites*. Carbon, 24, pp. 51-59, 1986.
- [Jones 1991] L.E. Jones, P.A. Thrower. *Influence of boron on carbon fiber microstructure, physical properties, and oxidation behavior*. Carbon, 29, pp. 251-269, 1991.
- [Jortner 1992] J. Jortner. *Microstructure of cloth-reinforced carbon-carbon laminates*. Carbon, 30, pp. 153-163, 1992.
- [Knight 1989] D.S. Knight, W.B. White. *Characterization of diamond films by Raman spectroscopy*. Journal of Materials Research, 4, pp. 385-393, 1989.
- [Krasheninnikov 2009] A.V. Krasheninnikov, P.O. Lehtinen, A.S. Foster, P. Pyykkö, R.M. Nieminen. *Embedding Transition-Metal Atoms in Graphene: Structure, Bonding and Magnetism*. Physical Review Letters, 102, 126807, 2009.
- [Kroto 1985] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. *C60: Buckminsterfullerene*. Nature, 318, pp. 162-163, 1985.

- [Labruquère 2001] S. Labruquère, X. Bourrat, R. Pailler, R. Naslain. *Structure and oxidation of C/C composites: role of the interface*. Carbon, 39, pp. 971-984, 2001.
- [Lahaye 1990] J. Lahaye, F. Louys, P. Ehrburger. *The Reactivity of Carbon-Carbon Composites*. Carbon, 28, pp. 137-141, 1990.
- [Laine 1963] N.R. Laine, F.J. Vastola, P.L. Walker Jr. *The Importance of active surface area in the carbon-oxygen reaction*. Journal of Physical Chemistry, 67, pp. 2030-2034, 1963.
- [Lamon 2001] J. Lamon. *A micromechanics-based approach to the mechanical behavior of brittle-matrix composites*. Composites Science and Technology, 61, pp. 2259-2272, 2001.
- [Lamon 2005] J. Lamon. *Relations structure-propriétés dans les composites à matrice céramique et renfort textile*. Annales de Chimie - Science des Matériaux, pp. 621-636, 2005.
- [Lamouroux 1993] F. Lamouroux. *Etude du comportement en environnement oxydant des matériaux composites 2D C/SiC*. Thèse de l'Université de Bordeaux 1, 1992.
- [Lavenac 2001] J. Lavenac, F. Langlais, O. Feron, R. Naslain. *Microstructure of the pyrocarbon matrix in carbon/carbon composites*. Composites Science and Technology, 61, pp. 339-345, 2001.
- [Le Poche 2005] H. Le Poche, X. Bourrat, M.A. Dourges, G.L. Vignoles, F. Langlais. *Influence of the gas-phase maturation on the CVD/CVI process and micro-texture of laminar pyrocarbon from propane*. Proceedings HTCMC 5, Seattler (WA, USA). Springer, pp. 81-86, 2005.
- [Lespade 1984] P. Lespade, A. Marchand, M. Couzi, F. Cruege. *Caractérisation de matériaux carbonés par microspectrométrie Raman*. Carbon, 22, pp. 375-385, 1984.
- [Leyssale 2012] J.M. Leyssale, J.P. Da Costa, C. Germain, P. Weisbecker, G.L. Vignoles. *Structural features of pyrocarbon atomistic models constructed from transmission electron microscopy images*. Carbon, 50, pp. 4388-4400, 2012.
- [Li 2012] W. Li, D. Long, J. Miyawaki, W. Qiao, L. Ling, I. Mochida, S.H. Yoon. *Structural features of polyacrylonitrile-based carbon fibers*. Journal of Materials Science, 47, pp. 919-928, 2012.
- [Lieberman 1974] M.L. Lieberman, H.O. Pierson. *Effect of gas phase conditions on resultant matrix pyrocarbons*. Carbon, 12, pp. 233-241, 1974.
- [Louys 1987] F. Louys. *Rôle des interfaces dans le mécanisme d'oxydation des composites Carbone-Carbone*. Thèse de l'Université de Haute Alsace, 1987.
- [Manocha 1988a] L.M. Manocha, E. Yasuda, Y. Tanabe, S. Kimura. *Effect of carbon fiber surface-treatment on mechanical properties of C/C composites*. Carbon, 26, pp. 333-337, 1988.
- [Manocha 1988b] L.M. Manocha, O.P. Bahl. *Influence of carbon fiber type and weave pattern on the development of 2D carbon/carbon composites*. Carbon, 26, pp. 13-21, 1988.
- [Manocha 2001] L.M. Manocha. *Carbon Fibers*. Encyclopedia of Materials: Science and Technology (2nd Edition), pp. 906-916, 2001.

- [McAllistair 1983] L.E. McAllistair, W.L. Lachman. *Multidirectional C-C composites*. Handbook of composites, 4, A. Kelly & S.T. Mileiko Eds, p. 109, 1993.
- [McKee 1981] D.W. McKee. *The catalyzed gasification reaction of carbon*. *Chemistry and Physics of Carbon*. P. Walker Jr., P.A. Thrower eds. Marcel Dekker, New-York, 16, pp. 1-118, 1981.
- [McKee 1987] D.W. McKee. *Oxidation behavior and protection of carbon/carbon composites*. *Carbon*, 25, pp. 551-557, 1987.
- [Meyer 2008] J.C. Meyer, C. Kisielowski, M.D. Rossell, M.F. Crommie, A. Zetti. *Direct imaging of lattice atoms and topological defects in grapheme membranes*. *Nano Letters*, 8, pp. 3582-3586, 2008.
- [Mims 1991] C.A. Mims. *Catalytic gasification of carbon: fundamentals and mechanism*. *Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity*. J Lahaye, P. Ehrburger eds. Kluwer, Dordrecht, The Netherlands, pp. 383-407, 1991.
- [Neumeister 1986] J. Neumeister, S. Jansson, F. Leckie. *The effect of fiber architecture on the mechanical properties of carbon/carbon fiber composites*. *Acta Materialia*, 44, pp. 573-585, 1996.
- [Oberlin 1984] A. Oberlin. *Carbonization and Graphitization*. *Carbon*, 22, pp. 521-541, 1984.
- [Oberlin 1989] A. Oberlin. *High resolution tem studies of carbonization and graphitization*. *Chemistry and Physics of carbon*, 22, pp. 1-143, 1989.
- [Oberlin 2002] A. Oberlin. *Pyrocarbons*. *Carbon*, 40, pp. 7-24, 2002.
- [Oh 1989] S.M. Oh, J.Y. Lee. *Fracture behavior of two-dimensional carbon/carbon composites*. *Carbon*, 27, pp. 423-430, 1989.
- [Ouchi 1959] K. Ouchi, H. Honda. *Pyrolysis of coal. I - thermal cracking of phenol-formaldehyde resins taken as coal models*. *Fuel*, 38, pp. 429-443, 1959.
- [Parker 1967] J.A. Parker, E.L. Winkler. *The Effects of Molecular Structure on the Thermochemical Properties of Phenolics and Related Polymers*. NASA TR. R-276, Ames Research Center.
- [Perret 1970] R. Perret, W. Ruland. *The microstructure of PAN-base carbon fibres*. *Journal of Applied Cristallography*, 3, pp. 525-532, 1970.
- [Petersen 2003] T. Petersen, I. Yarovsky, I. Snook, D.G. McCulloch, G. Opletal. *Structural analysis of carbonaceous solids using an adapted reverse Monte Carlo algorithm*. *Carbon*, 41, pp. 2403-2411, 2003.
- [Pierson 1993] H.O. Pierson. *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes - properties, processing and applications*. Park Ridge, USA: Noyes, 1993.
- [Pikunic 2003] J. Pikunic, C. Clinard, N. Cohaut, K.E. Gubbins, J.M. Guet, R.J.M. Pellenq, I. Rannou, J.N. Rouzaud. *Structural modeling of porous carbons: constrained reverse Monte Carlo method*. *Langmuir*, 19, pp. 8565-8582, 2003.
- [Pollock 1990] P.B. Pollock. *Tensile failure in 2D carbon-carbon composites*. *Carbon*, 28, pp. 717-732, 1990.

- [Radovic 2001] L.R. Radovic. *Carbons and Graphites, Reactivity of*. Encyclopedia of Materials: Science and Technology (2nd edition), pp. 975-984, 2001.
- [Radovic 2005] L.R. Radovic, B. Bockrath. *On the chemical nature of grapheme edges: origin of stability and potential for magnetism in carbon materials*. Journal of the American Chemical Society, 127, pp. 5917-5927, 2005.
- [Radovic 2009] L.R. Radovic. *Active sites in grapheme and the mechanism of CO₂ formation in carbon oxidation*. Journal of the American Chemical Society, 131, pp. 17166-17175, 2009.
- [Radovic 2011a] L.R. Radovic, A.B. Silva-Tapia, F. Vallejos-Burgos. *Oxygen migration on the grapheme surface. 1. Origin of epoxide groups*. Carbon, 49, pp. 4218-4225, 2011.
- [Radovic 2011b] L.R. Radovic, A. Suarez, F. Vallejos-Burgos, J.O. Sofo. *Oxygen migration on the grapheme surface. 2. Thermochemistry of basal-plane diffusion (hopping)*. Carbon, 49, pp. 4226-4238, 2011.
- [Rellick 1992] G.S. Rellick, D.J. Chang, R.J. Zaldivar. *Mechanisms of oriented and graphitization of hard-carbon matrices in carbon/carbon composites*. Journal of Materials Research, 7, pp. 2798-2809, 1992.
- [Reynolds 1974] W.N. Reynolds, J.V. Sharp. *Crystal shear limit to carbon fibre strength*. Carbon, 12, pp. 103-110, 1974.
- [Reznik 2002] B. Reznik, K.J. Hüttinger. *On the terminology for pyrolytic carbon*. Carbon, 40, pp. 621-624, 2002.
- [Rietsch 2009] J.C. Rietsch, J. Dentzer, A. Dufour, F. Schnell, L. Vidal, P. Jacquemar, R. Gadiou, C. Vix-Guterl. *Characterizations of C/C composites and wear debris after heavy braking demands*. Carbon, 47, pp. 85-93, 2009.
- [Rodriguez-Mirasol 1995] J. Rodriguez-Mirasol, P.A. Thrower, L.R. Radovic. *On the oxidation resistance of carbon-carbon composites : influence of fiber structure for composite reactivity*. Carbon, 33, pp. 545-554, 1995.
- [Rouzaud 1983] J.N. Rouzaud, A. Oberlin, C. Beny-Bassez. *Carbon films: structure and microtexture (optical and electron microscopy, Raman spectroscopy)*. Thin Solid Films, 105, pp. 75-96, 1983.
- [Ruland 1969] W. Ruland. *The relationship between preferred orientation and Young's modulus of carbon fibers*. Applied Polymer Symposia, 9, pp. 293-301, 1969.
- [Shen 2008] W. Shen, Z. Li, Y. Liu. *Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon*. Recent Patents on Chemical Engineering, 1, pp. 27-40, 2008.
- [Siron 1998] O. Siron, J. Lamon. *Damage and failure mechanisms of a 3-Directional carbon/carbon composite under uniaxial tensile and shear-loads*. Acta Materialia, 18, pp. 6631-6643, 1998.
- [Smith 1978] I.W. Smith. *The Intrinsic reactivity of carbons to oxygen*. Fuel, 57, pp. 409-414, 1978.

[Stone 1986] A.J. Stone, D.J. Wales. *Theoretical studies of icosahedral C₆₀ and some related species*. Chemical Physics Letters, 128, pp. 501-503, 1986.

[Teobaldi 2010] G. Teobaldi, H. Ohnishi, K. Tanimura, A.L. Shluger. *The Effect of Van der Waals Interactions on the Properties of Intrinsic Defects in Graphite*. Carbon, 48, pp. 4145-4161, 2010.

[Thébault 2006] J. Thébault, P. Orly. *Les composites carbone/carbone*. L'actualité chimique, 295-296, pp. 47-51, 2006.

[Thomas 1965] J.M. Thomas. *Microscopic studies of graphite oxidation*. P.L. Walker Jr., Chemistry and Physics of Carbon, 1, Chap. 3, pp. 122-202, M. Dekker Inc., New-York, 1965.

[Thrower 1969] P.A. Thrower. *The study of defects in graphite by transmission electron microscopy*. P.L. Walker Jr. ed. Chemistry and Physics of Carbon, 5, New-York: Marcel Dekker, pp. 217-230, 1969.

[Tombrel 1965] F. Tombrel, J. Rappeneau. *Les pyrocarbones*. Les Carbones Tome II. A. Pacault, Masson éd. Paris, pp. 783-909, 1965.

[Trick 1995] K.A. Trick, T.E. Saliba. *Mechanisms of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite*. Carbon, 33, pp. 1509-1515, 1995.

[Trouvat 1996] B. Trouvat. *Analyse et optimisation des interfaces dans les composites C/C à renfort fibreux*. Thèse de l'Université de Bordeaux, 1635, 1996.

[Tuinstra 1970] F. Tuinstra, J.L. Koenig. *Raman Spectrum of graphite*. The Journal of Chemical Physics, 53, pp. 1126-1130, 1970.

[Tzeng 2002] S.S. Tzeng, Y.G. Chr. *Evolution of microstructure and properties of phenolic resin-based carbon/carbon composites during pyrolysis*. Materials Chemistry and Physics, 73, pp. 162-169, 2002.

[Vallerot 2004] J.M. Vallerot. *Matrice de pyrocarbone: propriétés, structure et anisotropie optique*. Thèse de l'Université de Bordeaux 1, 2875, 2004.

[Vallerot 2006] J.M. Vallerot, X. Bourrat, A. Mouchon, G. Chollon. *Quantitative structural and textural assessment of laminar pyrocarbons through Raman spectroscopy, electron diffraction and few other techniques*. Carbon, 44, pp. 1833-1844, 2006.

[Vix-Guterl 2003] C. Vix-Guterl, G. Bekri, J. Dentzer, S. Manocha, L.M. Manocha, P. Ehrburger. *Reactivity in wet air of carbon-carbon composites with treated pitches*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 67, pp. 341-357, 2003.

[Vix-Guterl 2004] C. Vix-Guterl, M. Couzi, J. Dentzer, P. Delhaès. *Surface characterizations of carbon multiwall nanotubes : comparison between surface active sites and Raman spectroscopy*. Journal of Physical Chemistry B, 108, pp. 19361-19367, 2004.

[Walker 1959] P.L. Walker Jr., F. Rusinko Jr., L.G. Austin. *Gas reaction of carbon*. Advance in catalysis, Acad. Press. New-York, XI, pp. 133-217, 1959.

[Walker 1991] P.L. Walker Jr., R.L. Taylor, J.M. Ranish. *An update on the carbon-oxygen reaction*. Carbon, 29, pp. 411-421, 1991.

[Weisbecker 2012] P. Weisbecker, J.M. Leyssale, H.E. Fisher, V. Honkimäki, M. Lalanne, G.L. Vignoles. *Microstructure of pyrocarbons from pair distribution function analysis using neutron diffraction*. Carbon, 50, pp. 1563-1573, 2012.

[Yang 1981] R.T. Yang, C. Wong. *Kinetics and mechanism of oxidation of basal plane on graphite*. Journal of Chemical Physics, 75, pp. 4471-4478, 1981.

[Yazyev 2010] O.V. Yasyev, S.G. Louie. *Topological Defects in Graphene: Dislocations and Grain Boundaries*. Physical Review B, 81, 195420, 2010.

[Zaldivar 1991] R.J. Zaldivar, G.S. Rellick. *Some observations on stress graphitization in carbon-carbon composites*. Carbon, 29, pp. 1155-1163, 1991.

[Zaldivar 1993] R.J. Zaldivar, G.S. Rellick, J.M. Yang. *Fiber strength utilization in carbon/carbon composites*. Journal of Materials Research, 8, pp. 501-511, 1993.

[Zhang 2011] Z.L. Zhang, R. Brydson, Z. Aslam, S. Reddy, A. Brown, A. Westwood, B. Rand. *Investigating the structure of non-graphitising carbons using electron energy loss spectroscopy in the transmission electron microscope*. Carbon, 49, pp. 5049-5063, 2011.

[Zhao 1985] J.X. Zhao, R.C. Bradt, P.L. Walker Jr. *Effect of Air Oxidation at 873K on the Mechanical Properties of a Carbon-Carbon Composite*. Carbon, 23, pp. 9-13, 1985.

Chapitre 2 :
Présentation des moyens expérimentaux
et du composite d'étude

Sommaire chapitre 2

1. Les techniques expérimentales	- 67 -
1.1. Caractérisations initiales des échantillons	- 67 -
1.2. Moyens de suivi de l'oxydation	- 72 -
1.3. Caractérisations post-vieillissements	- 74 -
2. Présentation du SepCarb A01	- 79 -
2.1. Elaboration du matériau	- 79 -
2.2. Etude morphologique	- 81 -
2.3. Etude structurale et texturale	- 82 -
Conclusion	- 90 -
Bibliographie	- 91 -

Ce second chapitre se divise en deux parties. La première est consacrée à la présentation des principales techniques expérimentales employées au cours de cette étude. L'objectif des campagnes de caractérisation mises en place vise à corrélérer, d'une part, la composition chimique et l'état d'organisation structural des différentes phases carbonées du composite (fibres et matrices) à leur réactivité en milieu oxydant. Il s'agira, d'autre part, de préciser l'influence de cette dégradation chimique sur le comportement mécanique à l'échelle des fibres et du composite. La seconde partie de ce chapitre s'attachera quant à elle à présenter en détails le composite C/C considéré dans cette étude. Cette description initiale du matériau permettra (i) de justifier le recours à l'étude des phénomènes d'oxydation à l'échelle des constituants élémentaires et (ii) de mieux appréhender par la suite l'influence des vieillissements thermiques en milieu oxydant sur la durabilité du composite d'étude.

1. Les techniques expérimentales

1.1. Caractérisations initiales des échantillons

1.1.1. Composition chimique d'extrême surface

La nature et les rapports quantitatifs des éléments présents en extrême surface des échantillons ont été déterminés par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) au Centre de Caractérisation des Matériaux Avancés (CeCaMA). L'objectif principal de ces analyses est de mettre en évidence la présence éventuelle d'impuretés pouvant catalyser les phénomènes d'oxydation et d'obtenir une quantification moyenne du rapport des concentrations d'oxygène et de carbone à travers l'évaluation du rapport O1s/C1s. L'appareil utilisé est un spectromètre VG ESCALAB 220i-XL. L'échantillon est irradié sous ultravide (10^{-8} Pa) avec une source de rayons X AlK_{α} monochromatisée ($h\nu = 1486,6\text{eV}$). La taille du spot d'excitation est d'environ $200\mu\text{m}$. La résolution en profondeur est d'environ 5 nm. Les spectres généraux sont acquis avec une énergie de passage $E_p = 150$ eV afin de favoriser le comptage. Les spectres en mode haute-résolution sont obtenus avec une énergie de passage $E_p = 40$ eV. Dans ces conditions, la déconvolution du pic C1s permet de caractériser les différents types de liaison dans lesquelles sont impliqués les atomes de carbone de surface. Les étapes de décapage ionique sont réalisées sous argon afin d'éliminer la pollution de surface. Enfin, la limite de détection de l'appareil est de l'ordre de 0,1 à 0,2% atomique.

1.1.2. Analyses structurales et texturales

Ces campagnes d'essais visent à caractériser l'état d'organisation structurale des différents types de carbones étudiés (fibres, carbone ex-résine et pyrocarbone) en s'appuyant sur différentes techniques expérimentales permettant de recueillir des informations complémentaires.

- **La diffraction des Rayons X (DRX)**

La DRX est utilisée ici pour déterminer les paramètres structuraux des matériaux carbonés ; la distance interplanaire d_{002} et les tailles apparentes de domaines L_c et L_a . L'appareil utilisé est un

Bruker D8 Advance en géométrie Bragg-Brentano équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda = 0,15406$ nm). Dans le cas des carbones graphitiques, la présence d'un ordre turbostratique (de plus basse dimensionnalité par rapport à un ordre cristallin) se traduit par l'absence de réflexions hkl à trois indices au profit de simples bandes asymétriques hk (10 et 11) en plus des réflexions $00l$ [Warren 1934, 1941]. La distance d_{002} est déterminée selon l'équation de Bragg à partir de la position θ_{002} correspondant au maximum d'intensité du pic 002 :

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta_{002}} \quad (1)$$

Les longueurs apparentes de domaines L_c et L_a , qui traduisent l'extension des domaines structurellement parfaits (« cohérents » vis-à-vis des Rayons X), sont déterminées à partir des relations respectivement de P. Scherrer ($K=0,9$) et B.E. Warren ($K=1,84$) où β représente la largeur à mi-hauteur de la réflexion considérée (pic 002 pour L_c et bande 10 ou 11 pour L_a) :

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta_{hkl}} \quad (2)$$

Compte tenu de la transparence aux Rayons X du carbone, la profondeur de pénétration est de l'ordre du millimètre dans la configuration expérimentale utilisée. Cette profondeur de pénétration conduit à un élargissement et à un décalage des pics de diffraction. Aussi, les analyses ont été menées en utilisant un porte échantillon à faible réponse (dont la réponse est soustraite a posteriori) et des échantillons minces (épaisseur < 500 μm). Afin d'extraire la position de chaque pic et les largeurs à mi-hauteur, les diagrammes obtenus sont ensuite ajustés par des fonctions de type Split Pearson VII et Pseudo-Voigt. De plus, une approche basée sur la procédure de standardisation de N. Iwashita et al. [Iwashita 2004] a également été mise en place. Cette méthode consiste à corriger les données expérimentales des facteurs de polarisation (P), d'absorption (A) et de diffusion (f). Toutefois, les valeurs des paramètres structuraux corrigés de l'ensemble de ces trois facteurs (notés par la suite PAf^2) ne seront donnés qu'à titre indicatif. En effet, afin de pouvoir établir des comparaisons avec les données disponibles dans la littérature, il est apparu nécessaire de considérer en premier lieu les valeurs non corrigées.

- La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique particulièrement intéressante pour caractériser la structure des matériaux carbonés, notamment en termes de densité de défauts et de désordre. L'appareil utilisé est un spectromètre Labram HR de Jobin Yvon Horiba équipé d'un laser He/Ne ($\lambda = 632,8$ nm). Les analyses sont réalisées en mode ponctuel avec un objectif de grandissement x100 offrant une résolution latérale de l'ordre du micromètre et une profondeur d'analyse comprise entre 50 et 100 nm. Hormis lorsque cela sera précisé, les échantillons sont préalablement enrobés et polis pour mener les analyses. La finition du polissage est réalisée sur un drap imprégné par une solution diamantée (1 μm).

Les spectres Raman du 1^{er} ordre des carbones graphitiques font apparaître deux bandes principales. La première (bande G), centrée vers 1580 cm^{-1} , correspond au mode de vibration E_{2g} du

graphite (vibration des atomes de carbones dans le plan basal). La seconde (bande D), observée vers 1330 cm^{-1} pour une énergie d'excitation de $1,96\text{ eV}$ ($\lambda = 632,8\text{ nm}$), est absente dans le cas du graphite idéal. Elle est ainsi attribuée à la présence d'un désordre structural [Tuinstra 1970]. L'origine de cette bande dite « des défauts » peut s'expliquer par la théorie de la double résonance [Thomsen 2000, Saito 2003], justifiant ainsi son caractère dispersif (sa position et son intensité dépendent de l'énergie des photons incidents). Une bande D' localisée vers 1620 cm^{-1} et plus faiblement intense est également présente. Elle peut être attribuée, au même titre que la bande D, à une forme désordonnée du carbone [Lespade 1984]. Il est à noter que celle-ci est généralement confondue avec la bande G pour les carbones traités à faible température [Vallerot 2004].

Les spectres du 1^{er} ordre sont déconvolués selon 5 bandes. Les paramètres fixés sont les mêmes que ceux utilisés par J.M. Vallerot et al. [Vallerot 2006]. Les bandes D, G et D' sont ajustées par des fonctions Lorentziennes. Deux autres bandes sont nécessaires pour déconvoluer le spectre du 1^{er} ordre dans son ensemble : les bandes I (1170 cm^{-1}) et D'' (1500 cm^{-1}). Pour ces deux bandes, une fonction de type Gaussienne a été utilisée. Chaque spectre présenté par la suite ainsi que les différents paramètres considérés sont moyennés sur la base de 10 mesures ponctuelles.

Le premier paramètre à exploiter est la largeur à mi-hauteur de la bande D (FWHM_D). En effet, dans une étude portant sur la structure de différents pyrocarbones, J.M. Vallerot et al. [Vallerot 2006] montrent que ce paramètre peut être utilisé pour quantifier la densité de défauts peu énergétiques (largement éliminés après traitement thermique à 2000°C). Ces derniers sont attribués à des défauts structuraux intra-plans ou des ondulations locales. La présence de défauts dans le réseau carboné constitue des centres diffuseurs supplémentaires pour les phonons et conduisent à élargir considérablement les largeurs des bandes [Delhaès 2009]. Ainsi, pour une famille homogène de carbones, plus la valeur de FWHM_D sera grande et plus la densité de défauts structuraux sera importante. La bande D est choisie car elle présente l'avantage d'être peu affectée par les autres pics lors de la déconvolution des spectres.

Le second paramètre très largement considéré dans la littérature, notamment depuis les travaux de F. Tuinstra et al. [Tuinstra 1970], est le rapport des intensités des bandes D et G : I_D/I_G . Ces auteurs rapportent que le rapport I_D/I_G varie de façon inversement proportionnelle à la taille des cristallites L_a (classiquement déterminée par DRX). D.S. Knight et al. [Knight 1989] proposèrent ainsi une relation empirique reliant ces deux paramètres. Depuis les années 1970, ce type de relation a été très largement discuté et il a notamment été montré, dans le cas de carbones graphitiques, qu'il était possible de déterminer autant de relations que de précurseurs et d'histoires thermiques [Benny-Bassez 1985, Cuesta 1998]. De plus, la plupart des études disponibles dans la littérature ont été réalisés avec une énergie d'excitation de $2,41\text{ eV}$ ($\lambda = 514,5\text{ nm}$). Or compte tenu du caractère dispersif de la bande D, ce type de relation ne peut pas être extrapolé à d'autres énergies. L.G. Cançado [Cançado 2006] proposent néanmoins une relation générale dépendant de l'énergie excitatrice E_L^4 pour relier la grandeur L_a au rapport des intensités des bandes D et G. Le rapport des intensités considéré dans cette étude correspond aux intensités intégrées (c'est-à-dire l'aire des bandes) et non aux intensités nettes (hauteur des bandes). Ce type de corrélation revient, ni plus ni moins, à considérer le rapport des intensités comme une description du désordre par la restriction spatiale des plans graphitiques. Si cette description semble raisonnable pour des carbones largement graphités, elle ne l'est certainement pas pour des carbones synthétisés à plus basse température

et/ou contenant une proportion significative d'hétéroatomes qui contribuent au désordre. Dans ce dernier cas, le rapport des intensités pourrait néanmoins être utilisé comme un simple indicateur de la densité de défauts structuraux. Toutefois, en introduisant une densité de défauts contrôlée par bombardement d'ions Ar^+ sur des feuillets de graphène, M.M. Lucchese et al. [Lucchese 2010] montrent que le rapport d'intensités ne varie pas de façon monotone en fonction de la longueur entre défauts L_D (**Figure 1**). Cette vision souligne ainsi la source de confusion qu'il peut exister autour de l'interprétation du rapport I_D/I_G pour les carbones présentant des longueurs entre défauts relativement faibles. Compte tenu de la nature des carbones considérés dans ces travaux de thèse, l'interprétation du rapport des intensités ne peut donc être menée de façon pertinente et univoque.

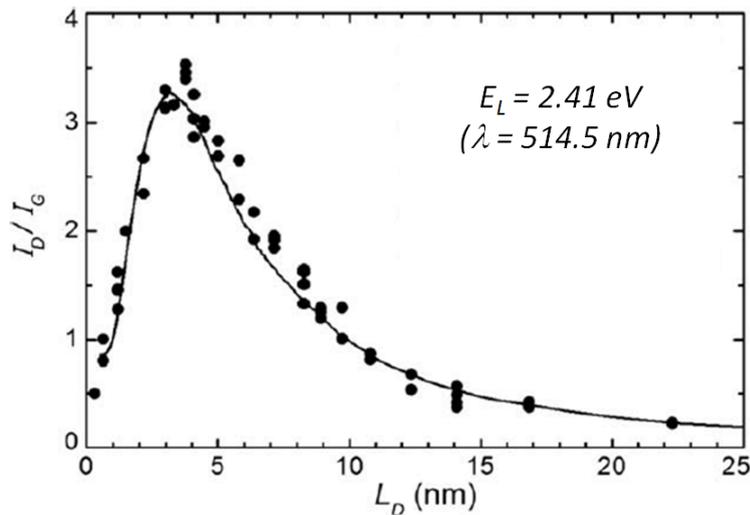


Figure 1 : Variation du rapport I_D/I_G en fonction de la distance entre défauts L_D . D'après [Lucchese 2010].

Néanmoins, les derniers travaux proposés par J.N. Rouzaud et al. [Rouzaud 2013] sur des carbones synthétisés à « basse température » offrent de nouvelles perspectives concernant l'utilisation de ce rapport pour les carbones désordonnés. Ces derniers auteurs montrent en effet une croissance du rapport d'intensité I_D/I_G avec la température de formation (pour des températures inférieures à 1600°C) et une nette diminution du paramètre FWHM_D . Ces évolutions peuvent être reliées à un phénomène de carbonisation. Les transformations sont principalement d'ordre chimique et correspondent à l'élimination des hétéroatomes (H, O, N, S). Pour des températures de traitement supérieures, le rapport I_D/I_G diminue sous l'influence des phénomènes de graphitisation. Le paramètre FWHM_D diminue également, mais de façon beaucoup moins marquée qu'au cours de la carbonisation. Ces évolutions sont représentées sous la forme d'un diagramme FWHM_D vs. I_D/I_G à **Figure 2**. Cette dernière approche, permettant de discriminer les phénomènes de carbonisation et de graphitisation, a ainsi retenu notre attention et sera mise en place au cours du chapitre 3 pour caractériser l'influence des traitements thermiques sur les échantillons de carbone ex-résine phénolique.

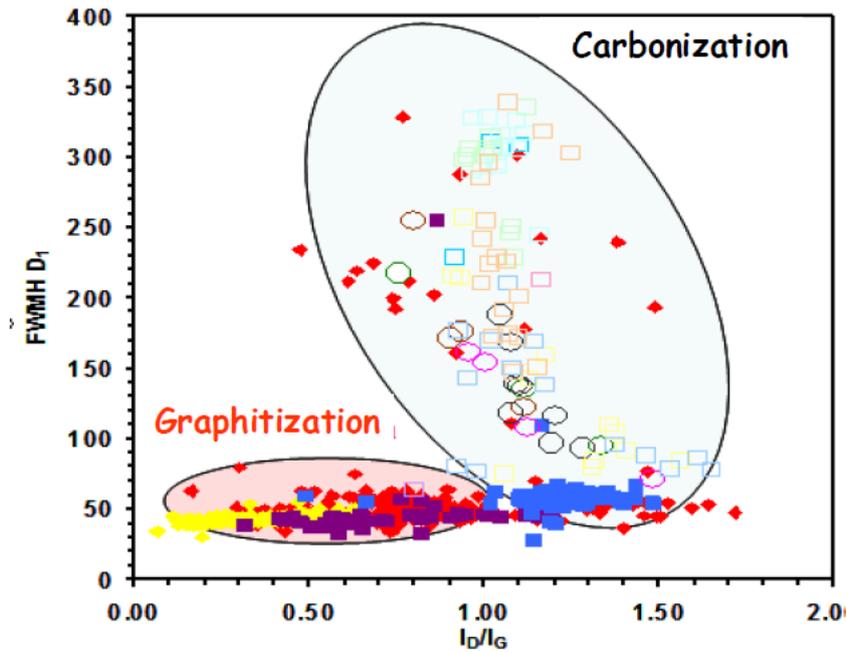


Figure 2 : Distinction entre les phénomènes de carbonisation et de graphitisation des carbones par spectroscopie Raman [Rouzaud 2013].

Enfin, la spectroscopie Raman peut également être utilisée pour caractériser l'anisotropie des pyrocarbones à l'échelle micrométrique [Bourrat 2006]. Le principe de la méthode est basé sur le fait que l'intensité du signal Raman est maximale lorsque la polarisation du rayonnement incident est parallèle aux plans de graphène et minimale lorsqu'elle est perpendiculaire. Le rapport d'anisotropie Raman, noté R_A , est caractérisé par le rapport des aires du spectre enregistré au même point tout d'abord sans et ensuite avec un analyseur croisé dans le trajet optique. L'ajout d'un polariseur placé perpendiculairement à la direction du faisceau incident modifie l'intensité mesurée qui est alors uniquement due aux seuls plans désorientés par rapport à la direction d'anisotropie (l'intensité des plans parallèles au plan d'anisotropie est nulle). Ainsi, plus la valeur du rapport R_A est élevée, plus l'anisotropie du pyrocarbone est importante.

- La microscopie optique en lumière polarisée (MOLP)

Comme cela a pu être précisé au cours de la synthèse bibliographique du chapitre 1, la microscopie optique en lumière polarisée peut être utilisée pour caractériser l'anisotropie des pyrocarbones. Si le dépôt présente une géométrie sphérique ou cylindrique autour du substrat (par exemple autour d'une fibre) et que le degré d'orientation des domaines cohérents est suffisamment élevé, l'observation d'une coupe transverse polie fait alors apparaître une croix de Malte lorsque l'analyseur et le polariseur sont croisés avec un angle de 90° . L'obtention de cette croix de Malte s'explique par le caractère biréfringent du matériau, dû à une orientation préférentielle des domaines cohérents autour du substrat. L'angle d'extinction (A_e) est alors mesuré en faisant tourner l'analyseur jusqu'à ce que la rotation des parties claires et obscures des croix de Malte ne forme plus que deux zones d'extinction uniquement. Plus la valeur de cet angle est élevée et plus le dépôt de pyrocarbone est anisotrope.

- La microscopie électronique en transmission (MET)

La MET permet d'obtenir diverses caractérisations sur les carbones. Le mode fond clair révèle l'organisation globale, les décohésions ou encore les porosités. Le mode fond noir permet de révéler les domaines contenant des plans diffractants ayant la même orientation par rapport au faisceau incident. Le mode franges de réseau ou haute résolution permet de visualiser à fort grossissement les plans carbonés, leur arrangement et la désorientation des domaines cohérents entre eux. Enfin, la diffraction électronique en aire sélectionnée (DEAS) permet de caractériser les paramètres structuraux d_{002} , L_c et L_a .

La DEAS est également utilisée pour déterminer l'angle d'orientation (OA) des domaines anisotropes [Bourrat 2000]. La mesure est réalisée de telle sorte que le plan d'anisotropie soit parallèle au faisceau d'électrons. Les réflexions 002 apparaissent sous la forme d'arcs de cercle de plus en plus ouverts lorsque l'anisotropie diminue. L'intensité diffractée peut être assimilée à une Gaussienne rendant compte de la distribution azimutale, et la valeur d'anisotropie mesurée est donnée par la largeur à mi-hauteur de la Gaussienne. Le degré d'anisotropie est de plus en plus important lorsque la valeur d'OA diminue.

L'appareil utilisé est un MET Philips CM30 ST dont la source émettrice d'électrons est en LaB_6 fonctionnant à une tension d'accélération de 300 kV. Les échantillons sont préparés par amincissement ionique sous faisceau d'argon avec un appareil Jeol EM-09100 IS. Enfin, la zone analysée pour les clichés de diffraction présente un diamètre de 400 nm.

1.2. Moyens de suivi de l'oxydation

Deux moyens expérimentaux permettant de réaliser des vieillissements sous atmosphère contrôlée ont été utilisés au cours de cette étude ; un four tubulaire et une Analyse ThermoGravimétrique (ATG). L'utilisation de ces deux moyens expérimentaux se justifie par les différences de taille des échantillons étudiés. La caractérisation de la réactivité globale des échantillons et la détermination des cinétiques apparentes d'oxydation reposent sur le suivi de variation de masse au cours des vieillissements sous air sec et air humide.

- Four d'oxydation tubulaire :

Le four tubulaire Aubry utilisé est équipé d'un tube en silice dont le diamètre interne mesure 29 mm. Les essais d'oxydation sont réalisés à pression atmosphérique, soit 100 kPa, sous un débit d'air comprimé de 120 L.h^{-1} (correspondant à une vitesse de gaz à température ambiante de 5 cm.s^{-1}). La zone chaude homogène du four ($T \pm 5^\circ\text{C}$) représente une longueur de 150 mm. Le four permet en outre de réaliser des cycles d'oxydation sous air humide. Le flux d'air sec traverse alors une colonne d'eau distillée chauffée afin d'être saturé en vapeur d'eau avant son introduction dans le four. La température de la colonne d'eau est ajustée en fonction du point de rosée pour obtenir la pression partielle en vapeur d'eau (PH_2O) désirée. Un système de cordons chauffants permet d'empêcher la recondensation de l'eau sur les parties froides du système. Le contrôle de la pression partielle de

vapeur d'eau est effectué par la pesée régulière du condensat à la sortie du four et de la réserve d'eau alimentant le saturateur. Le schéma du four utilisé est présenté à la **Figure 3**.

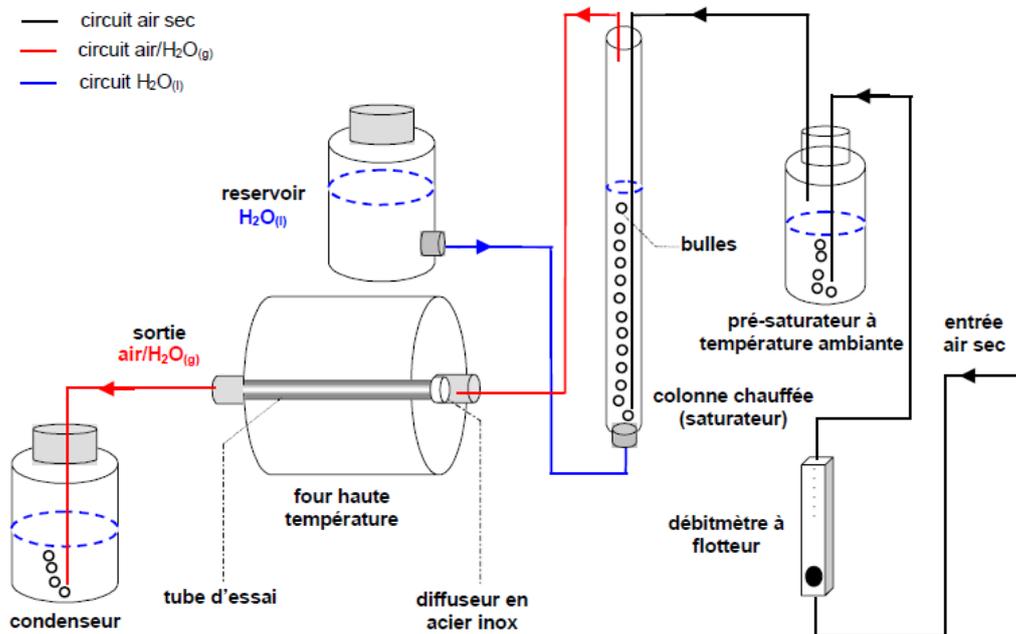


Figure 3 : Schéma du four utilisé pour réaliser les vieillissements sous atmosphère contrôlée [Quémard 2005].

Les essais sont régulièrement interrompus afin de déterminer les variations massiques à température ambiante. Les pesées sont réalisées avec une balance de précision Precisa Instruments XR205SM-DR (précision : 0,1 mg).

▪ Analyse Thermogravimétrique (ATG) :

L'ATG utilisée est un appareil à pesée simple Setaram Setsys 16/18. Le four est constitué d'un tube en alumine de diamètre interne égale à 17,8 mm. La pression totale de travail correspond à la pression atmosphérique. Le débit gazeux est fixé à 2 L.h^{-1} , soit une vitesse de gaz à température ambiante de $0,2 \text{ cm.s}^{-1}$. La composition de la phase gazeuse est réglable à l'aide d'un panneau annexe permettant l'admission de gaz purs ou de mélanges gazeux. Un bain thermostaté permet également de travailler sous air humide jusqu'à une pression partielle maximale acceptable de 20 kPa. Les essais sont réalisés en mode isotherme. La montée en température est réalisée sous balayage d'argon et le passage sous gaz oxydant est réalisé lorsque la température de travail est atteinte et que la masse de l'échantillon est stabilisée. Dans le cas des échantillons massifs, un système de suspension en alumine est utilisé afin de s'assurer que toutes les faces des échantillons sont exposées au flux de gaz oxydant. Dans le cas des fibres, un creuset en alumine est utilisé (diamètre interne : 9 mm et hauteur : 10 mm). Les variations massiques sont suivies de façon continue au cours de l'essai avec une précision de l'ordre du microgramme.

▪ Détermination des vitesses d'oxydation et expression des lois cinétiques apparentes :

Les vitesses d'oxydation (macroscopiques) V_{ox} , exprimées en $\text{mg.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, sont définies comme les vitesses de perte de masse $\Delta m/\Delta t$ rapportées à la surface apparente S (ou surface géométrique) des échantillons. Elles s'expriment de la façon suivante :

$$V_{ox} = \frac{\Delta m}{\Delta t \cdot S} \quad (3)$$

Les vitesses d'oxydation sont déterminées lorsque le régime de perte de masse linéaire est atteint. La difficulté de l'étude réside dans le fait que la réactivité du carbone peut être très faible pour des températures inférieures à 400°C (domaine de température concerné par le cadre du projet COMPTINN), rendant par conséquent difficile la réalisation d'essais expérimentaux sur des durées raisonnables (plusieurs centaines d'heures pour les essais les plus longs). Aussi, pour les éléments les moins réactifs, la méthodologie a consisté à réaliser des essais à plus hautes températures (tout en restant dans un régime cinétique où la diffusion des espèces oxydantes dans le milieu réactionnel gazeux environnant l'échantillon n'est pas un phénomène limitant) et d'extrapoler les lois cinétiques à plus basses températures.

Les lois cinétiques apparentes d'oxydation sont exprimées sous la forme de lois de type Arrhénius :

Sous Air Sec :

$$V_{ox} = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \cdot P_{O_2}^{n_{O_2}} \quad (4)$$

Sous Air Humide :

$$V_{ox} = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \cdot P_{O_2}^{n_{O_2}} \cdot P_{H_2O}^{n_{H_2O}} \quad (5)$$

Avec k_0 le facteur pré-exponentiel, E_a l'énergie d'activation apparente, R la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T la température absolue, P_{O_2} et P_{H_2O} les pressions partielles en oxygène et en humidité et enfin n_{O_2} et n_{H_2O} les ordres partiels associés à O_2 et H_2O .

1.3. Caractérisations post-vieillissements

1.3.1. Evolutions morphologiques

Les observations morphologiques sont réalisées à l'aide d'un microscope optique (MO) et d'un microscope électronique à balayage (MEB) sur les surfaces des échantillons ou sur des coupes polies de composite enrobé.

Le microscope optique (Nikon Eclipse ME600L ou Reichert-Jung MeF3) est utilisé pour caractériser les évolutions morphologiques du matériau composite liées à l'oxydation. Il s'agit d'observer la consommation des différentes phases carbonées pour mettre en évidence les chemins de propagation des espèces oxydantes à cœur du matériau. Le microscope sera également utilisé

pour caractériser les modes de fissuration afin d'identifier les mécanismes d'endommagement et de rupture des éprouvettes de composite après sollicitation mécanique.

Le microscope électronique à balayage (Hitachi S-4500 ou FEI Quanta 400 FEG) est utilisé pour caractériser l'aspect de surface des échantillons après oxydation et notamment la morphologie des figures d'oxydation (piqûration, rugosité...).

Des observations ponctuelles par microscopie à force atomique (AFM) ont également été réalisées dans le but de caractériser la topographie de surface des fibres de carbone. Les analyses ont été réalisées au CeCaMA avec un appareil Digital Instrument Nanoscope III. Les acquisitions sont réalisées en *mode tapping* avec une pointe tétraédrique en silicium présentant un rayon de courbure inférieur à 10 nm. Les fibres sont tendues sur une lame de verre et maintenues de part et d'autre par du scotch carbone. Le microlevier oscille au dessus de l'échantillon à une fréquence proche de sa fréquence de résonance. La pointe n'entre en contact avec la fibre que périodiquement afin d'éviter les forces de friction pouvant endommager la surface de l'échantillon. Afin d'être isolé de toutes perturbations liées aux vibrations, l'appareil est monté sur un bâti fixé à une table antivibratoire. La surface balayée sur chaque fibre est de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ au niveau de la crête.

1.3.2. Essais de traction sur fibres de carbone

L'objectif de ces essais est de déterminer l'influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques résiduelles des fibres de carbone. Comme n'importe quel matériau présentant un comportement fragile, la résistance à rupture des fibres de carbone est directement conditionnée par la présence de défauts qui donnent lieu à des zones de concentration de contraintes. Ces défauts peuvent être de nature, de taille, de géométrie, de localisation ou encore d'orientation très diverses. Aussi, pour rendre compte du caractère aléatoire de la rupture des matériaux fragiles et de la distribution des valeurs de contraintes associées, une approche statistique doit être mise en place. Le modèle le plus couramment utilisé est la distribution de Weibull [Weibull 1939, 1951] à deux paramètres. Selon ce modèle, la probabilité de rupture P_R d'un échantillon peut s'écrire :

$$P_R = 1 - \exp \left[- \left(\frac{V}{V_0} \right) \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\sigma}{\sigma_l} \right)^m \right] \quad (6)$$

$$\text{avec } \sigma_l = \sigma_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{(1/m)} \quad (7)$$

Où V est le volume d'échantillon sollicité, V_0 est un volume de référence ($V_0 = 1\text{mm}^3$) et σ est la contrainte appliquée. Les deux paramètres du modèle de Weibull sont notés m et σ_0 et représentent respectivement le module et le facteur d'échelle. Le module de Weibull m caractérise la dispersion des contraintes à rupture, plus la valeur de celui-ci est faible et plus la courbe de répartition des contraintes à rupture est étalée impliquant une grande disparité des défauts présents dans le matériau. Le facteur d'échelle σ_0 est une caractéristique intrinsèque des échantillons testés qui correspond à une constante de normalisation (ou d'homogénéisation dimensionnelle). Lorsqu'il est exprimé sous la forme σ_l , le facteur d'échelle correspond à la contrainte à laquelle 63% des échantillons rompent.

Les paramètres statistiques sont ensuite estimés à partir de la distribution de Weibull des contraintes à rupture. L'équation (6) peut s'écrire encore s'écrire sous la forme :

$$\ln[-\ln(1 - P_R)] = m \ln(\sigma) - m \ln(\sigma_l) \quad (8)$$

Une régression linéaire permet d'extraire la valeur de m correspondant au coefficient directeur de la droite. Le facteur d'échelle est quant à lui déduit de la valeur de l'ordonnée à l'origine.

▪ Essais de traction sur monofilament :

Les essais de traction sur monofilament sont réalisés à température ambiante avec une vitesse de déformation constante de 0,6%.min⁻¹. La table de traction utilisée est équipée d'un capteur de force et d'un capteur de déplacement LVDT. Les fibres sont extraites de façon aléatoire d'une mèche ayant subie ou non un cycle d'oxydation. Le diamètre de chaque fibre sollicitée est déterminé par diffraction laser (He/Ne, λ = 632,8 nm). Un facteur de correction de cylindricité est appliqué à la mesure du diamètre selon l'expression suivante [Gagnaire 1987] :

$$d_{\text{corrigé}}(\mu\text{m}) = \frac{d_{\text{mesuré}}(\mu\text{m}) - 0,22}{1,0365} \quad (9)$$

La complaisance machine est déterminée à partir d'essais réalisés avec des longueurs de jauge de 10, 25 et 40 mm. Celle-ci est ici estimée à 0,137 mm.N⁻¹ (Figure 4). ΔL_{mes} représente le déplacement mesuré, F la force à rupture, L la longueur de jauge et S_{éch} la section de la fibre testée. Le module E_f des fibres est évalué à 280 GPa.

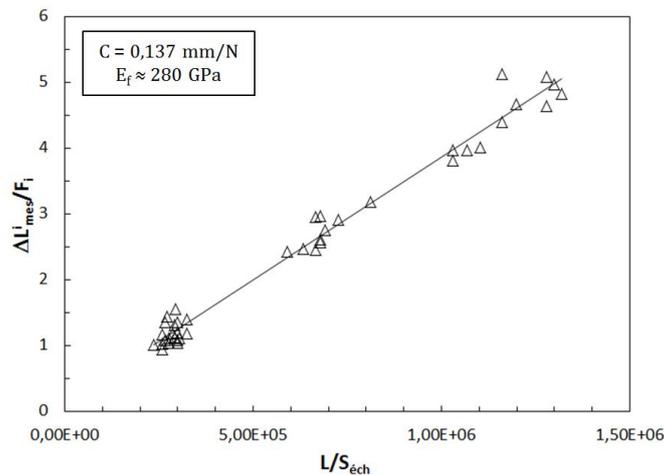


Figure 4 : Détermination de la complaisance machine pour les essais de traction sur monofilament.

Par la suite, une longueur de jauge de 10 mm est choisie pour mener les essais sur fibres oxydées. Une série de N = 20 essais valides par condition d'oxydation est réalisée. A chaque valeur de contrainte de rupture, classée par ordre croissant, une probabilité P_R(i) fonction du rang i est affectée en utilisant l'estimateur suivant :

$$P_R(i) = \frac{i - 0,5}{N} \quad (10)$$

Les valeurs de contrainte à rupture considérées dans la suite de l'étude feront référence à un niveau de probabilité de rupture de 50% calculée à partir de l'expression de la droite de Weibull.

▪ Essais de traction sur fil :

Pour compléter l'approche mise en place sur monofilament, des essais de traction sur fil ont été réalisés en collaboration avec le laboratoire MATEIS en s'appuyant sur un traitement statistique permettant de remonter aux propriétés des filaments individuels. Cette démarche permet alors de s'affranchir de l'effet de sélection des fibres et d'obtenir des résultats sur une population d'échantillons beaucoup plus importante. Le protocole de préparation des éprouvettes est décrit par M. R'Mili et al. [R'Mili 1996]. Les essais sont réalisés avec une longueur de jauge de 60 mm et une vitesse de déformation de $1 \mu\text{m.s}^{-1}$. Un extensomètre est utilisé pour déterminer la déformation. Un lubrifiant à base de pétrole est utilisé afin de limiter le phénomène de ruptures multiples et limiter les interactions entre filaments individuels.

En utilisant l'essai de traction sur fil, les paramètres de Weibull sont déterminés à partir de la courbe charge-déformation « $P-\varepsilon$ ». Les propriétés des fibres sont ainsi davantage décrites en fonction de la déformation plutôt qu'en fonction de la contrainte (les deux descriptions sont néanmoins équivalentes dans la mesure où la contrainte et la déformation sont liées par la valeur du module selon la loi de Hooke). La probabilité de rupture donnée par l'expression (6) peut alors s'écrire :

$$P_R = 1 - \exp \left[- \left(\frac{V}{V_0} \right) \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \right)^m \right] = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_l} \right)^m \right] \quad (11)$$

$$\text{avec } \varepsilon_0 = \sigma_0 / E_f \quad (12)$$

La procédure expérimentale est expliquée en détails par M. R'Mili [R'Mili 2008]. Pour un nombre important de fibres sollicitées, le nombre $N(\varepsilon)$ de fibres non rompues à une déformation appliquée ε est donnée par (13) où N_0 est le nombre initial de fibres sous tension :

$$N(\varepsilon) = N_0 \cdot \exp \left[- \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_l} \right)^m \right] \quad (13)$$

La probabilité de survie des fibres $S(\varepsilon)$ peut se noter de la façon suivante :

$$S(\varepsilon) = \frac{N(\varepsilon)}{N_0} = \exp \left[- \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_l} \right)^m \right] \quad (14)$$

En faisant l'hypothèse que la charge appliquée est uniformément distribuée entre toutes les fibres non rompues et que les fibres ont une relation charge-déformation linéaire jusqu'à la rupture, la charge P à une déformation donnée ε au cours de l'essai est donnée par l'expression (15) où A est la section moyenne des fibres :

$$P = \sigma \cdot A \cdot N(\varepsilon) = E_f \cdot \varepsilon \cdot A \cdot N(\varepsilon) = N_0 \cdot A \cdot E_f \cdot \varepsilon \cdot S(\varepsilon) \quad (15)$$

La charge P peut encore s'exprimer par :

$$P = R_0 \cdot \varepsilon \cdot S(\varepsilon) \quad (16)$$

$$\text{avec } R_0 = \left. \frac{dP}{d\varepsilon} \right|_{\varepsilon=0} = AE_f N_0 \quad (17)$$

R_0 correspond au coefficient directeur initial de la courbe « P- ε ». A partir des expressions (15) et (16), la probabilité de survie s'écrit :

$$S(\varepsilon) = \frac{P}{R_0 \cdot \varepsilon} = \frac{R(\varepsilon)}{R_0} \quad (18)$$

Où $R(\varepsilon) = P/\varepsilon$ correspond au coefficient directeur de la droite reliant l'origine et un point de la courbe « P- ε ». Une représentation schématique de la détermination de R_0 et $R(\varepsilon)$ est donnée **Figure 5**. Ainsi, la probabilité de survie à n'importe quel niveau de déformation ε appliquée peut être connue expérimentalement.

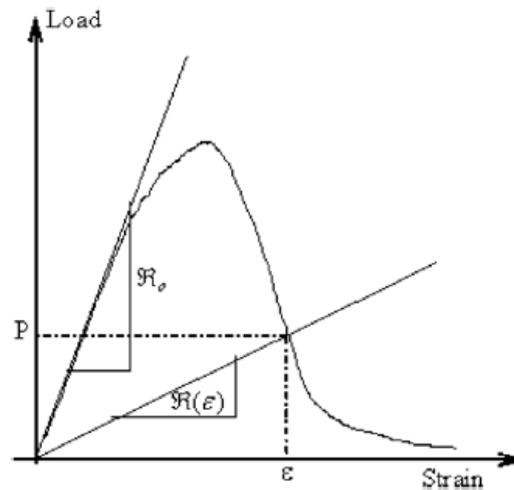


Figure 5 : Evaluation des paramètres R_0 et $R(\varepsilon)$ à partir de la courbe "P- ε " expérimentale lors d'un essai de traction sur fil [R'Mili 2008].

1.3.3. Essais mécaniques sur matériau composite

Les essais mécaniques post-vieillessement sur matériau composite sont réalisés à température ambiante sur une machine Instron 4505. De la même façon que les essais sur fibres, l'objectif est de

déterminer l'influence de la dégradation chimique du carbone par oxydation sur le comportement mécanique du composite SepCarb A01.

Les essais de traction sont réalisés sur les éprouvettes barreaux (100 x 16 x 2,2 mm) équipés de talons en aluminium AU4G collés avec de la résine époxy. L'alignement des éprouvettes avec la direction de sollicitation est assuré par deux butées mécaniques réglables. Deux extensomètres à couteaux longitudinaux de 25 mm de longueur de jauge sont fixés en vis-à-vis sur la tranche des éprouvettes afin de déterminer les déformations longitudinales. Un capteur piezo-électrique, fixé sur le mors supérieur de la machine, permet d'enregistrer l'émission acoustique générée par l'endommagement du matériau (seuil de détection fixé à 45 dB). Les essais sont réalisés avec une vitesse de déformation constante de 0,05 mm.min⁻¹. La réalisation d'essais de traction avec cycles de charge-décharge, telle qu'envisagée initialement, a rapidement été abandonnée au profit d'essais de traction monotone compte tenu du délaminage important des éprouvettes vieilles rendant impossible l'exploitation des boucles d'hystérésis (déplacements irréversibles « parasites » trop importants).

Des essais de flexion trois points ont également été réalisés afin de solliciter davantage la matrice en introduisant du cisaillement dans le matériau. La distance entre appuis a été fixée à 30 mm afin de limiter les phénomènes de matage. La flèche est déterminée à l'aide d'un extensomètre et une cellule de force de 1 kN a été utilisée. Les essais ont été réalisés avec une vitesse de déformation de 0,1 mm.min⁻¹. Les courbes seront présentées sous la forme force-flèche et le module apparent de flexion E^{flex} est calculé à partir de l'expression :

$$E^{flex} = \frac{L^3 \cdot m}{4 \cdot b \cdot h^3} \quad (19)$$

Où L est la distance entre appuis, m la pente de la partie linéaire de la courbe force-flèche, b la largeur de l'éprouvette et h son épaisseur.

Cette campagne de caractérisation des propriétés mécaniques résiduelles permettra finalement de définir un critère de durabilité correspondant à une perte de masse à ne pas dépasser afin que les propriétés du matériau restent compatibles avec l'application visée.

2. Présentation du SepCarb A01

2.1. Elaboration du matériau

Le matériau composite d'étude est le SepCarb A01 élaboré par Herakles selon un procédé par voie mixte liquide-gaz. Il est constitué de fibres de carbone haute résistance (HTA 3K, Tenax) tissées selon une architecture 2D de type satin de 4 (**Figure 6**). Le tissu présente une masse surfacique de 210 g/cm².

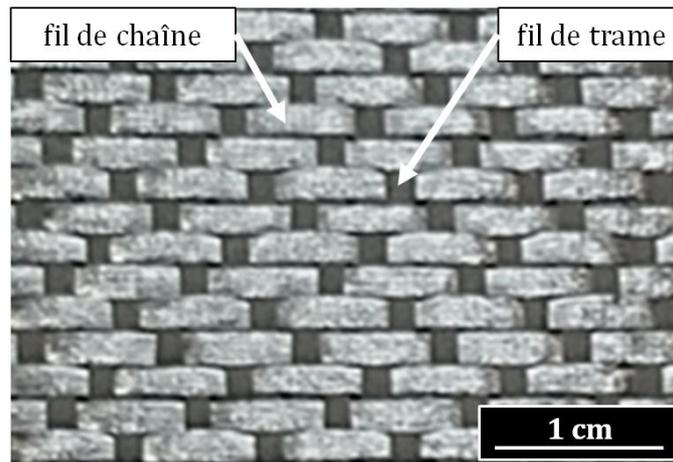


Figure 6 : Tissu 2D satin de 4 du composite SepCarb A01.

Le renfort fibreux est ensuite imprégné par une résine phénolique (RA101, Rhodia) afin de constituer le pré-imprégné. Ce dernier est découpé en strates et drapé (8 plis) selon les séquences décrites dans le **Tableau 1**. L'intérêt de considérer deux séquences de drapage est de préciser l'influence de l'orientation des fibres sur les modes d'endommagement et de fissuration du matériau.

Tableau 1 : Séquences de drapage du composite SepCarb A01.

Drapage	Nb. plis	1	2	3	4	5	6	7	8
0/90	8	0	+90	0	+90	+90	0	+90	0
QI	8	0	+45	+90	-45	-45	+90	+45	0

Le matériau subit tout d'abord un cycle de polymérisation de la résine phénolique puis un cycle de carbonisation sous atmosphère inerte. A l'issue de ces étapes, deux cycles d'infiltration de pyrocarbone sont réalisés avec une étape d'usinage intermédiaire. Les éprouvettes sont usinées entre les deux cycles d'infiltration afin de ne pas laisser sans revêtement les faces usinées. Les cycles de CVI permettent en effet d'obtenir un revêtement externe de pyrocarbone dont le rôle est de protéger le composite vis-à-vis de l'oxydation en limitant la diffusion des espèces oxydantes à cœur. Les éprouvettes utilisées sont des barreaux de dimensions 100 x 16 x 2,2 mm afin d'être compatibles avec la zone utile du four utilisé pour les vieillissements sous atmosphère contrôlée et la réalisation d'essais mécaniques postérieurs. La densité apparente du matériau est voisine de 1,5. Les fractions volumiques de chaque constituant et le pourcentage de porosité sont rassemblés dans le **Tableau 2**.

Tableau 2 : Fractions volumiques des différents constituants et de la porosité.

Constituant	Fraction volumique (%)
Fibres	≈ 42
C ex-résine phénolique	≈ 17
Pyrocarbone	≈ 27
Porosité	≈ 14

2.2. Etude morphologique

- Répartition des constituants

Le carbone ex-résine est très majoritairement localisé sous forme de blocs d'une épaisseur de plusieurs dizaines de micromètres entre les différents plis du composite où le volume disponible est plus important. En intra-fil, la pyrolyse de la résine entraîne des décohésions fibre/matrice. L'empreinte des fibres est observable après le retrait de la résine (**Figure 7**).

Le pyrocarbone infiltré par CVI est réparti sur toutes les surfaces libres. En inter-fil, le recouvrement des porosités par le pyrocarbone se fait de façon homogène. Les fissures consécutives au retrait de la résine et les macropores présents entre les plis du composite sont en effet recouverts d'une couche de pyrocarbone. En intra-fil, le pyrocarbone est également présent localement le long des interfaces fibre/matrice et au niveau des zones de décohésion et des porosités. A cœur, les épaisseurs de pyrocarbone varient de 0,7 à quelques micromètres en intra-fil et de 15 à 30 μm en inter-fil au niveau des porosités. En surface, l'épaisseur du revêtement est d'environ 40 μm . Sur les tranches latérales, l'épaisseur de pyrocarbone est d'environ 25 μm (différence liée à l'étape d'usinage intermédiaire entre les deux cycles de CVI).

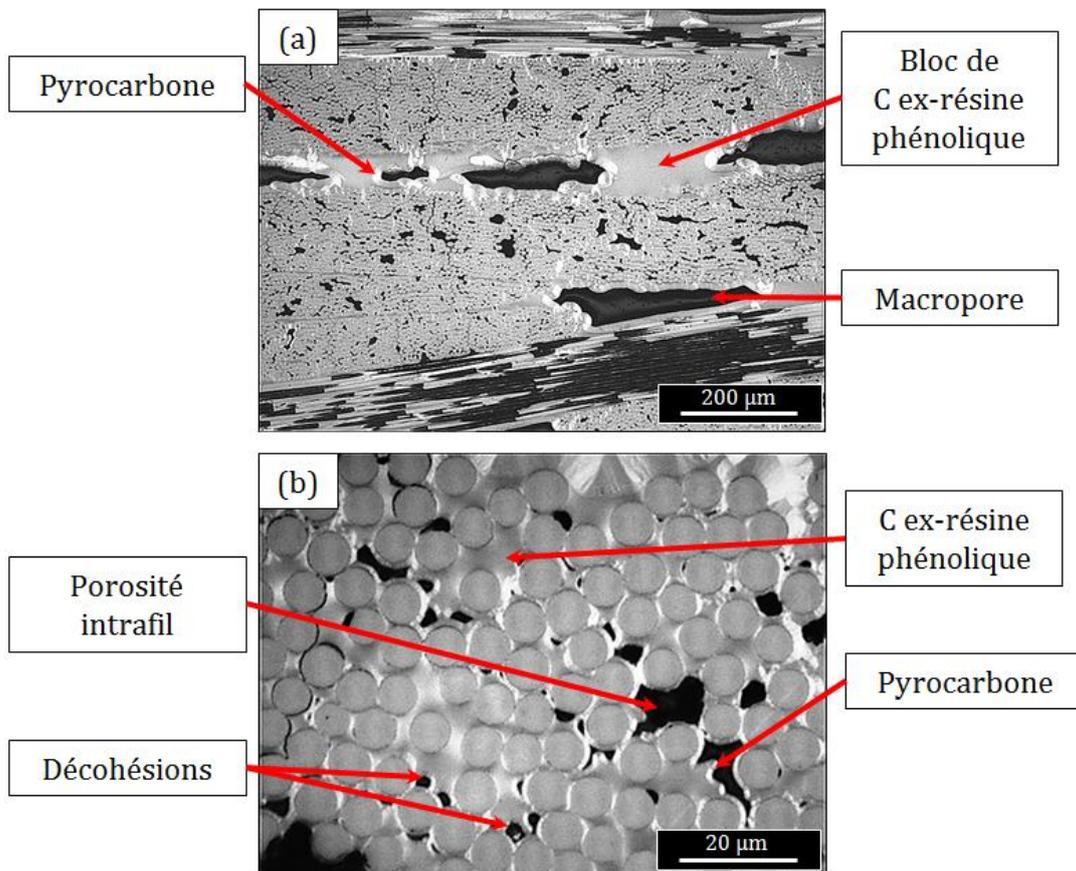


Figure 7 : Observation morphologique du composite SepCarb A01 et répartition des constituants. (a) répartition inter-fil. (b) répartition intra-fil.

▪ Etat de fissuration post-élaboration :

Le matériau post-élaboration présente par ailleurs des fissures liées aux différences de coefficient de dilatation thermique et à la relaxation de contraintes résiduelles d'origine thermique (**Figure 8**). Environ 50% des fils présentent des fissures à cœur d'après les observations réalisées (ce pourcentage pourrait néanmoins être légèrement surestimé en raison des étapes d'usinage nécessaires pour la préparation et l'observation des échantillons). Le revêtement externe de pyrocarbone est également fissuré localement. L'ouverture de ces fissures à température ambiante peut atteindre jusqu'à 3 μm au niveau de la couche de pyrocarbone et 1 à 2 μm dans le fil. Certaines des fissures débouchantes sont déviées à l'interface des couches de pyrocarbone issues des deux cycles d'infiltration.

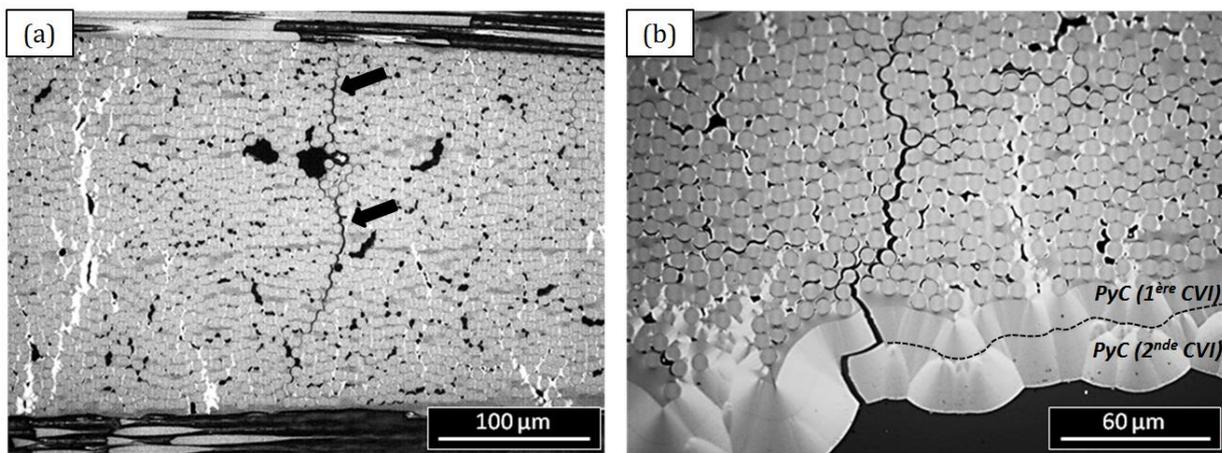


Figure 8 : Mise en évidence de l'état de fissuration du composite (a) à cœur et (b) en surface, à l'issue du procédé d'élaboration.

2.3. Etude structurale et texturale

▪ Caractérisation de la matrice de pyrocarbone par microscopie optique en lumière polarisée

La **Figure 9** représente la coupe polie d'un toron transverse du composite observé par microscopie optique en lumière polarisée (MOLP). Les croix de Malte formées par le croisement perpendiculaire entre l'analyseur et le polariseur présentent des contours réguliers et peu contrastés. Cette morphologie des bords des croix de Malte est caractéristique des pyrocarbones laminaire lisse moyennement texturés [Lieberman 1974, Bourrat 2002]. L'anisotropie du dépôt a ensuite été quantifiée visuellement avec un objectif x50 par la méthode de la mesure de l'angle d'extinction A_e en faisant tourner l'analyseur. Des angles de $8^\circ \pm 1^\circ$ et $12^\circ \pm 1^\circ$ ont été déterminés respectivement au niveau du revêtement externe et à cœur du matériau. Ces valeurs correspondent à celles déterminées par J.M. Vallerot [Vallerot 2006] pour un pyrocarbone laminaire lisse ($10\text{-}11^\circ$). La légère différence d'anisotropie entre la surface et le cœur du matériau pourrait être reliée à une modification des écoulements gazeux lors des cycles de CVI ou de la composition de la phase gazeuse.

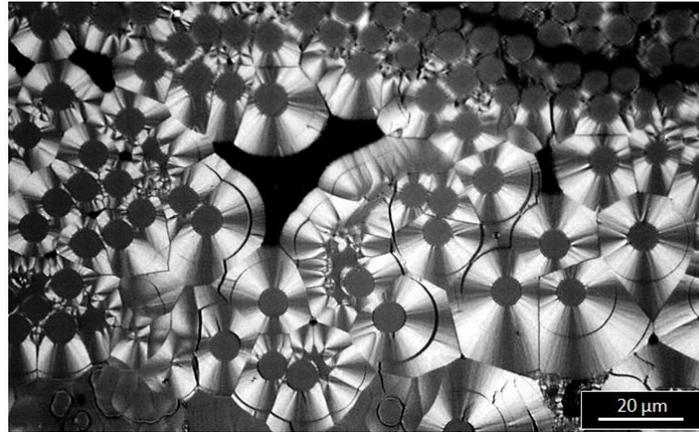


Figure 9 : Observation des croix de Malte de la matrice de pyrocarbone par microscopie optique en lumière polarisée.

▪ Caractérisation par spectroscopie Raman

Les spectres Raman du 1^{er} ordre des différents constituants du SepCarb A01 sont reportés à la Figure 10. Les analyses sont réalisées sur une coupe transverse polie du matériau. Pour la caractérisation des fibres, les spectres ont été obtenus dans leur section transverse. Les analyses concernant la matrice voie liquide (carbone ex-résine phénolique) ont été réalisés aussi bien au niveau des blocs présents entre les différents plis du matériau qu'en intra-fil. Enfin, de la même façon qu'en MOLP, l'organisation et l'anisotropie locale du pyrocarbone ont été analysées en surface et à cœur.

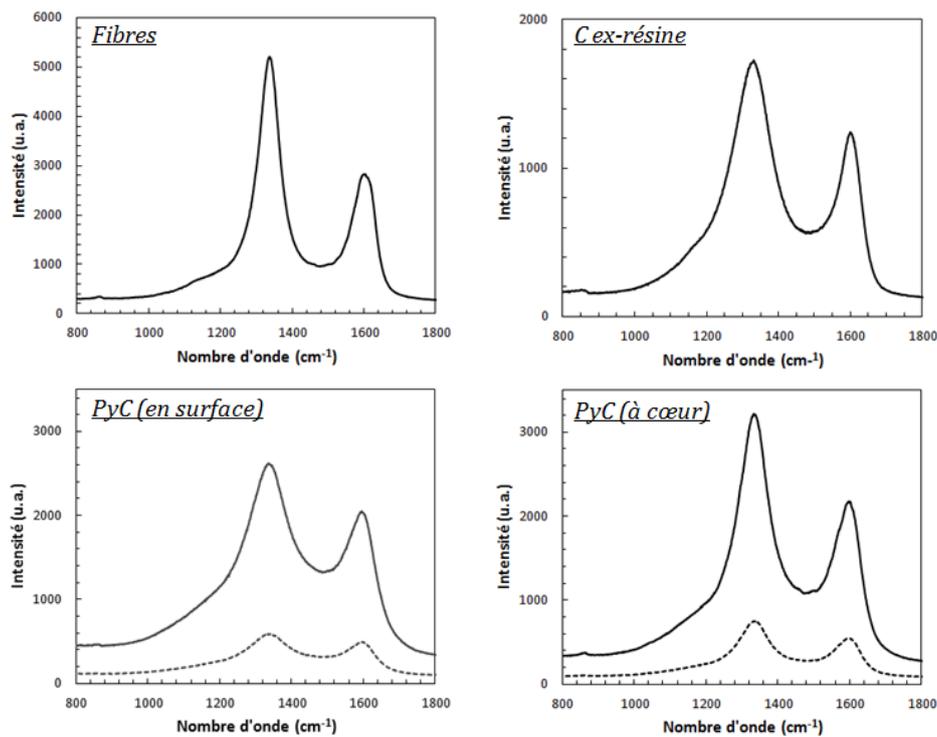


Figure 10 : Spectres Raman des différents constituants du SepCarb A01. Les spectres représentés en pointillé pour le pyrocarbone ont été obtenus en plaçant un analyseur croisé dans le trajet optique pour la mesure du rapport d'anisotropie R_A .

Les spectres enregistrés sont tous dominés par les bandes D et G. Les valeurs de largeur à mi-hauteur de la bande D $FWHM_D$ de chaque constituant sont reportées dans le **Tableau 3** ainsi que les valeurs du rapport d'anisotropie R_A du pyrocarbone. Avec une valeur de $FWHM_D$ égale à $74 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$, les fibres présentent une densité de défauts relativement faible par rapport aux autres constituants. Concernant la matrice de pyrocarbone, l'exploitation des largeurs à mi-hauteur révèle une quantité de défauts structuraux plus importante au niveau du revêtement externe du matériau ($FWHM_D = 136 \pm 16 \text{ cm}^{-1}$) que dans le pyrocarbone infiltré à cœur ($FWHM_D = 106 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$). Les valeurs du rapport d'anisotropie R_A confirment par ailleurs la texture moyennement anisotrope de la matrice de pyrocarbone, en accord avec les valeurs d'angle d'extinction mesurées en lumière polarisée. La matrice voie liquide présente quant à elle une largeur à mi-hauteur de $133 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$, c'est-à-dire équivalente à la valeur identifiée pour le pyrocarbone de surface. Pour autant, cela n'implique pas nécessairement une densité de défauts et un état de désordre structural comparable dans la mesure où le précurseur et le mode d'élaboration de ces deux types de carbones est très différents. La spectroscopie Raman n'apporte pas d'informations quant à la véritable nature des défauts. En considérant seulement le paramètre $FWHM_D$ (dont la valeur semble particulièrement influencée dans le domaine de température des phénomènes de carbonisation), il n'est pas possible de discriminer de façon rigoureuse la nature et l'importance du désordre de carbones aussi différents. Il est ainsi nécessaire de s'appuyer sur des techniques d'analyses permettant d'acquérir des informations complémentaires telles que la MET.

Tableau 3 : Paramètres issus des spectres Raman des différents constituants du SepCarb A01.

Paramètre Raman	Fibres	C ex-résine	Pyrocarbone (en surface)	Pyrocarbone (à cœur)
$FWHM_D \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	74 ± 2	133 ± 3	136 ± 16	106 ± 6
R_A	–	–	$4,1 \pm 0,5$	$4,2 \pm 0,5$

- Caractérisation par MET

Les observations par MET à faible grossissement (**Figure 11**) font apparaître des décohésions entre les fibres et les deux types de matrice (ex-résine et pyrocarbone). Par contre, les interfaces matrice/matrice (C ex-résine/pyrocarbone) apparaissent fortes puisqu'aucune décohésion n'est observable. Deux types de pyrocarbone peuvent également être dissociés en fonction de leur texture.

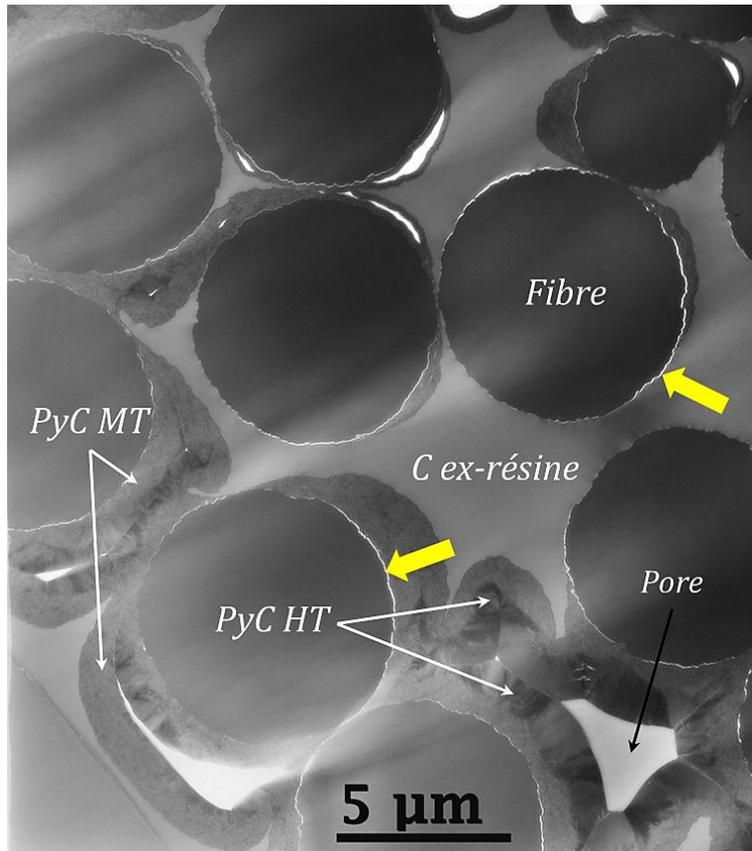


Figure 11 : Mise en évidence des décohésions fibre/matrice. Les flèches épaisses indiquent les décohésions fibre/C ex-résine et fibre/pyrocarbone. PyC HT : PyC hautement texturé. PyC MT : Pyrocarbone moyennement texturé.

Les clichés réalisés à plus fort grandissement (**Figure 12**) révèlent que le pyrocarbone est moyennement texturé (MT) sur une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres autour de la fibre. Les plans carbonés sont relativement étendus mais présentent des ondulations liées à la présence de défauts qui contribuent à faire chuter l'anisotropie ($OA = 52^\circ$). Au-delà de cette zone, des cônes caractéristiques de la croissance d'un pyrocarbone hautement texturé (HT) peuvent être observés. La microstructure est plus homogène au sein de ces cônes de croissance, les cristallites sont largement étendues et très peu désorientées ($OA = 18^\circ$). Des fissures lenticulaires faiblement étendues sont également présentes au sein des domaines fortement anisotropes, particulièrement à la frontière entre les domaines de croissance d'orientation différente.

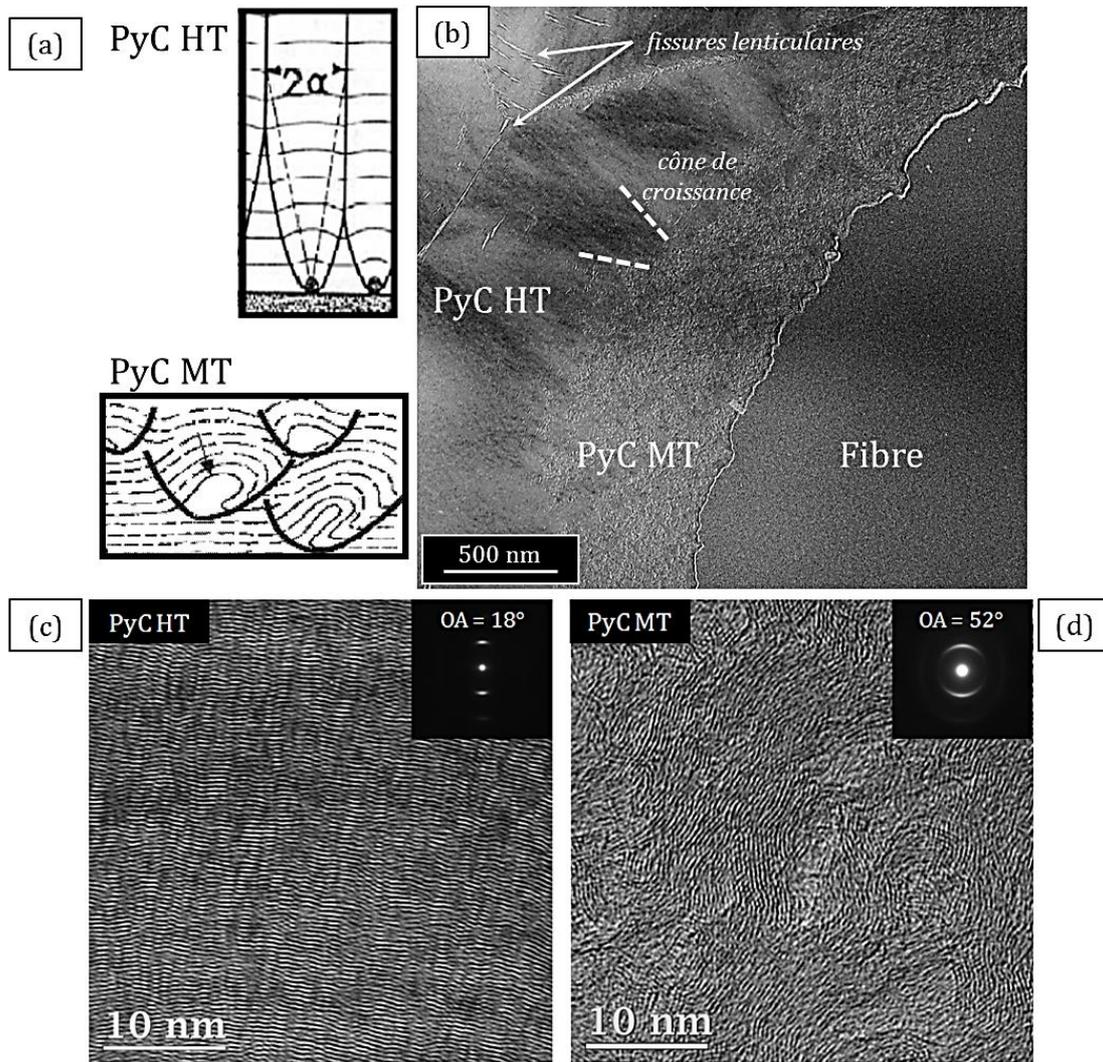


Figure 12 : Mise en évidence des différences de texture de la matrice de pyrocarbone à cœur du composite. (a) schématisation de la croissance du PyC HT et MT [Bourrat 2002]. (b) Observation en mode fond clair de la croissance du pyrocarbone autour d'une fibre. (c) et (d) Observation en haute résolution des deux types de pyrocarbones présents à cœur du matériau et clichés de diffraction électronique associés.

La **Figure 13** présente un cliché en franges de réseau du pyrocarbone présent au niveau du revêtement externe du composite. La texture est assez proche du pyrocarbone moyennement texturé (ou laminaire lisse) présent à cœur mais les ondulations sont plus prononcées. Avec une valeur de 66° , l'ouverture angulaire des arcs associés aux réflexions 002 est en effet plus importante qu'à cœur. Ce résultat est ainsi en bon accord avec une densité de défauts structuraux plus importante révélée par spectroscopie Raman et un angle d'extinction légèrement plus faible.

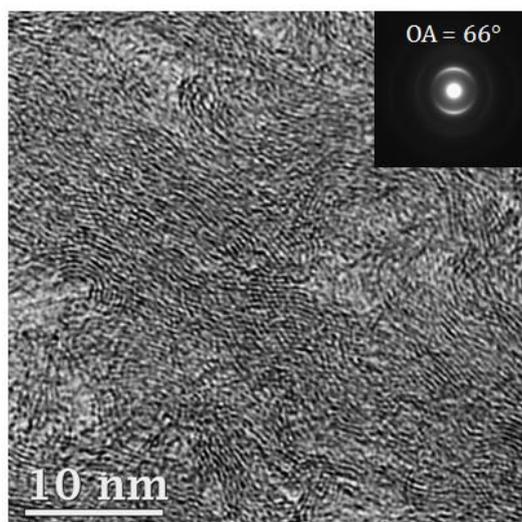


Figure 13 : Pyrocarbone laminaire lisse présent au niveau du revêtement externe du matériau.

Les observations réalisées au niveau des fibres confirment l'état d'organisation structural des assez élevé de ce constituant (**Figure 14**). Dans la section transverse, la distribution des cristallites est isotrope. Les plans carbonés sont fortement courbés et s'enroulent sur eux même créant ainsi de la nanoporosité. Il est à noter que la microstructure des fibres est similaire à cœur et au niveau de la surface externe.

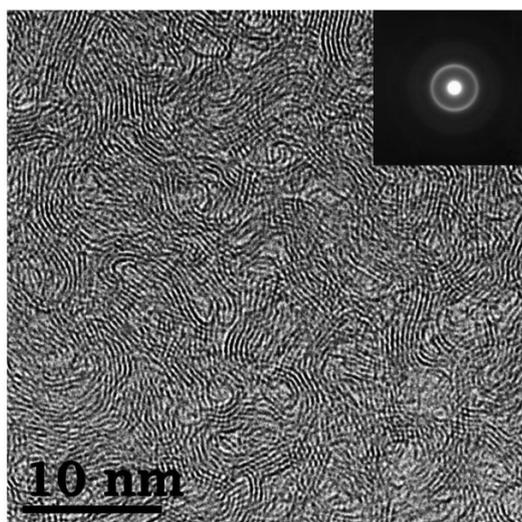


Figure 14 : Cliché haute résolution de la section transverse d'une fibre de carbone.

Les clichés en haute résolution de l'interface fibre/pyrocarbone mettent en évidence la faible adhésion entre ces deux carbonés (**Figure 15**). La courbure importante des plans carbonés de la fibre associée à une faible densité de défauts structuraux caractérisée par spectroscopie Raman (cf. **Tableau 3**) pourrait expliquer la faible intensité de la liaison fibre/pyrocarbone. Cette décohésion est également à relier aux différences de coefficient de dilatation thermique entre le pyrocarbone et les fibres. Une fine couche de pyrocarbone fortement anisotrope de 15 à 20 nm environ d'épaisseur peut être observée le long de cette interface. Les premiers plans carbonés de la matrice suivent les

aspérités géométriques de la fibre. Cette microstructure à l'interface est tout à fait analogue aux observations réalisées par T. Chen et al. [Chen 2005] sur une préforme densifiée par CVI avec différentes pressions de méthane.

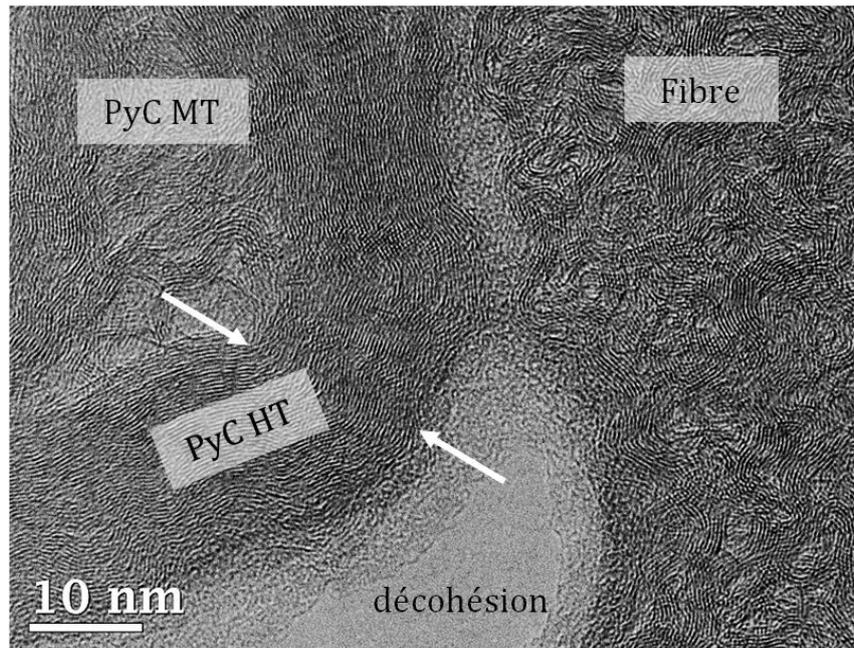


Figure 15 : Clichés en mode haute résolution d'une interface fibre/pyrocarbone.

Concernant le carbone ex-résine, les clichés obtenus en mode haute résolution révèlent la microstructure quasi-isotrope caractéristique des coques (Figure 16). L'organisation structurale de ce type de carbone est nettement plus faible en comparaison des autres constituants élémentaires. Les domaines cohérents sont difficilement observables. Localement, des zones constituées de 3 à 4 plans empilés peuvent être notées mais les longueurs de cohérence sont très faibles.

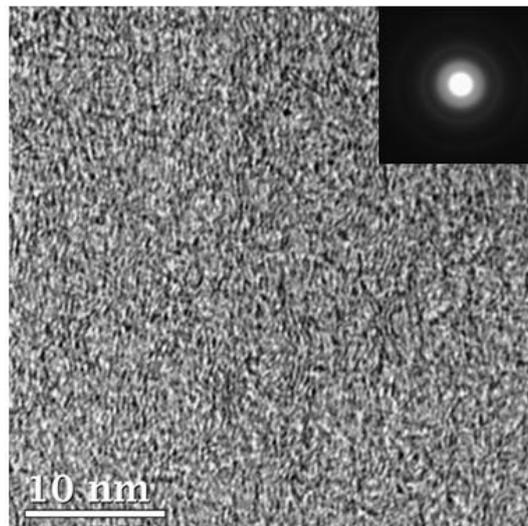


Figure 16 : Cliché HR-TEM du carbone ex-résine.

Il est à noter que la matrice voie liquide peut présenter une texturation locale à la périphérie des fibres de carbone et particulièrement au sommet des stries (**Figure 17**). Ce phénomène peut être attribué à une orientation moléculaire de la résine acquise pendant le cycle de carbonisation sous l'effet des contraintes générées autour des fibres. Cette orientation locale favorise ainsi un meilleur alignement des plans carbonés. Dans les zones texturées les ouvertures angulaires présentent une valeur de l'ordre de 58° .

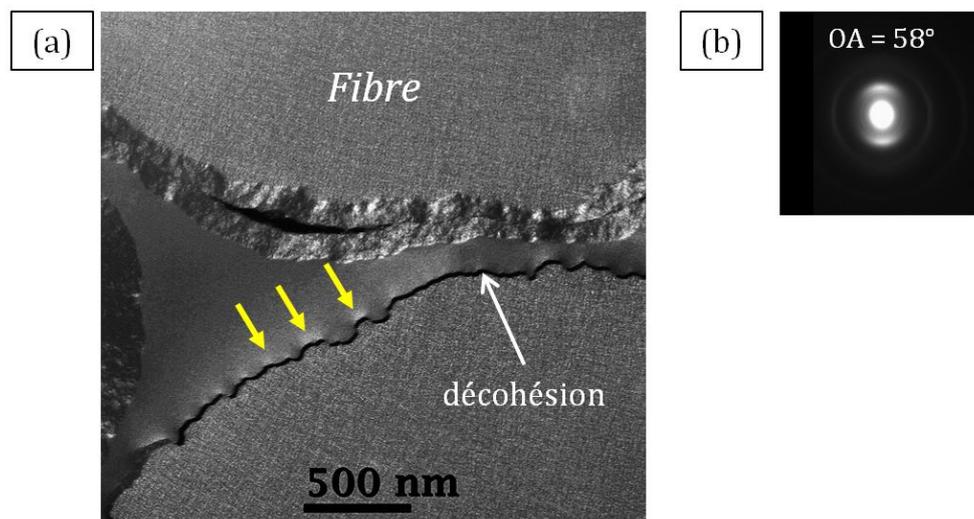


Figure 17 : (a) Mise en évidence de la texturation locale de la matrice ex-résine à la périphérie des fibres de carbone et (b) cliché de diffraction électronique obtenue dans une zone texturée de matrice ex-résine confinée entre deux fibres.

Enfin, les observations réalisées au niveau des interfaces carbone ex-résine/pyrocarbone montrent que les deux types de matrice sont fortement liés (**Figure 18**). Le faible état d'organisation structural de la matrice voie liquide conduit à une densité importante de sites actifs (et donc de sites préférentiels de nucléation dans le processus de CVI) permettant d'établir une liaison forte avec le pyrocarbone.

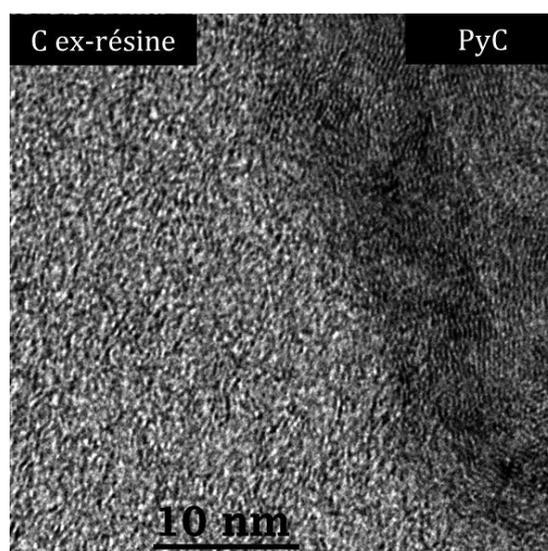


Figure 18 : Observation en franges de réseau d'une interface C ex-résine/pyrocarbone.

Conclusion

Ce second chapitre a permis de présenter les principales techniques de caractérisation employées dans le but de corréler la composition chimique de surface et l'état d'organisation structural des différents carbones étudiés à leur réactivité en milieu oxydant. L'objectif final de ce travail visant à estimer la durabilité du SepCarb A01 en milieu oxydant, il s'agira de déterminer également l'influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques résiduelles du matériau.

La caractérisation initiale du composite a permis de préciser la répartition des différents constituants. La matrice voie liquide est principalement localisée sous forme de blocs entre les différents plis du matériau. En intra-fil, le cycle de carbonisation entraîne des décohésions mais le pyrocarbone se dépose sur toutes les surfaces libres et le recouvrement des porosités se fait de façon homogène. Les observations morphologiques ont par ailleurs mis en évidence la présence de fissures au sein du matériau. Parmi ces fissures consécutives aux étapes d'élaboration, certaines sont débouchantes et pourraient constituer, selon toute vraisemblance, des chemins de propagation privilégiés des espèces oxydantes à cœur du matériau.

L'étude des différentes phases carbonées par spectroscopie Raman et MET a permis de mettre en évidence de grandes différences de microstructure qui sont à relier à la nature des précurseurs utilisés et aux températures imposées lors des étapes d'élaboration. Il a notamment été montré que le carbone ex-résine présentait le plus faible état d'organisation structural, comparativement aux autres constituants, avec des domaines cohérents très faiblement étendus et une densité de défauts structuraux importante. Les analyses ont également permis de mettre en évidence la présence de décohésions entre les fibres et les deux types de matrice ainsi que la présence de microstructures très différentes à l'échelle de la matrice de pyrocarbone.

Ainsi, afin de mieux appréhender la contribution de ces différents types de carbone dans la réactivité globale du composite, il nous a semblé pertinent de mettre en place une approche visant à caractériser les phénomènes d'oxydation sur les constituants pris séparément. Cette étude devra alors permettre d'identifier le(s) point(s) faible(s) de tenue à l'oxydation du matériau et de préciser notamment l'influence de l'état d'organisation structurale sur la réactivité des matériaux carbonés.

Bibliographie

- [Benny-Bassez 1985] C. Benny-Bassez, J.N. Rouzaud. *Characterization of carbonaceous materials by correlated electron and optical microscopy and Raman microspectroscopy*. Scanning Electron Microscopy, 1, pp. 119-132, 1985.
- [Bourrat 2000] X. Bourrat, B. Trouvat, G. Limousin, G. Vignoles, F. Doux. *Pyrocarbon anisotropy as measured by electron diffraction and polarized light*. Journal of Materials Research, 15, pp. 92-101, 2000.
- [Bourrat 2002] X. Bourrat, A. Fillion, R. Naslain, G. Chollon, M. Brendlé. *Regenerative laminar pyrocarbon*. Carbon, 40, pp. 2931-2945, 2002.
- [Bourrat 2006] X. Bourrat, F. Langlais, G. Chollon, G.L. Vignoles. *Low temperature pyrocarbons : A review*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 17, pp. 1090-1095, 2006.
- [Cançado 2006] L.G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y.A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L.N. Coelho, R. Magalhaes-Paniago, M.A. Pimenta. *General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy*. Applied Physics Letters, 88, 163106, 2006.
- [Chen 2005] T. Chen, B. Reznik, D. Gerthsen, W. Zhang, K. Hüttinger. *Microscopical study of carbon/carbon composites obtained by chemical vapor infiltration of 0°/0°/90°/90° carbon fiber preforms*. Carbon, 43, pp. 3088-3098, 2005.
- [Cuesta 1998] A. Cuesta, P. Dhemelincourt, J. Laurenys, A. Martinez-Alonso, J.M.D. Tascon. *Comparative performance of X-ray diffraction and Raman microprobe techniques for the study of carbone materials*. Journal of Materials Chemistry, 8, pp. 2875-2879, 1998.
- [Delhaès 2009] P. Delhaès. *Solides et matériaux carbonés*. Lavoisier, ISBN 978-2-7462-2372-1.
- [Ferrari 2000] A.C. Ferrari, J. Robertson. *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*. Physical Review B, 61, pp. 14095-14107, 2000.
- [Gagnaire 1987] P. Gagnaire, P. Delhaes, A. Pacault. *Analyse des images optiques observées par diffraction d'un faisceau laser sur des fibres de carbone*. Journal de Chimie Physique, 84, pp. 1407-1415, 1987.
- [Iwashita 2004] N. Iwashita, C.R. Park, H. Fujimoto, M. Shiraishi, M. Inagaki. *Specification for a standard procedure of X-ray diffraction measurements on carbon materials*. Carbon, 42, pp. 701-714, 2004.
- [Knight 1989] D.S. Knight, W.B. White. *Characterization of diamond films by Raman spectroscopy*. Journal of Materials Research, 4, pp. 385-393, 1989.
- [Lespade 1984] P. Lespade, A. Marchand, M. Couzi, F. Cruege. *Caractérisation de matériaux carbonés par microspectrométrie Raman*. Carbon, 22, pp. 375-385, 1984.
- [Lieberman 1974] M.L. Lieberman, H.O. Pierson. *Effect of gas phase conditions on resultant matrix pyrocarbons*. Carbon, 12, pp. 233-241, 1974.

[Quémard 2005] L. Quémard. *Corrosion à haute température et à haute pression de composites thermostructuraux à matrice séquencée SiC_f/[Si,B,C]_m et C_f/[Si,B,C]_m pour applications aéronautiques*. Thèse de l'Université de Bordeaux 1, 3019, 2005.

[R'Mili 1996] M. R'Mili, T. Bouchaour, P. Merle. *Estimation of Weibull parameters from loose-bundle tests*. Composites Science and Technology, 56, pp. 831-834, 1996.

[R'Mili 2008] M. R'Mili, M. Moevus, N. Godin. *Statistical fracture of E-glass fibres using bundle tensile test and acoustic emission monitoring*. Composites Science and Technology, 68, pp. 1800-1808, 2008.

[Rouzaud 2013] J.N. Rouzaud, D. Deldicque, E. Charon, J. Pageot, M.F. Romero-Sarmiento. *Raman microspectrometry study of carbonization processes : a new relevant tool for earth and universe sciences*. Proceeding Carbon 2013, Rio, 14-19 juillet 2013.

[Saito 2003] R. Saito, A. Grüneis, Ge G. Samsonidze, V.W. Brar, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, A. Jorio, L.G. Cançado, C. Fantini, M.A. Pimenta, A.G. Souza Filho. *Double resonance Raman spectroscopy of single-wall carbon nanotubes*. New Journal of Physics, 5, pp. 157.1-157.15, 2003.

[Thomsen 2000] C. Thomsen, S. Reich. *Double resonant Raman scattering in graphite*. Physical Review Letters, 85, pp. 5214-5217, 2000.

[Tuinstra 1970] F. Tuinstra, J.L. Koenig. *Raman spectrum of graphite*. Journal of Chemical Physics, 55, pp. 1126-1130, 1970.

[Vallerot 2004] J.M. Vallerot, G. Chollon, M. Couzi, X. Bourrat. *UV Raman of pyrocarbons, interests in the deconvolution of visible Raman spectra*. Proceedings Carbon'04, Madison, WI: American Carbon Society, Omni Press, 2004.

[Vallerot 2006] J.M. Vallerot, X. Bourrat, A. Mouchon, G. Chollon. *Quantitative structural and textural assessment of laminar pyrocarbons through Raman spectroscopy, electron diffraction and few other techniques*. Carbon, 44, pp. 1833-1844, 2006.

[Warren 1934] B.E. Warren. *X-Ray diffraction study of carbon black*. The Journal of Chemical Physics, 2, pp. 551-555, 1934.

[Warren 1941] B.E. Warren. *X-Ray diffraction in random layer lattices*. The Physical Review, 59, pp. 693-698, 1941.

[Weibull 1939] W. Weibull. *A statistical theory of the strength of materials*. Royal Swedish Institute for Engineering Research, 151, pp. 1-45, 1939.

[Weibull 1951] W. Weibull. *A statistical distribution function of wide applicability*. Journal of Applied Mechanics, 18, pp.293-297, 1951.

Chapitre 3 :
Etude des phénomènes d'oxydation
sur constituants élémentaires

Sommaire chapitre 3

1. Etude sur fibres de carbone	- 95 -
1.1. Caractérisations initiales	- 95 -
1.2. Caractérisation des cinétiques apparentes d'oxydation	- 98 -
1.3. Evolution de la morphologie de surface	- 101 -
1.4. Influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques	- 104 -
2. Etude sur pyrocarbone	- 108 -
2.1. Caractérisations initiales	- 108 -
2.2. Caractérisation des cinétiques apparentes d'oxydation	- 110 -
2.3. Evolutions morphologiques et recul des surfaces	- 112 -
3. Etude sur carbone ex-résine	- 115 -
3.1. Caractérisations initiales	- 116 -
3.2. Comportement en milieu oxydant	- 119 -
3.3. Evolutions morphologiques de surface	- 125 -
4. Bilan sur la réactivité des constituants	- 127 -
5. Influence des traitements thermiques sur le carbone ex-résine	- 131 -
5.1. Evolution de la composition chimique de surface	- 132 -
5.2. Evolutions structurales	- 134 -
5.3. Influence sur la réactivité globale en milieu oxydant	- 137 -
5.4. Influence sur la morphologie de surface	- 139 -
Conclusion	- 141 -
Bibliographie	- 143 -

Ce troisième chapitre porte sur l'étude des phénomènes d'oxydation à l'échelle des constituants élémentaires. L'objectif principal de ce travail consiste à quantifier la réactivité des fibres, du pyrocarbone et du carbone ex-résine afin d'identifier, du point de vue des constituants, le(s) point(s) faible(s) de tenue à l'oxydation du composite. Les effets de la température, de la teneur en oxygène et de la quantité d'humidité sur la vitesse de consommation des matériaux seront quantifiés à partir du suivi massique des échantillons au cours des différents vieillissements. Les lois cinétiques déduites de ces différents essais seront écrites en termes d'énergie d'activation et d'ordres réactionnels apparents. L'influence de l'oxydation sur les propriétés à rupture des fibres sera également traitée au cours de ce chapitre.

La réactivité des différents carbones considérés sera discutée en lien avec leur composition chimique et leur état d'organisation structurale. Concernant ce dernier aspect, les caractérisations par spectroscopie Raman et MET proposées au précédent chapitre ont permis de fournir des premiers éléments. Des analyses par DRX permettront ici d'acquérir des informations complémentaires avec la détermination des paramètres structuraux moyens. Avec la superposition des diffractogrammes des différents constituants, cette technique se serait révélée inadaptée à l'échelle du composite. Une vérification de la représentativité de la microstructure des constituants pris séparément vis-à-vis des constituants assemblés dans le composite sera menée par spectroscopie Raman. La dernière partie de ce chapitre s'attachera finalement à quantifier l'influence de différents traitements thermiques sur la réactivité en milieu oxydant du carbone ex-résine phénolique.

1. Etude sur fibres de carbone

1.1. Caractérisations initiales

Les fibres étudiées sont des fibres ex-PAN HTA de haute résistance. Les fils sont constitués de 3000 filaments présentant un diamètre voisin de 7 μm . La masse volumique des fibres de carbone est évaluée à $1,78 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ par pycnométrie hélium. Pour mener les analyses présentées ici, les fibres ont été préalablement désensimées par voie solvant.

- **Composition chimique de surface : XPS**

La composition chimique de surface des fibres avant et après différentes profondeurs de décapage ionique est reportée dans le **Tableau 1**. Le pourcentage atomique relatif de carbone est très élevé avec une valeur de 98% environ. Les hétéroatomes détectés correspondent à de l'oxygène (1,5% atomique) et du silicium (0,7% atomique). Les résultats montrent que les pourcentages relatifs évoluent peu au cours du décapage ionique. Le rapport O1s/C1s est inférieur à 0,02 traduisant ainsi une faible proportion de fonctions de surface. Aucune impureté susceptible de catalyser les phénomènes d'oxydation n'a été détectée au cours de ces analyses.

Tableau 1 : Composition chimique de surface des fibres HTA déterminée par XPS

Profondeur de décapage	Composition chimique (% at.)		
	C	O	Si
Sans décapage	97,8	1,5	0,7
Décapage 5nm	98,5	0,8	0,7
Décapage 14nm	98,8	0,8	0,4

La déconvolution du pic C1s et le pourcentage atomique relatif des groupements fonctionnels associés sont présentés à la **Figure 1** et au **Tableau 2**. Les résultats mettent en évidence que la majorité de la surface carbonée des fibres est hybridée sp² (78,26%) et dans une proportion beaucoup plus faible sp³ (8,04%). Les principales fonctions oxydées sont de type C-CO (4,77%) et C-O (3,25%).

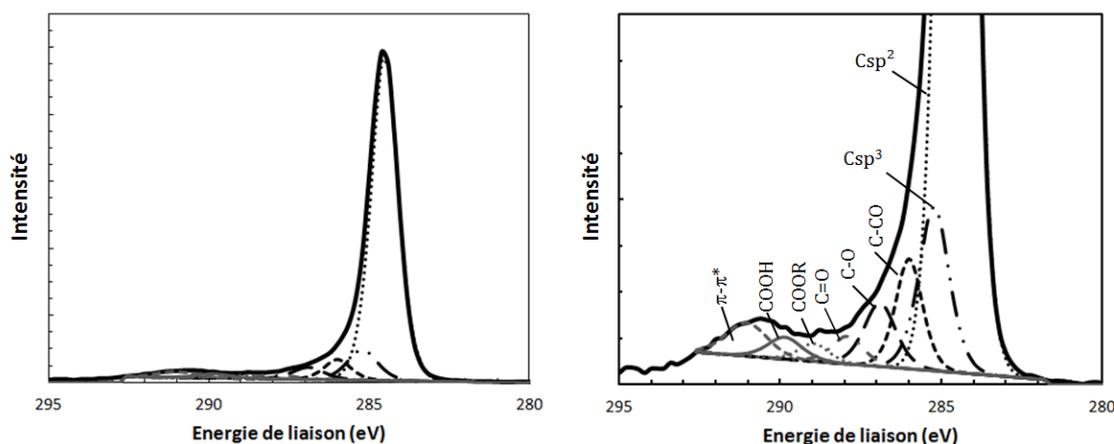


Figure 1 : Déconvolution du pic C1s des fibres de carbone HTA.

Tableau 2 : Pourcentage relatif des groupements fonctionnels des fibres de carbone HTA obtenu par XPS.

Distribution atomique relative (%) et énergie de liaison (eV) des groupements fonctionnels							
Csp ²	Csp ³	C-CO	C-O	C=O	COOR	COOH	π-π*
78,26	8,04	4,77	3,25	1,42	0,86	1,23	2,18
(284,52)	(285,22)	(286,00)	(286,90)	(287,90)	(288,95)	(289,95)	(291,04)

Il est intéressant de relier ces résultats aux observations morphologiques des interfaces entre les constituants du matériau composite (cf. chapitre 2). En effet, la force de la liaison entre la fibre et la matrice voie liquide est fortement influencée par la nature et la densité des groupements fonctionnels présents à la surface des fibres [Dhakate 2003]. Dans le cadre de cette étude, le précurseur de matrice voie liquide est une résine phénolique contenant des groupements fonctionnels acides. Les **Tableau 1** et **Tableau 2** font apparaître une faible proportion de groupements présentant un caractère basique tels que les carbonyles (1,42%) et l'absence de groupements contenant de l'azote qui auraient également pu présenter un caractère basique [Boehm 2002]. Ainsi, peu de liaisons chimiques fortes se formeraient entre la fibre et la résine phénolique. Une telle liaison faible a été mise en évidence par les observations morphologiques avec

la présence de décohésions entre les fibres et le carbone ex-résine. Une liaison forte aurait eu tendance à inhiber le retrait matriciel autour de la fibre au cours du cycle de carbonisation [Manocha 1988]. Il est à noter que l'établissement d'une liaison plutôt faible est favorable, à la fois du point de vue du comportement mécanique mais également pour permettre au pyrocarbone de s'infiltrer au niveau des zones de décohésions lors des cycles de CVI subséquents.

▪ Informations structurales : DRX

L'acquisition du diffractogramme présenté à la **Figure 2** a été obtenue sur des fibres préalablement broyées (15 min à 25 Hz dans des jarres en acier). La distance interplanaire d_{002} et la longueur d'empilement L_c sont respectivement égales à $0,347 \pm 0,001$ nm et $2,1 \pm 0,1$ nm. Les domaines cohérents sont ainsi constitués de 6 plans empilés en moyenne. La longueur de cohérence parallèlement aux plans carbonés (L_a) traduit une extension moyenne des feuillets sur quelques nanomètres. Ces valeurs sont en bon accord avec les données disponibles dans la littérature sur les fibres HTA [Lüdenbach 1998, Pradere 2008]. C. Pradère et al. précisent de plus que l'orientation moyenne des domaines cohérents par rapport à l'axe de la fibre est de $24,1^\circ$. La technique de mesure de cet angle par RX est décrite par W. Ruland [Ruland 1967] et fournit une valeur du même type que l'angle d'orientation OA mesuré par DEAS.

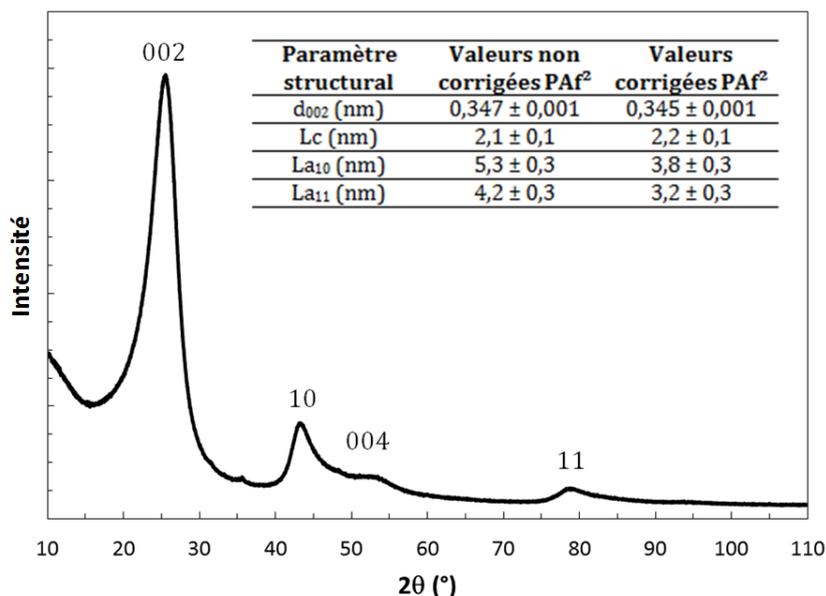


Figure 2 : Diffractogramme des fibres HTA broyées.

▪ Défauts structuraux : Spectroscopie Raman

Les spectres Raman moyens obtenus sur les fibres sont reportés à la **Figure 3**. La largeur à mi-hauteur de la bande D est égale à 85 ± 1 cm^{-1} . Cette valeur est plus élevée que celle établie sur composite (74 ± 2 cm^{-1}) mais reste néanmoins relativement proche. Le long de la surface longitudinale des fibres (sans polissage), le paramètre FWHM_D est du même ordre de grandeur avec une valeur de 79 ± 1 cm^{-1} . Le rapport des intensités des bandes semble en revanche légèrement

différent selon la surface considérée (transversale ou longitudinale). Cette différence n'est toutefois pas nécessairement liée à une variation significative de la microstructure de la fibre. En modifiant l'ordre local du carbone, l'étape de polissage mécanique peut en effet légèrement modifier l'allure des spectres Raman et conduire à une modification du rapport des intensités des bandes [Ammar 2012]. L'orientation préférentielle des plans graphitiques le long de l'axe de la fibre pourrait également avoir une influence.

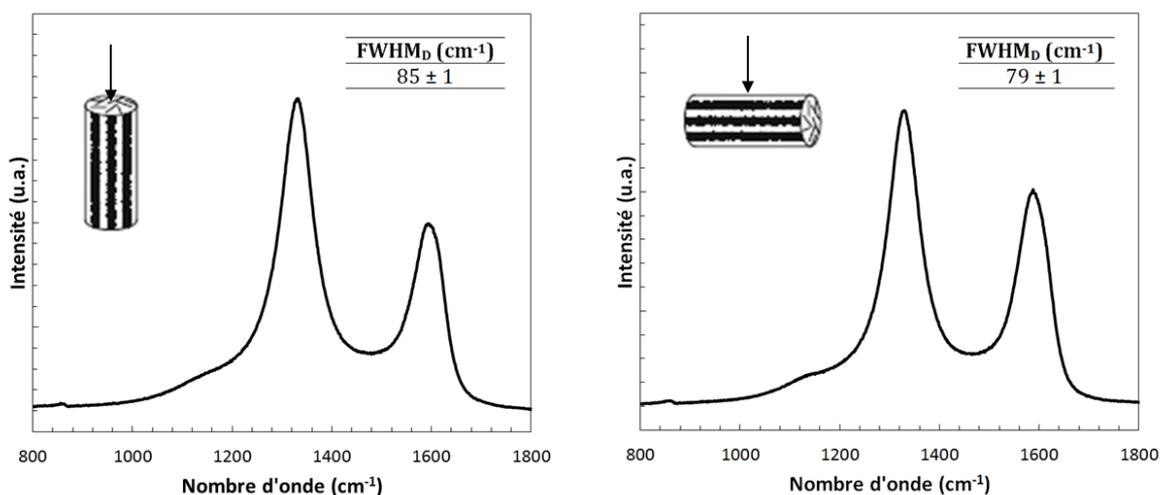


Figure 3 : Spectres Raman moyens des fibres HTA.

1.2. Caractérisation des cinétiques apparentes d'oxydation

Les essais d'oxydation sous atmosphère contrôlée ont été réalisés au moyen du four et de l'ATG précédemment décrits au chapitre 2. L'utilisation d'un four tubulaire se justifie par la possibilité de traiter des échantillons de dimensions supérieures, destinés à être sollicités en traction afin de relier l'influence des conditions d'oxydation aux évolutions de propriétés à rupture des fibres. Compte tenu de la faible réactivité des fibres pour des températures inférieures à 400°C, les vieillissements ont été réalisés entre 400 et 600°C afin de limiter la durée des essais à plusieurs centaines d'heures pour les essais les plus longs.

La première partie de cette étude a consisté à vérifier l'indépendance des vitesses d'oxydation des fibres en fonction des moyens expérimentaux utilisés. Les variations massiques au cours de vieillissements sous air sec entre 450 et 600°C sont reportées **Figure 4**. L'évolution de la perte de masse rapportée à la surface géométrique des fibres est linéaire en fonction du temps dans le domaine de perte de masse considéré (jusqu'à 15%). Les résultats obtenus en four et en ATG sont similaires. La cinétique d'oxydation des fibres est ainsi bien indépendante du moyen d'essai, de la disposition des échantillons et des vitesses de gaz imposées (5 cm.s⁻¹ pour le four et 0,2 cm.s⁻¹ pour l'ATG).

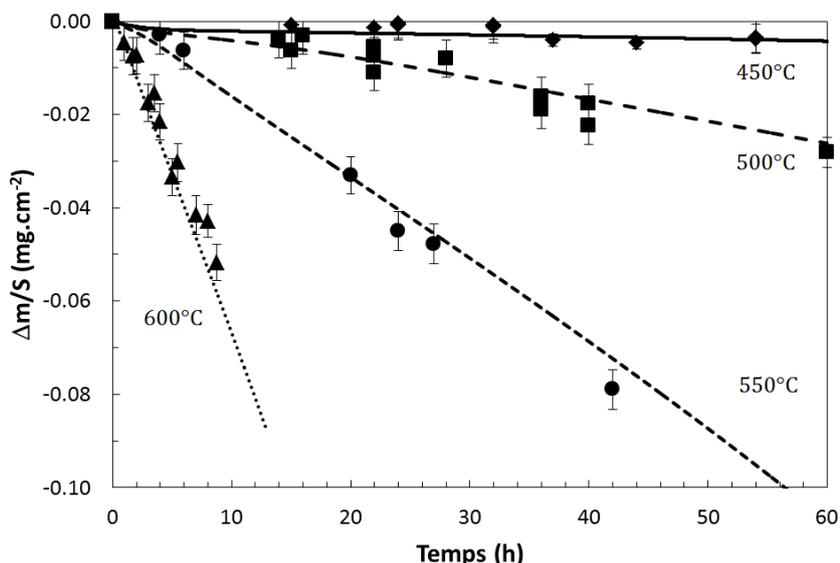


Figure 4 : Perte de masse par unité de surface géométrique des fibres HTA sous air sec ($\text{O}_2/\text{N}_2 = 20/80$). Les points et lignes font respectivement référence aux essais réalisés en four et en ATG.

L'influence de la température sur la vitesse d'oxydation des fibres est ensuite évaluée pour deux conditions d'air sec ($\text{O}_2/\text{N}_2 = 20/80$ et $10/90$) et trois conditions d'air humide ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2 = 20/05/75$; $20/10/70$ et $10/10/80$). Les résultats issus de ces essais sont présentés sous la forme de diagrammes d'Arrhénius (Figure 5). L'effet des pressions partielles PO_2 et PH_2O est considéré respectivement dans les domaines 5-40 kPa et 5-20 kPa à 550°C (Figure 6).

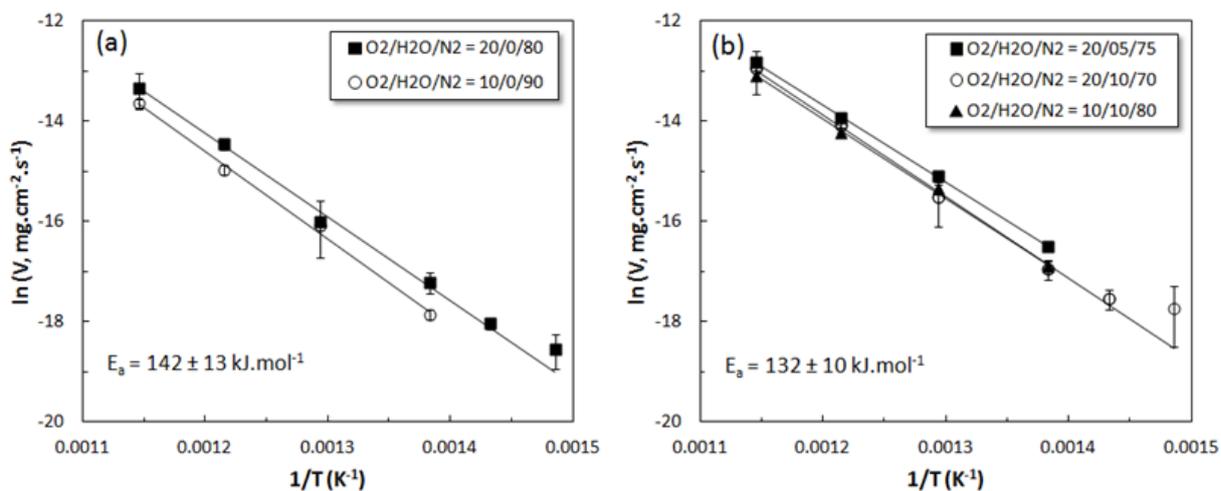


Figure 5 : Diagramme d'Arrhenius associé aux vitesses d'oxydation des fibres HTA (influence de la température) dans le domaine 400-600°C sous pression atmosphérique. (a) sous air sec ; (b) sous air humide.

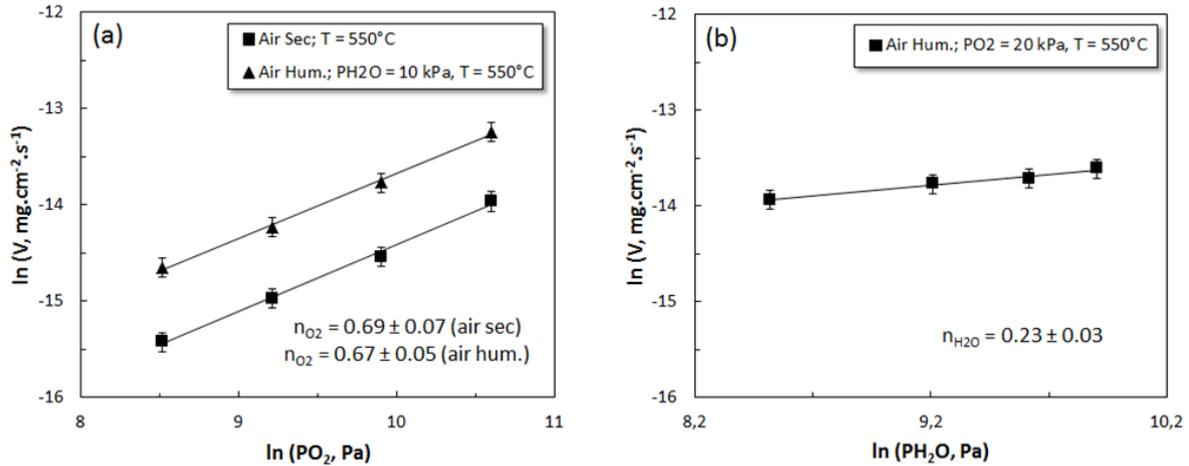


Figure 6 : Dépendance de la vitesse d'oxydation des fibres HTA à $T = 550^\circ\text{C}$ en fonction des pressions partielles en espèces oxydantes. (a) dépendance en fonction de PO_2 . (b) dépendance en fonction de PH_2O .

L'absence de rupture de pente sur les diagrammes d'Arrhenius suggère le maintien d'un unique régime cinétique avec l'élévation de température. La réaction chimique de surface reste l'étape limitante jusqu'à 600°C , dans les conditions d'essais fixées. Sous air sec, l'énergie d'activation apparente est de $142 \pm 13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cette valeur ne semble pas affectée par la pression partielle en oxygène (10 ou 20 kPa). La même tendance est observée sous air humide, l'énergie d'activation apparente est néanmoins légèrement plus faible que sous air sec avec une valeur moyenne estimée à $132 \pm 10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Compte tenu des incertitudes, il est difficile de conclure quant à une réelle influence de la présence d'humidité dans la phase oxydante sur la valeur d'énergie. Il est à noter que la réactivité globale des fibres est néanmoins légèrement plus élevée sous air humide que sous air sec lorsque la pression partielle en oxygène est maintenue constante. Cette tendance ne peut toutefois pas être directement imputable à l'oxydation du carbone par la vapeur d'eau en plus d' O_2 . Des essais complémentaires sous humidité seule ($H_2O/N_2 = 10/90$) ont en effet révélé que la perte de masse des fibres ne devenait mesurable qu'au-delà de 600°C .

L'ordre partiel associé à O_2 demeure inchangé sous air sec et sous air humide avec des valeurs de $0,69 \pm 0,07$ et $0,67 \pm 0,05$. L'ordre partiel associé à H_2O est en revanche plus faible avec une valeur de $0,23 \pm 0,03$. Ainsi, O_2 reste l'espèce oxydante majoritaire sous air humide.

A partir de ces essais, les lois cinétiques d'oxydation macroscopique des fibres peuvent s'écrire de la façon suivante (**Relations (1) et (2)**) :

- Sous air sec

$$V_s = 5,3 \cdot 10^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{142000}{RT}\right) \cdot PO_2^{0,69} \text{ (mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}) \quad (1)$$

- Sous air humide

$$V_s = 4,0 \cdot 10^{-2} \cdot \exp\left(-\frac{132000}{RT}\right) \cdot PO_2^{0,67} \cdot PH_2O^{0,23} \text{ (mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}) \quad (2)$$

Les valeurs de ces paramètres cinétiques peuvent être comparées aux données disponibles dans la littérature pour différentes fibres ex-PAN. Dans le cas d'une fibre T300, F. Lamouroux et al. [Lamouroux 1993] obtiennent une valeur d'énergie d'activation apparente de 80 kJ.mol^{-1} entre 500 et 700°C sous une pression d'oxygène de 100 kPa . Au-delà de 700°C , le diagramme d'Arrhénius présente une rupture de pente liée à un changement de régime cinétique où la diffusion des espèces oxydantes devient l'étape limitante dans le mécanisme d'oxydation. Cette valeur d'énergie se recoupe par ailleurs relativement bien avec les valeurs de $64,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (entre 500 et 600°C) et de $94,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (entre 600 et 950°C) établies sous air respectivement par M.C. Halbig [Halbig 2001] et I.M.K. Ismail [Ismail 1991] pour la même fibre T300.

Ces faibles valeurs d'énergie d'activation apparente (pour un régime chimique) s'expliquent en réalité par l'augmentation rapide de la porosité dès le début des phénomènes d'oxydation, créant ainsi une structure où la diffusion interne des espèces oxydantes est toujours limitée par la taille des pores. F. Lamouroux et al. précisent par ailleurs que l'énergie d'activation apparente passe de 80 à 150 kJ.mol^{-1} après traitement thermique de la fibre à 1600°C . Cette augmentation est à relier à l'augmentation de la taille des pores ainsi qu'à l'abaissement de la réactivité du carbone grâce à une meilleure organisation structurale. Pour une autre fibre ex-PAN, P. Ehrburger et al. [Ehrburger 1989] rapportent des valeurs de 120 et 205 kJ.mol^{-1} sous air sec entre 500 et 700°C après traitement thermique respectivement à 1100 et 2000°C . Dans ce dernier cas, l'augmentation de l'énergie d'activation apparente est principalement attribuée à l'élimination des impuretés par traitement thermique, ce qui permet, en l'absence de microporosité, d'atteindre des valeurs proches de celles des composés très bien organisés.

Peu d'informations sont disponibles concernant l'énergie d'activation apparente sous air humide, C. Vix-Guterl et al. [Vix-Guterl 2003] obtiendraient néanmoins une valeur de 200 kJ.mol^{-1} alors que celle-ci était de 180 kJ.mol^{-1} sous air sec. Dans cette étude, les fibres de carbone n'ont pas subi au préalable de traitement thermique à haute température.

Enfin, concernant l'influence de la pression partielle en oxygène sur la cinétique d'oxydation, E.J. Opila et al. [Opila 2011] utilisent une loi de puissance et identifient des valeurs d'ordre réactionnel comprises entre $0,79$ et $0,93$ entre 816 et 1538°C (bien que le régime cinétique soit limité par la diffusion) pour la fibre T300.

Ainsi, les paramètres cinétiques déterminés ici sont en bon accord avec les données disponibles dans la littérature sur l'oxydation des fibres de carbone.

1.3. Evolution de la morphologie de surface

A l'état initial, les fibres HTA présentent une section circulaire régulière et des stries longitudinales liées au procédé de filage du précurseur (Figure 7).

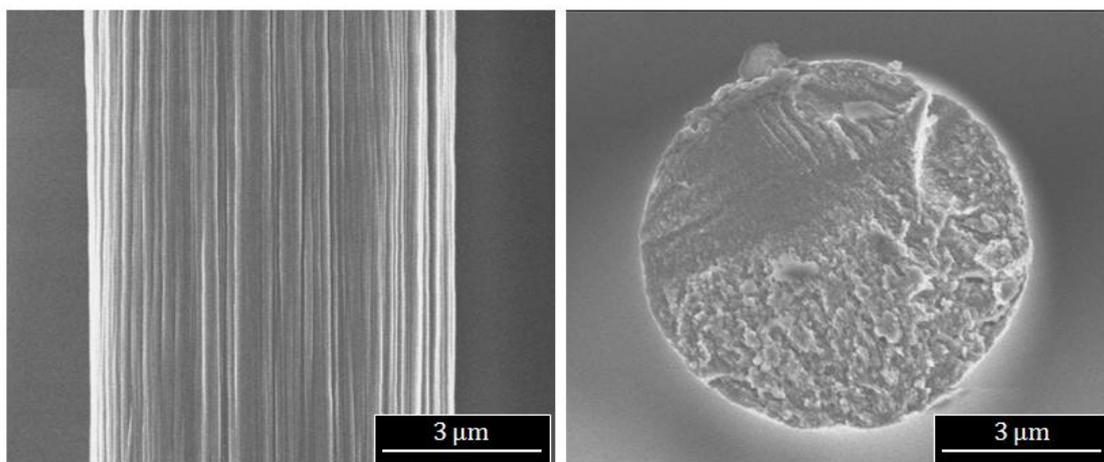


Figure 7 : Morphologie de surface des fibres HTA.

L'observation de la topographie des fibres par AFM, reportée à la **Figure 8**, permet de révéler l'état de surface des fibres à une échelle plus fine. La profondeur des stries est variable de 20 à 60 nm environ. Les domaines inter-stries sont faiblement étendus avec des largeurs de seulement quelques dizaines de nanomètres. Les observations font également apparaître une morphologie assez hétérogène des crêtes longitudinales. La rugosité de surface R_a considérée ici est définie selon l'expression d'une moyenne arithmétique des écarts de hauteur vis-à-vis de la hauteur moyenne. Les mesures sont réalisées sur des domaines de 500 x 500 nm afin de limiter l'influence du rayon de courbure de la fibre sur la valeur de rugosité déterminée. Dans de telles conditions, la rugosité des fibres non vieilles est estimée à 9,4 nm.

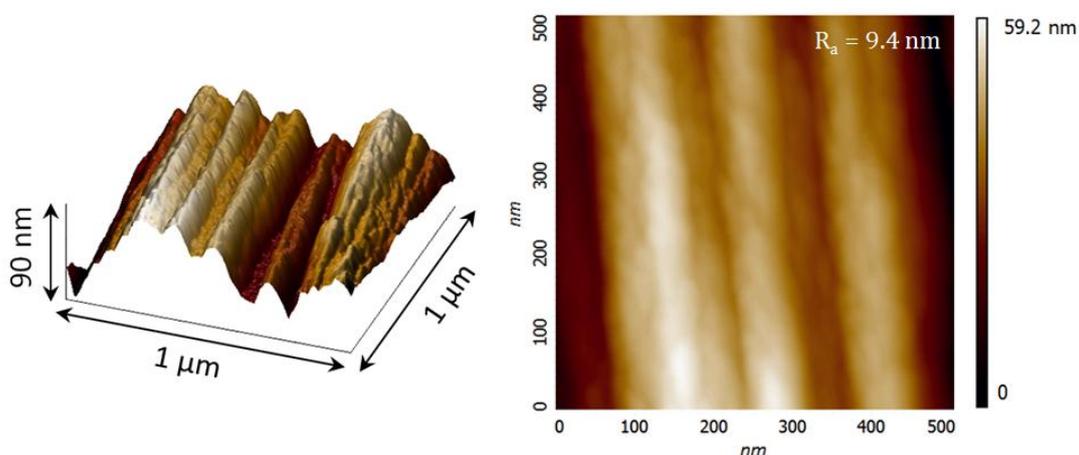


Figure 8 : Observation de la topographie de surface des fibres HTA par AFM.

Les phénomènes d'oxydation se déroulent le long de la surface externe des fibres et conduisent à une légère diminution de leur section. Après les différents essais d'oxydation, la surface est lissée et les stries axiales s'estompent progressivement. Les observations morphologiques font par ailleurs apparaître la présence de piqûres ou de porosités, réparties de façon aléatoire, et dont le diamètre et la profondeur augmentent avec la perte de masse. Il semble que la température d'oxydation modifie l'évolution de la morphologie de surface des fibres. Les fibres oxydées à 600°C montrent une

densité de piqûration légèrement plus prononcée que celles oxydées à 500°C pour un même état d'avancement (**Figure 9**). La présence d'humidité dans la phase oxydante ne semble pas modifier la morphologie de surface par rapport aux fibres oxydées sous air sec. Il est toutefois difficile d'établir de solides corrélations entre les évolutions morphologiques liées à la température et à l'humidité dans la mesure où la morphologie peut varier de façon significative d'une fibre à l'autre.

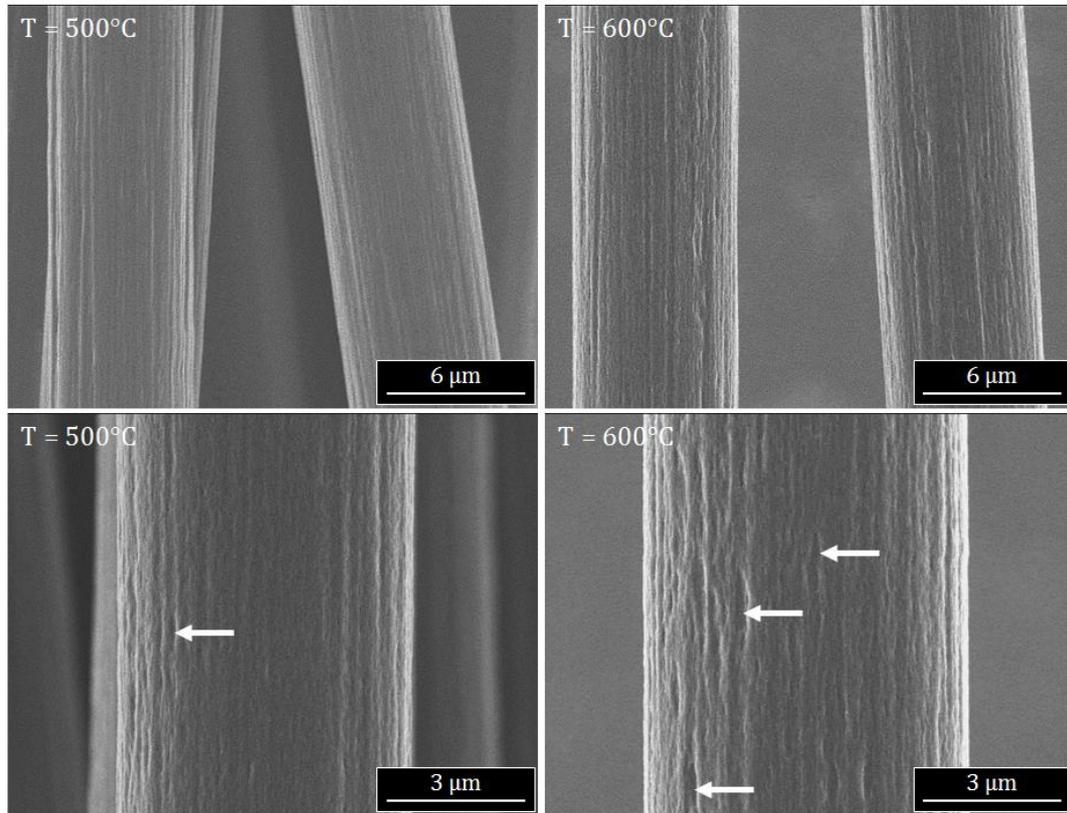


Figure 9 : Morphologie de surface des fibres de carbone HTA après oxydation sous air sec à 500 et 600°C ($\Delta m/m_0 = -10\%$).

Le phénomène de lissage de la surface des fibres est particulièrement visible sur les vues 3D obtenues par AFM (**Figure 10**). Pour une perte de masse de 5%, la surface des fibres présente davantage une surface nodulaire que des crêtes étroites comme dans le cas des fibres initiales. Pour un taux d'oxydation de 10%, les stries initiales ne sont plus visibles. La rugosité arithmétique diminue légèrement, passant de 9,4 nm avant oxydation à 8,8 nm environ après 5% de perte de masse et 6,1 nm après 10%. Dans ses travaux portant sur l'oxydation d'un C/C, E. Duvivier [**Duvivier 1997**] constatait également la disparition progressive des stries d'élaboration au profit d'une surface périphérique plus lisse.

Les observations font également apparaître la présence de nodules, de plusieurs dizaines de nanomètres de diamètre, liés à l'oxydation de la surface. Ces grains semblent par ailleurs légèrement orientés selon une spirale le long de l'axe de la fibre. Le même type de topographie a été décrit dans différentes études mais dans le cas de fibres ex-PAN non oxydées [**Shi 1997, Li 2012**]. Pour une fibre Novoltex, E. Bouchard [**Bouchard 1999**] observait également des stries orientées suivant un angle

d'environ 45° qu'il attribuait à un défaut de la filière qui laisserait une raie spiralée au cours de l'extrusion.

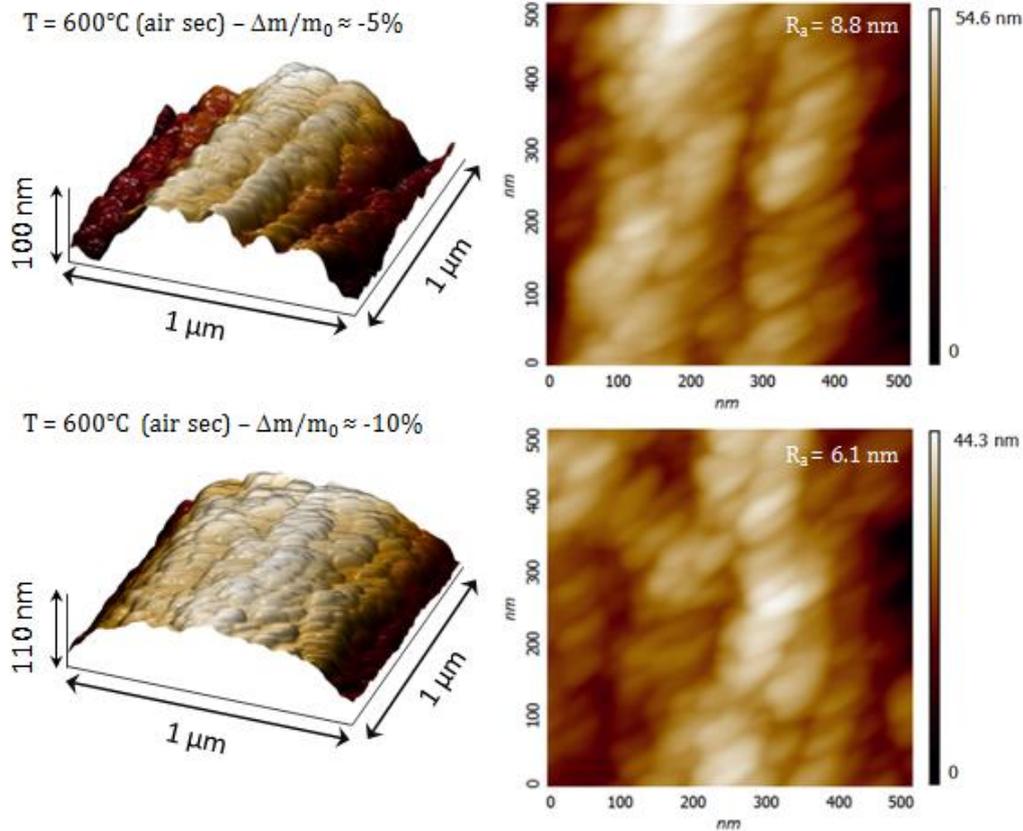


Figure 10 : Observation par AFM de la topographie de surface de fibres oxydées sous air sec à 600°C pour des taux d'oxydation de 5 et 10%.

1.4. Influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques

Compte tenu des évolutions morphologiques précédemment décrites, il semble pertinent de s'intéresser à l'évolution des propriétés à rupture des fibres après différentes conditions de vieillissement. La première approche mise en place consiste à caractériser ces propriétés à partir d'essais de traction sur monofilament. Les caractéristiques obtenues pour les fibres non oxydées sont reportées dans le **Tableau 3**.

Tableau 3 : Propriétés mécaniques des fibres HTA mesurées par diffraction sur monofilament ($L_j = 10\text{mm}$).

Nb. d'essais valides	Module E (GPa)	Contrainte $\sigma_{(0,5)}^R$ (MPa)	Déformation ε^R (%)	Module de Weibull m	Paramètre d'échelle σ_1 (MPa)
42	280 ± 35	4560 ± 195	1,64 ± 0,40	5,6 ± 0,2	4920 ± 210

L'évolution de la contrainte à rupture des fibres oxydées est présentée à la **Figure 11** en fonction de la perte de masse pour différentes conditions d'oxydation (température, atmosphère sèche ou

humide). Les résultats mettent en évidence une diminution marquée de la contrainte à rupture dès les premiers pourcents de perte de masse. Pour une perte de masse de seulement 2,5%, la contrainte à rupture est déjà abaissée d'environ 20 à 25% par rapport à la valeur de référence. Entre 5 et 12% de perte de masse, la contrainte à rupture semble se stabiliser aux alentours de 3000 MPa, ce qui correspond à une diminution de l'ordre de 30 à 40% par rapport à la contrainte initiale. Le module de 280 GPa est conservé dans tout le domaine de perte de masse considéré. L'oxydation reste une dégradation superficielle ne conduisant pas à une modification de propriétés intrinsèques telle que la rigidité. Ces abaissements peuvent être comparés aux données de la littérature. Ainsi, T. Piquero et al. [Piquero 1995] avaient déterminé une diminution de 10 et 40% de contrainte à rupture pour la fibre T300 après des pertes de masse de respectivement 5 et 10% (oxydation sous air ambiant à 600°C). Dans une étude plus récente, Y. Tong et al. [Tong 2011] rapportent également des abaissements de 44 et 51% pour des pertes de masse voisines de 10%.

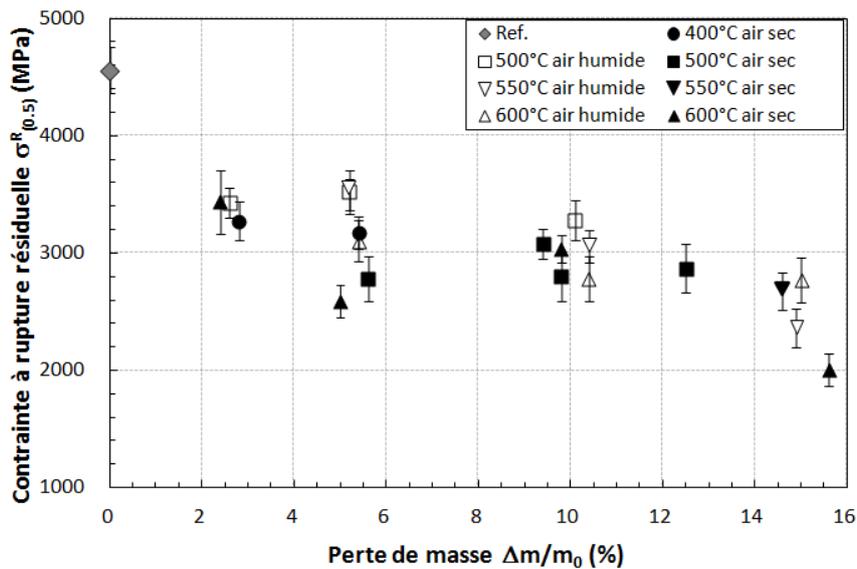


Figure 11 : Evolution de la contrainte à rupture résiduelle pour différentes conditions d'oxydation déterminée par traction monofilamentaire ($L_j = 10\text{mm}$).

La Figure 11 révèle par ailleurs que les conditions d'oxydation ne modifieraient pas de façon marquée les valeurs de contraintes mesurées expérimentalement. L'évolution de la contrainte à rupture résiduelle semble davantage influencée par la perte de masse globale. Cette observation pourrait être liée au rôle majeur d' O_2 dans les mécanismes d'oxydation ainsi qu'aux évolutions morphologiques similaires quelles que soient les conditions d'oxydation. Dans la mesure où le diamètre de chaque fibre sollicitée est déterminé au préalable par diffraction laser, il est possible d'en déduire que la rupture prématurée des fibres oxydées est véritablement liée à la création de nouveaux défauts et/ou à l'élargissement, au cours du vieillissement, de défauts pré-existants. L'observation des faciès de rupture montre que les défauts initiateurs de la rupture sont surfaciques. Leur taille semble augmenter avec la progression de l'oxydation (Figure 12).

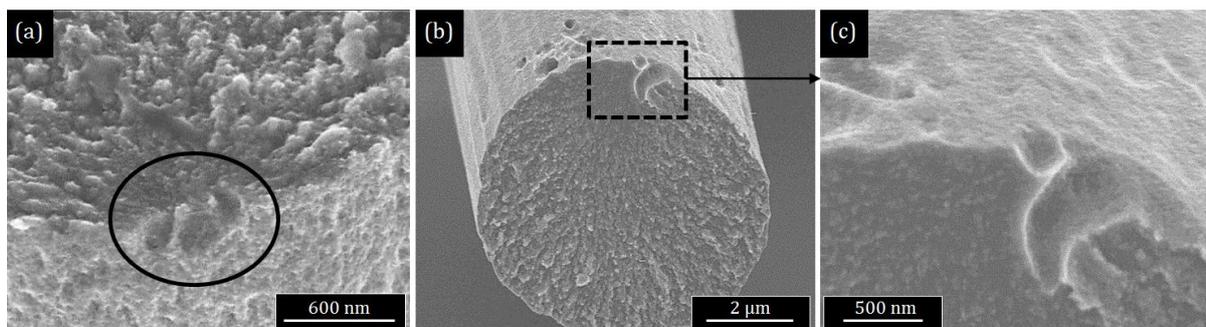


Figure 12 : Faciès de rupture de fibres de carbone oxydées. (a) fibre oxydée sous air sec à 600°C ($\Delta m/m_0 \approx -5\%$). (b) et (c) fibre oxydée sous air humide à 600°C ($\Delta m/m_0 \approx -10\%$).

Les paramètres de Weibull m et σ_1 déduits des essais sur monofilament sont rassemblés dans le **Tableau 4** en considérant uniquement l'influence de la perte de masse. Cette approche plus globale est justifiée par le fait qu'aucun effet significatif de la température de vieillissement ou de la présence d'humidité dans la phase oxydante n'ait pu être établi (il a été vérifié que ces données sont cohérentes avec ceux des lots de fibres pris séparément en fonction des atmosphères et des températures de vieillissement). En outre, ce traitement des données permet d'extraire des paramètres portant sur une population de 100 à 150 échantillons (au lieu d'une vingtaine de données si l'effet de la température et de l'humidité avait été considéré). Dans ces conditions, les résultats mettent en évidence une diminution générale du module de Weibull et du paramètre d'échelle avec la progression de l'oxydation. Cette évolution est cohérente puisqu'elle traduit une dispersion des contraintes, simultanément à une criticité des défauts plus importante.

Tableau 4 : Estimation des paramètres de Weibull issus des essais de traction monofilamentaire ($L_j = 10\text{mm}$).

Perte de masse $\Delta m/m_0$ (%)	Module de Weibull m	Paramètre d'échelle σ_1 (MPa)	Contrainte $\sigma_{(0,5)}^R$ (MPa)
Référence	5,6	4920	4560
2,5	4,8	3697	3427
5	5,2	3371	3140
10	4,4	3266	3006
15	3,9	2776	2524

Dans une étude concernant les fibres céramiques (SiC Nicalon), M. R'Mili et al. [R'Mili 2012] démontrent très clairement que la sélection des échantillons est responsable d'une large dispersion des paramètres statistiques. Aussi, pour renforcer ces premiers résultats et pouvoir discriminer les effets éventuels des conditions de vieillissement sur l'abaissement des propriétés à rupture, des essais de traction sur fil ont été réalisés en collaboration avec le laboratoire Matériaux : Ingénierie et Sciences (MATEIS). L'exploitation de ces essais est basée sur une approche statistique permettant de remonter aux propriétés des filaments individuels en contrôlant la rupture du fil. Sachant que les fils sont constitués de 3000 fibres environ, les données recueillies se veulent beaucoup plus représentatives des effets de la température et de l'humidité. Les résultats obtenus sont reportés dans le **Tableau 5**.

Tableau 5 : Contrainte à rupture moyenne et paramètres de Weibull déterminés par essais sur fil ($L_j = 60\text{mm}$).

Condition d'oxydation	Perte de masse $\Delta m/m_0$ (%)	Contrainte à rupture $\sigma_{0.5}$ (MPa)	Module de Weibull m	Paramètre d'échelle σ_1 (MPa)
Référence	–	3976	8.2	4187
500°C – Air Sec	2.5	4354	6.0	4628
600°C – Air Sec	2.5	2408	3.2	2688
600°C – Air Humide	2.5	2884	5.9	3108
500°C – Air Sec	5	2968	5.5	3220
500°C – Air Humide	5	3369	7.7	3533
600°C – Air Sec	5	2520	3.4	2828
600°C – Air Humide	5	2584	3.7	2853
500°C – Air Sec	10	3613	5.7	3853
500°C – Air Sec	10	3482	5.7	3713
600°C – Air Sec	10	1960	3.3	2184
600°C – Air Humide	10	2240	3.4	2520
500°C – Air Sec	15	3108	5.6	3360

L'analyse de ces données permet de mettre en évidence des tendances qui n'avaient pas pu être dégagées par l'étude sur monofilament. Tout d'abord, la rapide dégradation des propriétés à rupture et l'abaissement des paramètres de Weibull (m , σ_1) après oxydation sont confirmés. A perte de masse équivalente, les valeurs de contrainte à rupture sont similaires après oxydation sous air sec ou air humide. La présence d'humidité dans la phase oxydante ne modifierait donc pas l'évolution des propriétés mécaniques résiduelles. En revanche, la température d'oxydation semblerait quant à elle avoir une influence non négligeable. Les propriétés mécaniques des fils oxydés à 600°C sont en effet davantage dégradées que ceux traités à 500°C. Le module de Weibull associé aux essais sur fils oxydés à 600°C est systématiquement plus faible que celui déterminé sur fils oxydés à 500°C, lorsque la perte de masse est équivalente. Ainsi, les défauts créés au cours des cycles d'oxydation à 600°C seraient moins homogènes dans la mesure où les valeurs de contraintes à rupture sont davantage dispersées. De plus, les plus faibles valeurs de $\sigma_{0.5}$ dans le cas d'une oxydation à 600°C impliqueraient la création d'une population de défauts de tailles plus critiques que ceux créés après oxydation à 500°C. Ces résultats pourraient être reliés à une profondeur et/ou une taille des piqûres créées à la surface des fibres légèrement plus prononcée après un cycle d'oxydation à 600°C (**Figure 9**).

Tous ces résultats permettent donc d'apporter de nouveaux éléments concernant la corrélation entre la dégradation chimique et l'évolution des propriétés à rupture des fibres. Elle permet de souligner la criticité des défauts liés à l'oxydation et l'influence de la température de vieillissement. Un autre commentaire peut être apporté concernant l'influence de la longueur de jauge. En effet, les essais de traction sur monofilament ont été réalisés avec une longueur de 10 mm alors que celle-ci était fixée à 60 mm pour les essais sur fils. Dans la mesure où les résultats sont assez proches, la longueur de jauge n'aurait qu'une influence limitée, particulièrement après oxydation. Il est ainsi possible d'en déduire qu'une longueur de jauge de 10 mm permet de solliciter un volume de matériau homogène représentatif.

2. Etude sur pyrocarbone

Les dépôts de pyrocarbone sont réalisés sur des pastilles de graphite (grade 2191 fourni par Mersen). Le choix du graphite comme substrat permet d'assurer une compatibilité thermomécanique lors du cycle de dépôt en phase vapeur. Les pastilles de graphite présentent un diamètre de 10 mm et une épaisseur de 2 mm. Les arêtes sont chanfreinées (0,5 mm à 45°) sur les deux faces afin d'éviter la présence d'arêtes vives qui pourraient perturber (par un processus de fissuration lié à une relaxation de contrainte) la continuité du dépôt de pyrocarbone autour de la pastille de graphite (**Figure 13**).

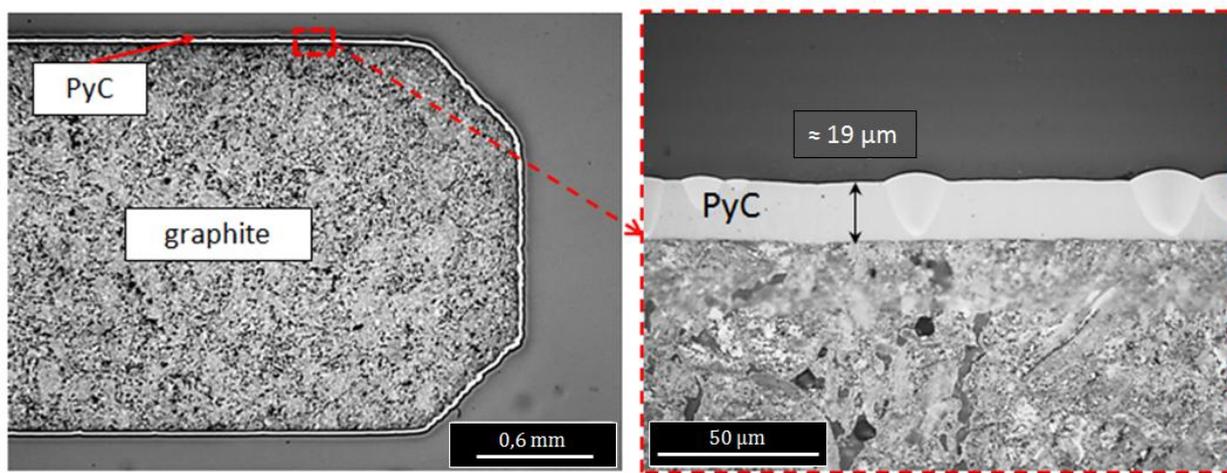


Figure 13 : Morphologie du dépôt de pyrocarbone réalisé sur pastilles de graphite.

Le dépôt de pyrocarbone sur les pastilles de graphite a été réalisé en four industriel par Herakles, dans les mêmes conditions que celles fixées lors de l'élaboration du matériau composite. A l'issue du cycle, le dépôt présente une épaisseur homogène de 19 µm environ.

2.1. Caractérisations initiales

- Composition chimique de surface : XPS

Les résultats correspondant à la composition chimique de surface du pyrocarbone déterminée par XPS sont présentés dans le **Tableau 6**. Le rapport O1s/C1s, égal à 0,10 avant décapage ionique, est à relier à une densité non négligeable de groupements oxygénés présents à la surface des échantillons. Le pourcentage atomique relatif d'oxygène chute néanmoins rapidement avec la profondeur de décapage ionique. Après 5 nm de décapage, le taux d'oxygène passe de 9,1 à 1,5%. Du silicium est également présent en faible proportion relative (0,1 à 0,2% atomique). Tout comme dans le cas des fibres, les analyses réalisées n'ont pas détecté d'impuretés pouvant potentiellement catalyser les phénomènes d'oxydation.

Tableau 6 : Composition chimique de surface du pyrocarbone déterminée par XPS.

Profondeur de décapage	Composition chimique (% at.)		
	C	O	Si
Sans Décapage	90,7	9,1	0,2
Décapage 5 nm	98,5	1,5	0,1
Décapage 14 nm	98,8	1,2	0,1

▪ Information structurales : DRX

Compte tenu de la faible épaisseur du dépôt de pyrocarbone sur les pastilles et de la profondeur de pénétration des Rayons X, il n'a pas été possible de déterminer les paramètres structuraux de ce carbone. Les valeurs rapportées dans le **Tableau 7** sont extraites de la littérature. Dans l'étude de X. Bourrat et al. [**Bourrat 2002**], le dépôt de pyrocarbone est réalisé sur des fibres d'alumine amorphe. Dans les travaux de J.M. Vallerot [**Vallerot 2004**], les analyses par DRX ont été menées en réflexion sur des surfaces polies de composites C/C densifiés par voie gazeuse. Il n'est donc pas évident que l'influence des fibres de carbone soit complètement négligeable. Enfin, le dépôt de pyrocarbone caractérisé par P. Weisbecker et al. [**Weisbecker 2012**] a été obtenu à l'intérieur d'un tube en quartz. Dans ce dernier cas, les paramètres structuraux rapportés par les auteurs sont corrigés selon la procédure décrite par N. Iwashita et al. [**Iwashita 2004**]. Les domaines cohérents du pyrocarbone laminaire lisse sont constitués de 7 à 8 plans carbonés en moyenne.

Tableau 7 : Paramètres structuraux de pyrocarbures de type laminaire lisse.

Référence bibliographique	d_{002} (nm)	Lc (nm)	La10 (nm)
[Bourrat 2002]	$0,3465 \pm 0,0002$	3,0	Non déterminé
[Vallerot 2004]	0,349	2,5 – 3,5	3,7 – 5,3
[Weisbecker 2012]	$0,3448 \pm 0,0003$	$2,6 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,3$

▪ Défauts structuraux : Spectroscopie Raman

Afin de se placer dans des conditions d'analyses similaires à celles employées dans le cas du matériau composite, les analyses du dépôt de pyrocarbone ont été réalisées sur des coupes transverses polies. Le spectre moyenné sur la base de 10 mesures est reporté à la **Figure 14**. La largeur à mi-hauteur de la bande D présente une valeur de $140 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$. Le rapport d'anisotropie Raman R_A est quant à lui évalué à $4,3 \pm 0,2$. La réalisation de différentes cartographies a permis de confirmer que la microstructure du pyrocarbone était homogène dans l'épaisseur du dépôt. Sur les faces supérieure et inférieure des pastilles, la valeur de FWHM_D est de $144 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$. Dans ce dernier cas, les analyses ont été menées sur des surfaces non polies compte tenu de la faible épaisseur du dépôt.

L'étude structurale menée sur le composite indiquait que l'organisation de la matrice de pyrocarbone n'était pas identique dans tout le matériau. Le pyrocarbone présent à cœur présentait notamment un meilleur état d'organisation que celui localisé en surface. La comparaison des résultats obtenus permet d'en déduire que le pyrocarbone déposé sur les pastilles de graphite

présente une organisation structurale proche du revêtement externe du composite (dans le cas du composite en surface : $FWHM_D = 136 \pm 16 \text{ cm}^{-1}$; $R_A = 4,1 \pm 0,5$ et à cœur : $FWHM_D = 106 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$; $R_A = 4,2 \pm 0,5$). Ainsi, l'établissement des lois cinétiques apparentes d'oxydation devrait permettre de fournir des informations quant à la tenue à l'oxydation du revêtement externe du composite mais pas nécessairement d'informations sur le pyrocarbone présent à cœur.

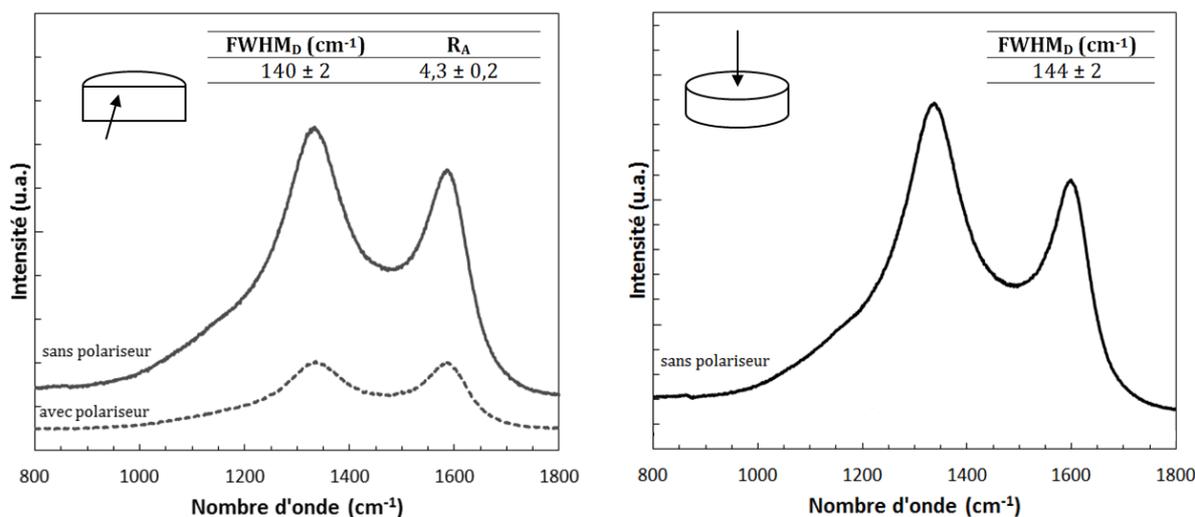


Figure 14 : Spectre Raman du pyrocarbone obtenu sur les pastilles de graphite revêtues.

2.2. Caractérisation des cinétiques apparentes d'oxydation

Les cinétiques d'oxydation du pyrocarbone ont été déterminées au moyen de l'ATG entre 400 et 600°C. De la même façon que pour les fibres, l'effet de la température sur la vitesse d'oxydation des échantillons est évalué pour deux conditions d'air sec ($O_2/N_2 = 20/80$ et $10/90$) et trois conditions d'air humide ($O_2/H_2O/N_2 = 20/05/75$; $20/10/70$ et $10/10/80$). Les ordres partiels associés aux espèces oxydantes O_2 et H_2O ont été définis à 500°C. L'influence de la pression partielle PO_2 est quantifiée dans le domaine 5-100 kPa sous air sec et 5-90 kPa sous air humide (la pression partielle en humidité est fixée à 10 kPa). L'effet de la pression partielle en humidité PH_2O est quant à elle évaluée entre 5 et 20 kPa (en fixant la pression partielle PO_2 à 20 kPa). Les résultats obtenus sont présentés **Figure 15** et **Figure 16**. La vitesse d'oxydation est déterminée lorsque le régime de perte de masse linéaire est atteint. A l'issue des essais, l'examen des pastilles par microscopie permet de vérifier que le substrat de graphite est toujours recouvert de pyrocarbone et que, par conséquent, la perte de masse des échantillons est uniquement due à l'oxydation du dépôt de pyrocarbone (des essais complémentaires ont montré que le carbone des pastilles était beaucoup plus réactif et que l'absence de pyrocarbone, même localement, entraînait une forte accélération de la perte de masse).

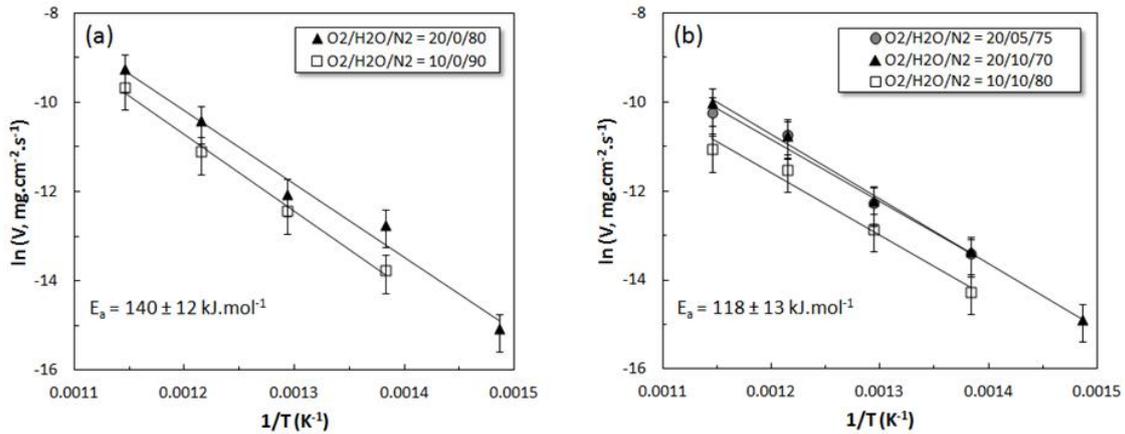


Figure 15 : Diagramme d'Arrhenius associé aux vitesses d'oxydation du pyrocarbone (influence de la température) dans le domaine 400-600°C sous pression atmosphérique. (a) sous air sec. (b) sous air humide.

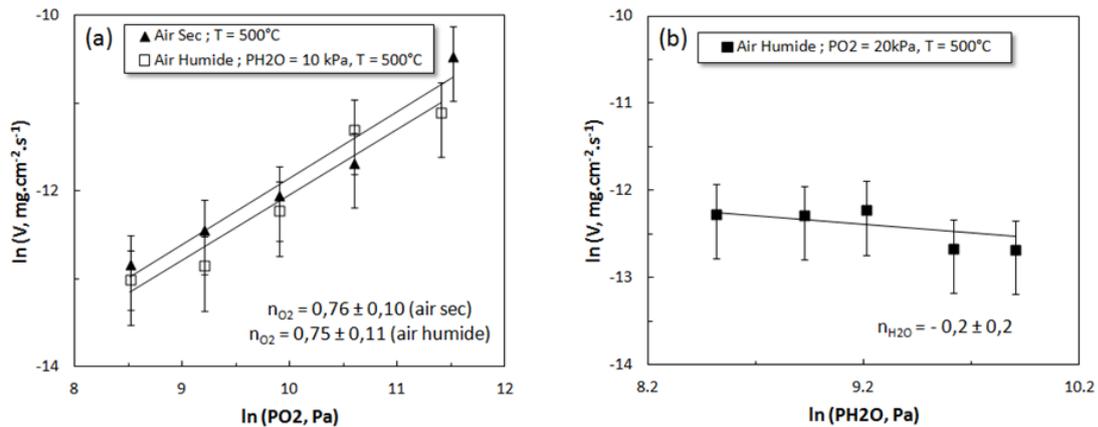


Figure 16 : Dépendance de la vitesse d'oxydation du pyrocarbone à $T = 500^{\circ}\text{C}$ en fonction des pressions partielles en espèces oxydantes. (a) dépendance en fonction de PO_2 . (b) dépendance en fonction de PH_2O .

Les diagrammes d'Arrhenius ne présentent aucune rupture de pente dans le domaine de température investigué. Pour un type d'atmosphère donné (air sec ou air humide), l'énergie d'activation apparente est globalement indépendante des valeurs de pressions partielles en espèces oxydantes fixées. Toutefois, les énergies d'activation apparentes sont plus élevées sous air sec que sous air humide avec des valeurs moyennes respectivement égales à 140 ± 12 et $118 \pm 13 \text{ kJ.mol}^{-1}$. En dessous de 450°C , la réactivité du dépôt de pyrocarbone semble légèrement plus importante sous air humide que sous air sec (lorsque PO_2 est maintenue constante). Entre 450 et 600°C , la réactivité du pyrocarbone semble par contre légèrement supérieure sous air sec que sous air humide. Toutefois, compte tenu de la dispersion des résultats constatée lors de la réalisation d'essais de répétabilité, il n'est pas évident de conclure quant à la réelle influence de l'humidité sur la réactivité globale des échantillons. Sur un pyrocarbone issu de la décomposition de méthane à 1100°C , P. Ehrburger et al. [Ehrburger 1989] rapportent une valeur d'énergie d'activation de l'ordre de 130 kJ.mol^{-1} sous air sec entre 500 et 700°C . Ces auteurs précisent en outre qu'après un traitement thermique à 2000°C , la valeur d'énergie d'activation est conservée.

Les ordres partiels associés à O_2 présentent une valeur moyenne proche de $0,75$ aussi bien sous air sec que sous air humide. L'ordre partiel associée à la vapeur d'eau H_2O semble quant à lui négatif

mais néanmoins proche de 0. Ce résultat traduit une légère diminution de la vitesse de perte de masse des pastilles à 500°C lorsque la pression partielle en humidité augmente. L'oxygène demeure l'espèce oxydante majoritaire.

A partir de ces essais, les lois cinétiques d'oxydation macroscopique du pyrocarbone peuvent s'écrire de la façon suivante (**Relations (3) et (4)**) :

- Sous air sec

$$V_s = 9,8. \exp\left(-\frac{140000}{RT}\right). PO_2^{0,76} \text{ (mg.cm}^{-2}.s^{-1}\text{)} \quad (3)$$

- Sous air humide

$$V_s = 1,7. \exp\left(-\frac{118000}{RT}\right). PO_2^{0,75}. PH_2O^{-0,2} \text{ (mg.cm}^{-2}.s^{-1}\text{)} \quad (4)$$

2.3. Evolutions morphologiques et recul des surfaces

Initialement, les pastilles de graphite revêtues de pyrocarbone présentent une certaine rugosité surfacique. La morphologie nodulaire du dépôt peut être reliée aux aspérités de surface du substrat et au mécanisme de croissance du pyrocarbone (**Figure 17**). La rugosité du dépôt semble davantage prononcée au niveau des arêtes chanfreinées que sur les faces supérieure et inférieure des pastilles.

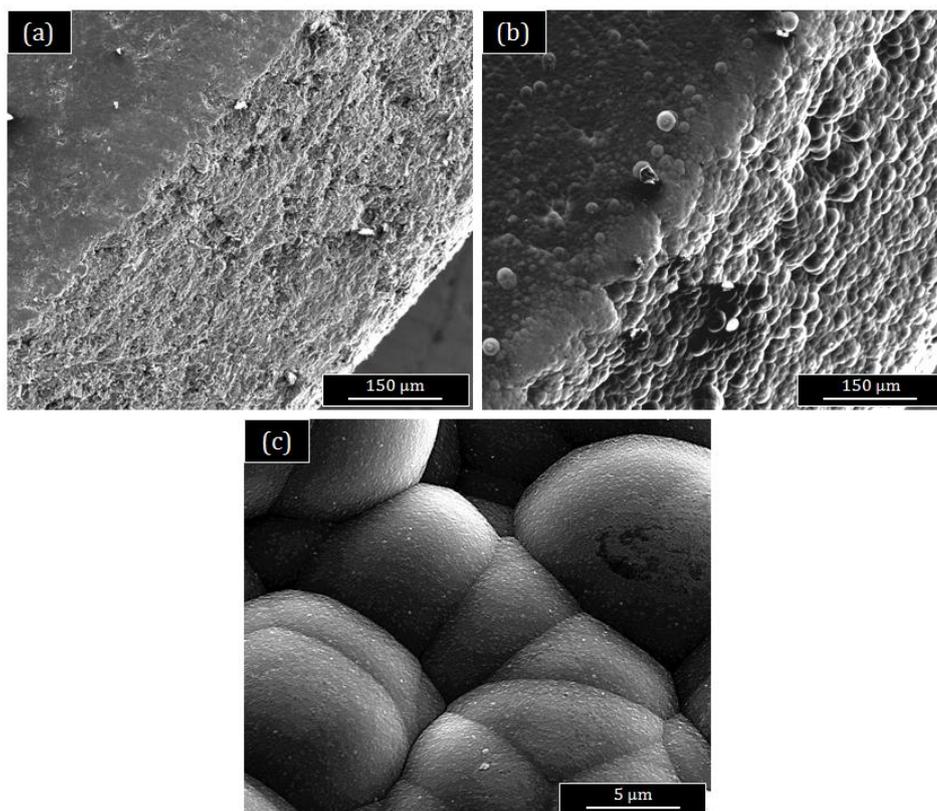


Figure 17 : Morphologie initiale des pastilles. (a) pastille de graphite non revêtue. (b) et (c) pastille de graphite revêtue de pyrocarbone.

Après vieillissement en milieu oxydant, la morphologie générale du dépôt est conservée. Des signes d'attaques consécutifs aux phénomènes d'oxydation sont néanmoins observables et certaines différences peuvent être notées selon la nature de la phase oxydante. Les pastilles oxydées sous air sec montrent la présence de figures d'attaque de morphologie circulaire, réparties sur l'ensemble de la surface du dépôt de pyrocarbone (**Figure 18a**). La réunion de plusieurs figures d'oxydation aboutit à l'augmentation du diamètre des cavités formées. Ces mêmes figures n'ont pas été observées après vieillissement sous air humide. Dans ce cas, les évolutions morphologiques par rapport aux pastilles non vieilles sont moins marquées et se résument principalement au développement de la rugosité de surface (**Figure 18b**). Ces différences de morphologie d'attaques semblent traduire un mécanisme d'oxydation différent selon la nature de la phase oxydante (ce qui serait alors cohérent avec la différence d'énergie d'activation apparente constatée dans les lois cinétiques).

Dans ses travaux de thèse, A. Delehouze [**Delehouze 2012**] constatait la formation de figures d'attaques assez similaires sur deux types de pyrocarbone (laminaire lisse et laminaire rugueux). Dans cette étude, le suivi de l'oxydation est réalisé in-situ au moyen d'un MEB environnemental équipé d'une platine chauffante. L'oxydation est réalisée à 635°C pendant 2h sous une pression d'oxygène de 140 Pa. La morphologie des attaques du pyrocarbone est circulaire alors que dans des conditions similaires (température et PO_2), il constatait la formation de trous hexagonaux à la surface d'un carbone « idéal » de type HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite). Cette différence de morphologie est attribuée au caractère turbostratique du pyrocarbone qui empêche le développement d'une morphologie hexagonale. L'auteur précise également que la densité de figures d'oxydation à la surface du pyrocarbone est 100 à 1000 fois plus importante que pour le HOPG en raison de la présence de nombreux défauts dans l'organisation structurale du pyrocarbone.

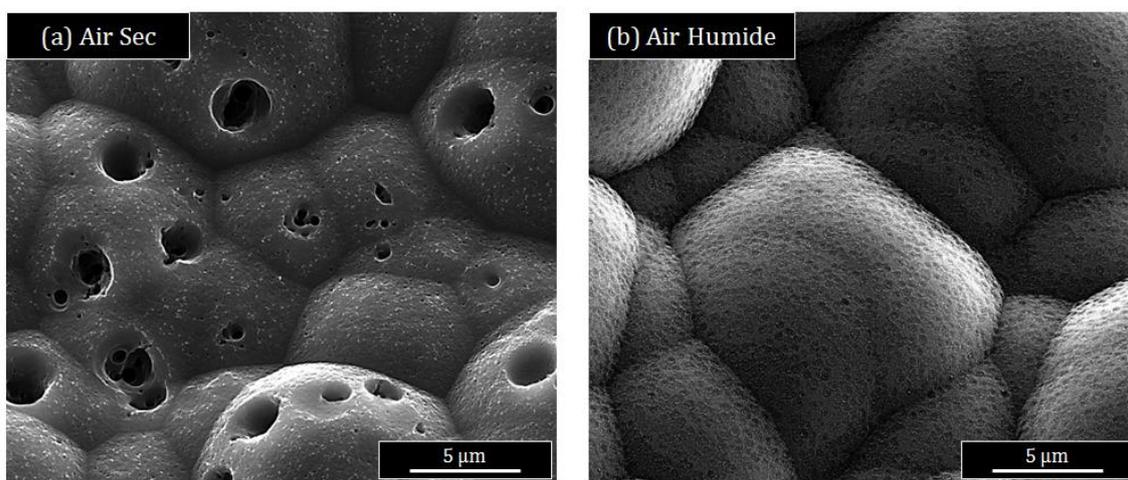


Figure 18 : Morphologie de surface des pastilles revêtues de pyrocarbone après vieillissement en milieu oxydant à 500°C pendant 15h environ. (a) vieillissement réalisé sous air sec ($O_2/N_2 = 20/80$). (b) vieillissement réalisé sous air humide ($O_2/H_2O/N_2 = 20/10/70$).

Outre le développement d'une rugosité surfacique et la création de figures d'attaque, l'oxydation des pastilles conduit également à un recul des surfaces. Cette récession peut être quantifiée par la mesure d'épaisseur du dépôt de pyrocarbone après oxydation. Les pastilles sont découpées puis enrobées et polies afin d'être examinées au microscope optique. Différentes

conditions d'oxydation (température, type d'atmosphère oxydant, perte de masse) ont été analysées. Les épaisseurs consommées sont déterminées en considérant une épaisseur initiale de dépôt de 19 μm . Ces données sont ensuite comparées aux valeurs calculées à partir des lois cinétiques apparentes. Les vitesses de perte de masse par unité de surface géométrique ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) sont exprimées sous la forme de vitesses de consommation d'épaisseur ($\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) en considérant une masse volumique de $1,90\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pour le pyrocarbone. Les lois cinétiques présentées aux **Relations (3)** et **(4)** peuvent ainsi s'écrire :

- Sous air sec

$$V_{\text{épaisseur consommée}} = 51,6 \cdot \exp\left(-\frac{140000}{RT}\right) \cdot PO_2^{0,76} \quad (\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}) \quad (5)$$

- Sous air humide

$$V_{\text{épaisseur consommée}} = 8,9 \cdot \exp\left(-\frac{118000}{RT}\right) \cdot PO_2^{0,75} \cdot PH_2O^{-0,2} \quad (\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}) \quad (6)$$

Les données sont reportées à la **Figure 19**. La précision de la mesure de variation d'épaisseur déterminée par microscopie optique est évaluée à $\pm 1\ \mu\text{m}$. L'écart sur les valeurs d'épaisseur calculées par les lois cinétiques est estimé à $\pm 20\%$. Certaines variations peuvent être notées. Toutefois, ces écarts peuvent être induits par une légère variation d'épaisseur de la couche de pyrocarbone initialement présente à la surface du substrat. De plus, le retrait de la couche de pyrocarbone n'est pas nécessairement complètement homogène sur toute la surface de la pastille. Enfin, la vitesse de perte de masse estimée par la loi cinétique n'est pas non plus forcément rigoureusement identique à la vitesse de perte de masse de l'essai expérimental (écarts liés aux régressions linéaires utilisés pour établir les paramètres de la loi d'Arrhenius). De plus les lois cinétiques ne prennent pas en compte le temps au cours duquel la vitesse de perte de masse (et la surface réactive) augmente progressivement jusqu'à atteindre le régime linéaire où la vitesse n'évolue plus. En d'autres termes, les lois cinétiques surestiment légèrement la vitesse de perte de masse dans les premiers instants de l'oxydation. Malgré toutes ces considérations, l'épaisseur consommée de pyrocarbone calculée à partir des lois cinétiques d'oxydation reste néanmoins du même ordre de grandeur que l'épaisseur mesurée expérimentalement (l'écart moyen absolu est de l'ordre de 30%). Ces lois pourront par la suite être utilisées pour calculer la consommation d'épaisseur du revêtement externe du composite. Il ne pourra toutefois s'agir que d'une première estimation et non pas d'une quantification rigoureuse compte tenu des potentielles variations morphologiques entre le dépôt de pyrocarbone réalisé sur les pastilles et le revêtement externe du composite.

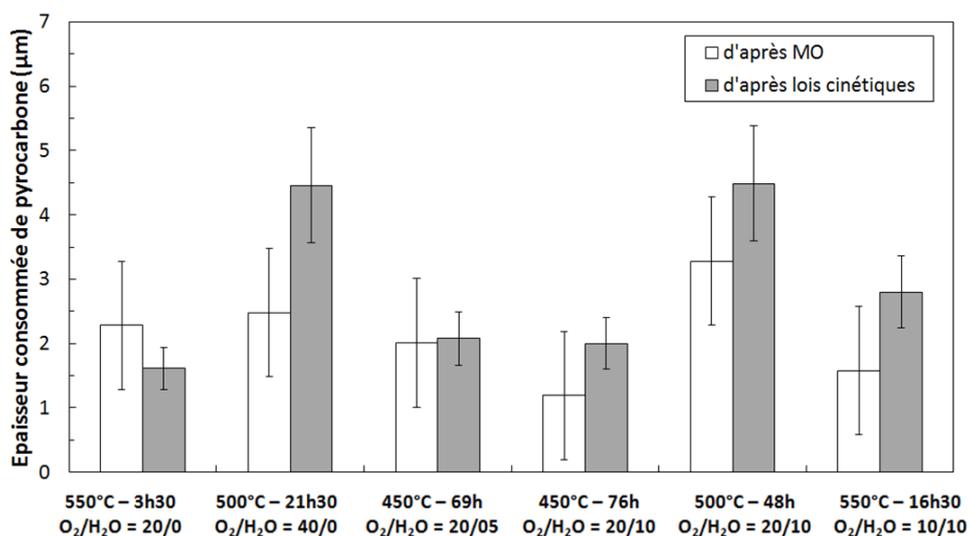


Figure 19 : Comparaison des épaisseurs moyennes de pyrocarbone consommées pour différentes conditions d'oxydation.

3. Etude sur carbone ex-résine

Le précurseur utilisé est une résine formophénolique de type résol en solution hydroalcoolique (RA101). L'élaboration des blocs de carbone ex-résine monolithique requiert une première étape de polymérisation (réalisé au LCTS) puis un cycle de carbonisation à haute température (réalisé par Herakles).

Pour le cycle de polymérisation, la résine est au préalable dégazée sous vide à 80°C puis la cuisson est poursuivie sous air ambiant avec un palier final de 2h à 160°C. Les plaques synthétisées sont exemptes de bulles et présentent une épaisseur proche de 4mm. La densité mesurée par pycnométrie hélium est de $1,27 \pm 0,02$. Le contrôle de la cuisson a été réalisé par analyse calorimétrique différentielle (DSC) au Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO) avec un appareil DSC Q100. La courbe obtenue après cuisson est présentée **Figure 20**. Afin de séparer les contributions capacitive et cinétique, l'acquisition est réalisée selon un balayage en température modulée ($\pm 0,8^\circ\text{C}$ toutes les 60 s) avec une vitesse de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ et un flux continu d'hélium.

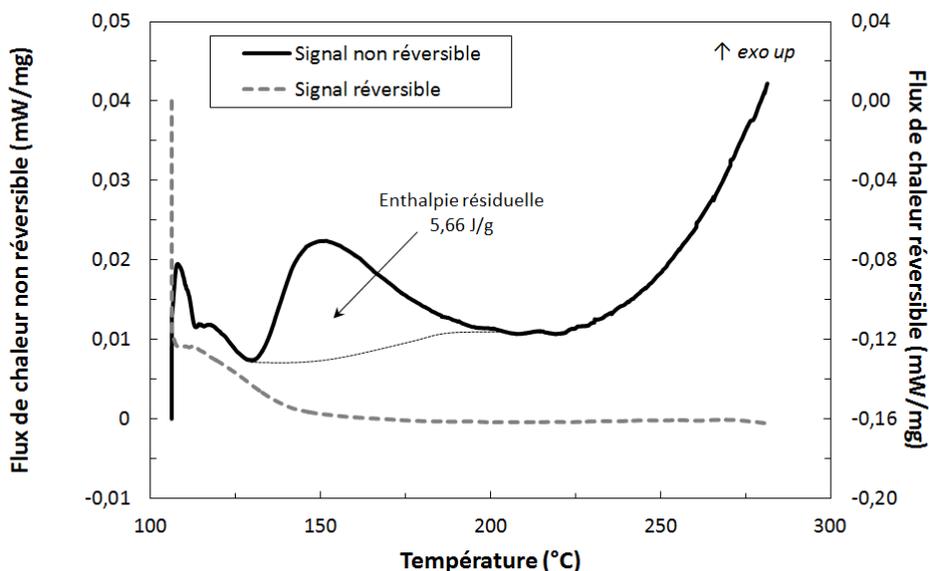


Figure 20 : Contrôle de la cuisson des échantillons de résine RA101 par DSC à température modulée.

L'enthalpie résiduelle mesurée est relativement faible avec une valeur de 5 à 6 J/g. Aucune transition vitreuse n'est détectée sur le signal réversible. Ces informations permettent d'en déduire que la réaction de polymérisation est quasi-complète et que les échantillons ne nécessitent pas de post-cuisson. L'augmentation du flux à partir de 220°C indique le début de la dégradation de la résine. Il est à noter que l'influence du taux de réticulation sur la structure du résidu carboné n'a jamais été véritablement étudiée dans la littérature.

Avant le cycle de carbonisation, les plaques sont au préalable usinées sous forme de blocs de dimensions moyennes 10 x 6 x 4 mm. La carbonisation est ensuite réalisée dans les mêmes conditions que celles fixées dans le cas du matériau composite. A l'issue du cycle, le rendement en carbone (ou taux de coke) est d'environ 60%. Les échantillons présentent une masse volumique de $1,66 \pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3}$. Cette faible valeur pour un matériau carboné s'explique par une faible organisation structurale et la présence d'une importante porosité non accessible à l'hélium. La perte volumique des échantillons au cours de la carbonisation est évaluée à 54%, la forme géométrique initiale des blocs est cependant conservée.

3.1. Caractérisations initiales

- Analyse élémentaire et composition chimique de surface

La composition chimique des blocs de résine à l'état organique (polymérisé), puis à l'état carbonisé sont reportées dans le **Tableau 8**. Ces analyses ont été menées au Service Central d'Analyses du CNRS. Les éléments C, H, N, O, S sont dosés par combustion ou pyrolyse (détection infrarouge ou à thermoconductibilité thermique). Les impuretés sont dosées par ICP AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy).

Tableau 8 : Analyse élémentaire de la résine phénolique RA101 avant et après carbonisation.

Principaux éléments	Résine phénolique polymérisée		Résine phénolique carbonisée	
	(% m.)	(% at.)	(% m.)	(% at.)
C	78,1	50,4	97,1	95,0
H	5,4	42,1	0,3	3,9
N	0,1	<0,1	0,3	0,3
O	15,2	7,4	1,0	0,7
S	<0,3	<0,1	<0,2	<0,1
<i>Impuretés (ppm)</i>				
Na		14		17
Ca		<20		<20
Fe		73		146
Zn		<5		<5

Les résultats permettent de souligner l'importance des transformations d'ordre chimique se produisant lors du cycle de carbonisation. Le pourcentage massique de carbone passe d'environ 78% à l'état organique à plus de 97% pour les échantillons finaux. Dans un sens d'évolution logiquement associé, les hétéroatomes sont progressivement éliminés. A l'issue de la carbonisation, le pourcentage massique d'oxygène n'est plus que de 1% environ. Outre ces principaux éléments, des impuretés susceptibles de catalyser les phénomènes d'oxydation (Na, Ca, Fe et Zn) sont également présentes mais dans des proportions très faibles. La présence de ces éléments est à relier directement à la composition chimique du précurseur organique. La proportion de ces impuretés n'est en effet pas modifiée par le traitement thermique imposé lors de la carbonisation. Le taux de fer est néanmoins supérieur dans le cas de la résine carbonisée.

Des analyses complémentaires de l'extrême surface ont aussi été réalisées sur les échantillons carbonisés. Les résultats obtenus par XPS sont présentés dans le **Tableau 9**. Avec une valeur légèrement supérieure à 0,14 le rapport O1s/C1s traduit une proportion de fonctions de surface relativement importante. La composition chimique évolue avec la profondeur de décapage ionique. Le pourcentage relatif d'oxygène passe de 12,1 à 4,5% après un décapage de seulement 5 nm. A l'exception du fer, les autres éléments susceptibles de catalyser l'oxydation (Na, Ca et Zn) sont également détectés par XPS. Avec un pourcentage atomique relatif proche de 1%, la proportion de ces impuretés est plus élevée que celle établie par analyse élémentaire. Toutefois, l'XPS ne constitue qu'une technique d'analyse semi-quantitative. Après un décapage de 14 nm, le sodium n'est plus détecté et les pourcentages relatifs de calcium et de zinc ne sont plus que de 0,3 et 0,1%.

Tableau 9 : Composition chimique de surface du carbone ex-résine déterminée par XPS.

Profondeur de décapage	Composition chimique (% at.)							
	C	O	N	Na	Ca	Zn	Si	S
Sans décapage	83,9	12,1	1,2	0,2	0,7	0,2	1,5	0,4
Décapage 5nm	92,6	4,5	0,3	0,1	0,3	0,1	2,0	0,1
Décapage 14nm	94,8	2,9	0,3	–	0,3	0,1	1,7	–

▪ Informations structurales : DRX

Pour caractériser les paramètres structuraux, les échantillons ont été amincis à une épaisseur de 300 μm environ. Le diffractogramme présenté à la **Figure 21** fait clairement apparaître un pic 002 très large, caractéristique des carbones faiblement organisés. En témoignent, les valeurs de la distance interplanaire et de la longueur de cohérence L_c , respectivement égales à $0,359 \pm 0,02$ nm et $1,2 \pm 0,1$ nm. L'extension latérale des domaines cohérents est légèrement plus élevée avec des valeurs de $L_{a_{10}}$ estimée à $4,4 \pm 0,3$ nm. Les unités structurales de base ne sont constituées que de 3 à 4 plans carbonés en moyenne. A titre de comparaison, sur des échantillons de résine phénolique carbonisée à 1000°C sous azote, S.S. Tzeng et al. [Tzeng 2002] avaient déterminé une distance d_{002} d'environ 0,367 nm et une longueur L_c de 1,2 nm. Dans une autre étude, Z.L. Zhang et al. [Zhang 2011] rapportent des valeurs de 0,384 et 5,3 nm pour les paramètres d_{002} et L_a . Il faut toutefois préciser que compte tenu du caractère fortement désorganisé de ce type de carbone, les valeurs des paramètres structuraux peuvent être influencées par les protocoles d'acquisition et par les paramètres d'ajustement du diffractogramme.

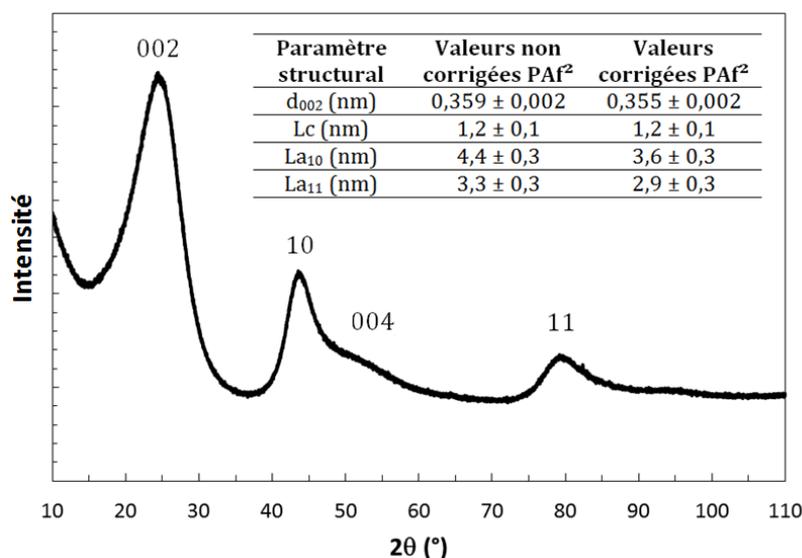


Figure 21 : Diffractogramme du carbone ex-résine aminci à 300 μm .

▪ Défauts structuraux : Spectroscopie Raman

Les défauts structuraux du carbone ex-résine ont été caractérisés dans l'épaisseur des blocs sur des coupes transverses polies. Les spectres obtenus ont permis de mettre en évidence une hétérogénéité de microstructure entre la surface et le cœur des échantillons (**Figure 22**). La largeur à mi-hauteur de la bande D passe ainsi de $165 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$ en surface à $111 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ à cœur. Cette évolution est progressive sur une couche de $100 \mu\text{m}$ d'épaisseur environ. Plus à cœur, la microstructure est homogène et la valeur de 111 cm^{-1} correspond à un minimum. Cet état d'organisation plus prononcé à cœur pourrait être induit par un effet de confinement des gaz lié à l'épaisseur des échantillons. Une telle variation de microstructure n'avait pas été mise en évidence dans le matériau composite. Le paramètre FWHM_D présentait une valeur constante de $133 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$. La présence du tissu dans le cas du composite pourrait contribuer à faciliter l'évacuation des gaz produits lors de la carbonisation de la résine et favoriserait une microstructure plus homogène (avec des caractéristiques intermédiaires). Il faut toutefois préciser que si la spectroscopie Raman n'avait pas mis en évidence de différence dans le composite, un phénomène de texturation locale de la matrice avait néanmoins pu être constaté dans certaines zones confinées entre plusieurs fibres (phénomène de « stress orientation » [Rellick 1992]).

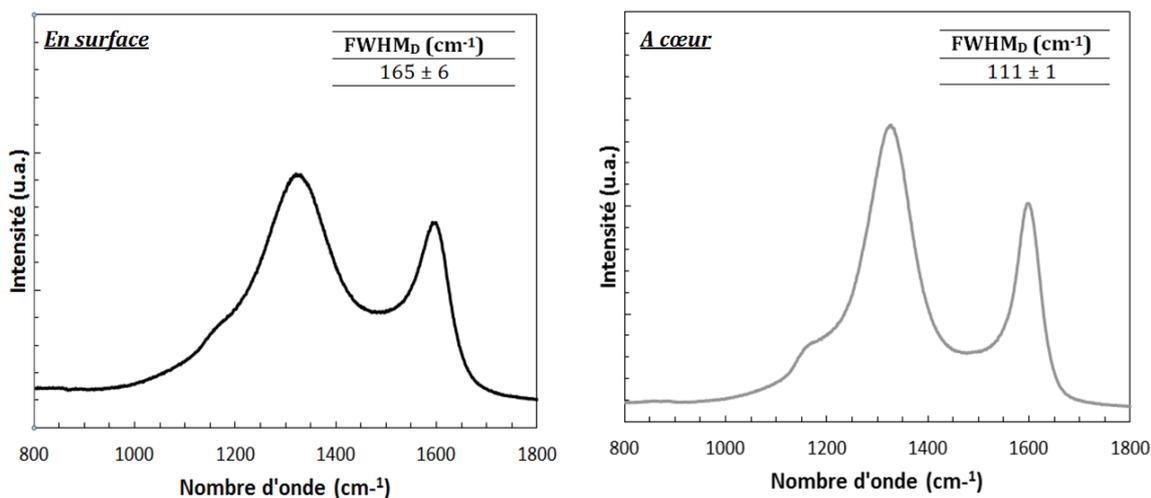


Figure 22 : Spectres Raman du C ex-résine en surface et à cœur des blocs monolithiques.

3.2. Comportement en milieu oxydant

3.2.1. Identification des lois cinétiques apparentes

La réactivité plus importante du carbone ex-résine, comparativement aux fibres et au pyrocarbone, a rendu possible l'étude des cinétiques d'oxydation dans un domaine de température légèrement inférieur, c'est-à-dire entre 300 et 500°C. L'influence de la température est évaluée pour deux conditions d'air sec ($\text{O}_2/\text{N}_2 = 20/80$ et $10/90$) et trois conditions d'air humide ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2 = 20/05/75$; $20/10/70$ et $10/10/80$). L'influence des pressions partielles PO_2 et PH_2O est étudiée respectivement dans le domaine 5-100 kPa (5-90 kPa sous air humide dans la mesure où la pression

partielle en humidité est fixée à 10 kPa) et 5-20 kPa à 400°C. Les résultats associés à ces essais sont présentés **Figure 23** et **Figure 24**.

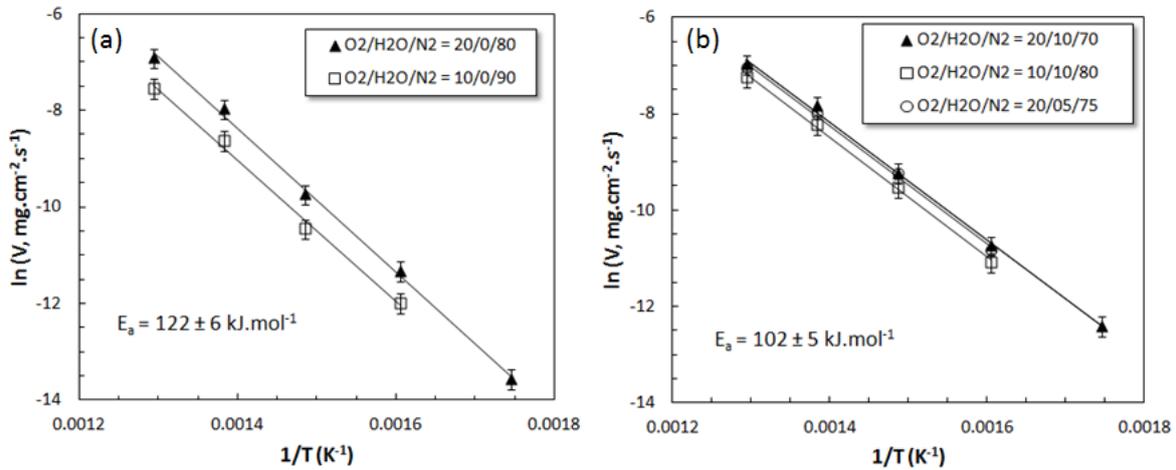


Figure 23 : Diagramme d'Arrhenius associée aux vitesses d'oxydation du carbone ex-résine (influence de la température) dans le domaine 300-500°C sous pression atmosphérique. (a) sous air sec. (b) sous air humide.

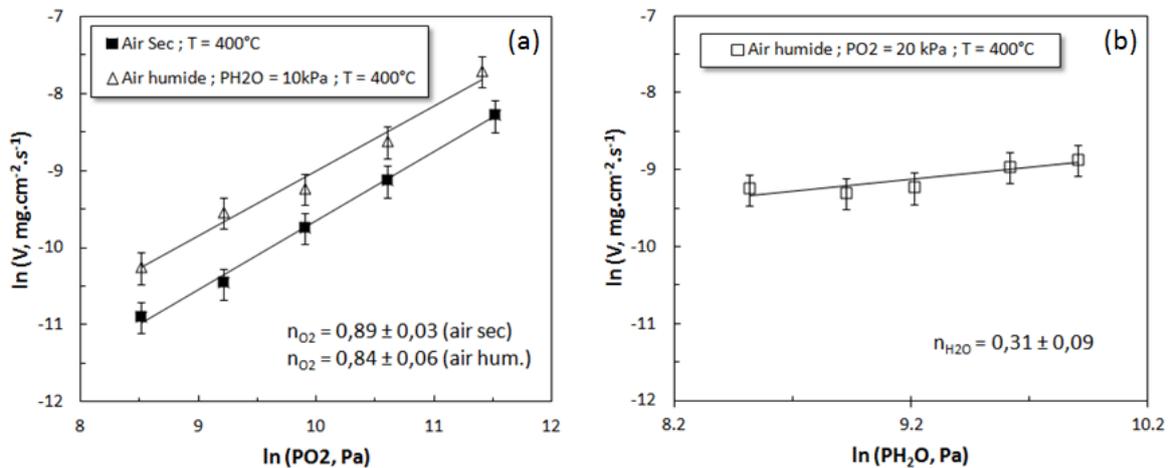


Figure 24 : Dépendance de la vitesse d'oxydation du carbone ex-résine à $T = 400^\circ\text{C}$ en fonction des pressions partielles en espèces oxydantes. (a) dépendance en fonction de PO_2 . (b) dépendance en fonction de PH_2O .

Les valeurs d'énergie d'activation apparentes identifiées sur les blocs de carbone ex-résine sont respectivement de l'ordre de 122 ± 6 et $102 \pm 5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ sous air sec et sous air humide, quelles que soient les pressions partielles en espèces oxydantes. La réactivité globale du carbone ex-résine est légèrement supérieure sous air humide lorsque la température est inférieure à 500°C . Cette tendance semble d'autant plus marquée pour les températures les plus faibles (300 et 350°C) en raison d'une dépendance plus faible de la cinétique d'oxydation en fonction de la température sous air humide (E_a plus faible). De la même façon que pour les autres constituants, il a été vérifié que cette tendance ne pouvait être attribuée à une oxydation directe par la vapeur d'eau.

Les ordres partiels apparents associés à l'oxygène sont assez élevés avec des valeurs comprises entre 0,84 et 0,89 sous air humide et sous air sec. L'ordre partiel associé à l'eau est plus faible avec une valeur de l'ordre de $0,31 \pm 0,09$.

Les lois cinétiques d'oxydation macroscopique du carbone ex-résine peuvent être exprimées de la façon suivante (**Relations (7) et (8)**) :

- Sous air sec

$$V_s = 27,7. \exp\left(-\frac{122000}{RT}\right). PO_2^{0,89} \text{ (mg.cm}^{-2}.s^{-1}) \quad (7)$$

- Sous air humide

$$V_s = 12,8. 10^{-2}. \exp\left(-\frac{102000}{RT}\right). PO_2^{0,84}. PH_2O^{0,31} \text{ (mg.cm}^{-2}.s^{-1}) \quad (8)$$

3.2.2. Analyses par TPD et mesures d'ASA

Pour compléter ces résultats de cinétiques d'oxydation macroscopique, des analyses par thermo-désorption programmée (TPD) ainsi que des mesures d'aire de sites actifs (ASA) ont été réalisées à l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M). L'objectif est de mettre en évidence un rôle éventuel de l'humidité dans la chimie de surface des échantillons et sur la densité de sites actifs. A perte de masse équivalente, la comparaison des données obtenues sur des échantillons oxydés sous air sec et air humide à une même température devrait permettre d'apporter des éléments pour expliquer l'accroissement de réactivité du carbone ex-résine en présence d'humidité. Les deux analyses (TPD et ASA) sont réalisées successivement sur les mêmes échantillons. Ces derniers sont déposés dans une nacelle en silice et sont chauffés sous vide jusqu'à 800°C avec une rampe de 10°C.min⁻¹. Les gaz désorbés au cours de la montée en température sont analysés de façon quantitative à l'aide d'un spectromètre de masse placé en sortie de four. Le spectromètre de masse est étalonné pour détecter les gaz suivants ; H₂ (m/z = 2), H₂O (m/z = 18), CO (m/z = 28), N₂ (m/z = 28), O₂ (m/z = 32) et enfin CO₂ (m/z = 44). Comme cela a pu être précisé au cours de la synthèse bibliographique, la température à laquelle les différents complexes oxygénés sont désorbés sous forme de CO et CO₂ dépend de la nature des groupements oxygénés présents en surface [Figueiredo 1999]. L'intégration des courbes de TPD (représentant la vitesse de désorption de chaque gaz en fonction de la température) permet de déterminer la quantité totale de chaque gaz désorbé. Les échantillons sont maintenus pendant 15 minutes à 800°C afin de favoriser la désorption d'un maximum de groupements oxygénés présents en surface et permettre par la suite de caractériser une surface « propre » pour les mesures d'ASA. Ce palier de dégazage est généralement réalisé à 950°C [Laine 1963, Vix-Guterl 2003]. Toutefois, dans le cadre de cette étude, des essais préliminaires ont révélé qu'une quantité non négligeable d'H₂ était désorbée au-delà de 800°C (**Figure 25**). Ce phénomène pourrait être vraisemblablement lié à une réorganisation structurale du carbone compte tenu de la température d'élaboration relativement faible des échantillons. Aussi, pour s'affranchir de l'influence de cette réorganisation structurale éventuelle sur la densité de sites actifs, une température de dégazage de 800°C a été retenue pour réaliser les mesures d'ASA avec un temps de palier de 15 min. Ce résultat est par ailleurs intéressant dans la mesure où il souligne la faible stabilité thermique des échantillons à l'issue de cycle de carbonisation.

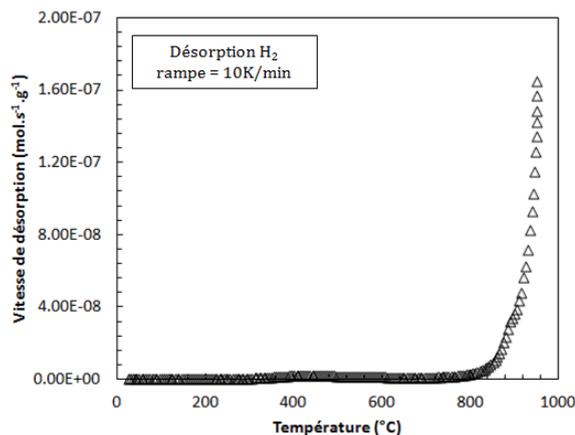


Figure 25 : Désorption de H_2 au cours d'un essai de TPD réalisé sur un échantillon de C ex-résine non oxydé.

A l'issue du palier de dégazage, la chimisorption d'oxygène est réalisée à 300°C pendant 5h sous une pression d'oxygène de 66 Pa. Les échantillons sont ensuite soumis à un cycle de chauffe de 300 à 800°C avec une vitesse de 10°C.min⁻¹ et un palier de 15 minutes à 800°C. Les courbes de TPD obtenues sur des échantillons de carbone ex-résine avant et après oxydation sous air sec et air humide (Air/H₂O = 90/10) sont présentées à la **Figure 26**. La quantité totale des principaux gaz désorbés ainsi que les valeurs d'ASA déterminées sont reportés dans le **Tableau 10**.

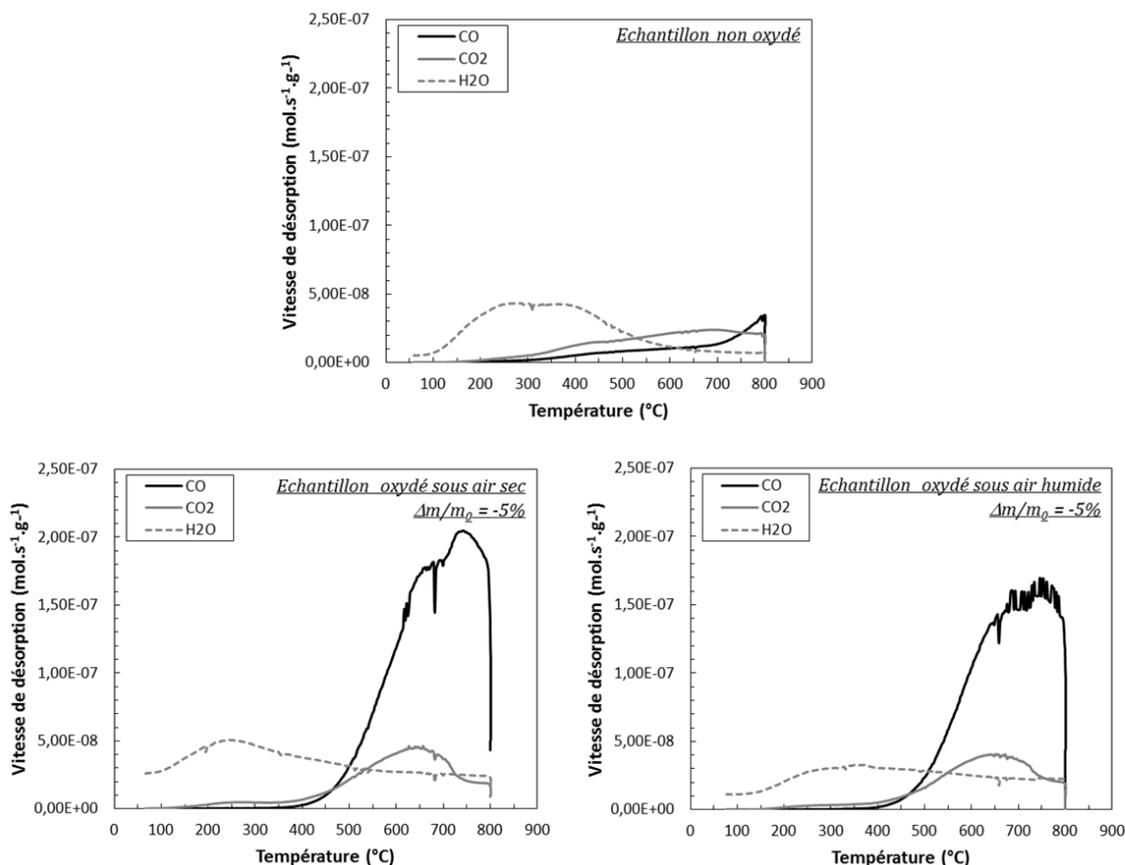


Figure 26 : Profil des principaux gaz désorbés lors d'un cycle de TPD pour des échantillons de carbone ex-résine non oxydés et oxydés sous air sec et air humide à $T = 400^\circ\text{C}$ ($\Delta m/m_0 = -5\%$).

Tableau 10 : Quantification des gaz désorbés lors des cycles de TPD et valeurs de surface active (ASA) mesurée avant et après oxydation à 400°C.

Echantillon	Quantité de gaz désorbés ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)						ASA ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
	CO	CO ₂	H ₂ O	H ₂	O ₂	N ₂	
<i>C ex-résine non oxydé</i>	89	123	210	14	10	81	1,56
<i>C ex-résine oxydé sous air sec T = 400°C - ($\Delta m/m_0 = -5\%$)</i>	592	156	317	40	11	55	5,74
<i>C ex-résine oxydé sous air humide T = 400°C - ($\Delta m/m_0 = -5\%$)</i>	485	141	227	30	8	53	5,71

Les gaz majoritairement désorbés au cours du chauffage des échantillons sont le CO, le CO₂ et H₂O. Les courbes correspondant à l'échantillon non oxydé montrent que la vapeur d'eau est le principal gaz désorbé entre 100 et 500°C. Le CO et le CO₂ sont progressivement désorbés au-dessus de 300 à 400°C. Les quantités de gaz désorbés sont assez faibles mais ne sont toutefois pas négligeables et traduisent la présence de groupements oxygénés en surface, en accord avec les résultats obtenus par XPS. De l'azote est également détecté au cours du cycle de TPD. Il pourrait s'agir d'atomes d'azote piégés dans la porosité du matériau. La surface active mesurée avant oxydation est de 1,56 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.

Après oxydation et pour une perte de masse de 5%, les profils de CO et CO₂ désorbés sont largement modifiés. La chimie de surface des échantillons est beaucoup plus riche en oxygène. Les quantités de gaz désorbés sont ainsi plus importantes, particulièrement concernant la proportion de CO qui est multipliée par un facteur 5 à 6 environ. La quantité totale de CO₂ désorbé n'est pas grandement modifiée après oxydation. Le profil de désorption de l'eau est assez peu différent de celui constaté sur l'échantillon non oxydé excepté que la désorption se poursuit légèrement au-delà de 500°C. Les profils de désorption des échantillons oxydés sous air sec et sous air humide sont tout à fait similaires. La présence d'humidité ne modifierait donc pas la nature des groupements oxygénés présents à la surface des échantillons. Par ailleurs, il est intéressant de constater que dans les deux cas, la désorption de CO et CO₂ ne devient significative qu'à partir de 400°C. Or cette température correspond justement à celle utilisée pour réaliser les cycles d'oxydation. Cette observation rejoindrait alors les résultats obtenus par J.C. Rietsch et al. [Rietsch 2009] qui constatait que la nature des groupements oxygénés présents à la surface de disques de freins en C/C était directement influencée par la température atteinte lors de différents cycles de freinage. Des températures élevées (correspondant à une séquence de freinage de haute énergie) empêchent la formation de fonctions chimiques de faible stabilité thermique.

Concernant les valeurs d'ASA mesurées sur les échantillons oxydés, celles-ci sont augmentées (d'un facteur 3,7) par rapport aux blocs de carbone ex-résine non oxydés. Ce résultat indique une densité de défauts de surface plus importante. La valeur obtenue est de l'ordre de 5,7 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, aussi bien sous air sec que sous air humide. En conclusion, la présence d'humidité dans la phase oxydante ne modifierait ni la nature des groupements oxygénés de surface ni la densité de sites actifs. Ainsi, l'augmentation de la cinétique d'oxydation des échantillons sous air humide serait davantage liée à une augmentation de la réactivité intrinsèque du matériau (c'est-à-dire la réactivité par site actif),

pouvant alors expliquer la diminution d'énergie d'activation apparente constatée lors de l'identification des paramètres cinétiques. C. Vix-Guterl et al. [Vix-Guterl 2003] rapportent également que la réactivité intrinsèque des carbones dépend de l'environnement oxydant. A l'issue des analyses réalisées ici, il ne demeure toutefois pas possible de préciser le rôle exact de l'humidité dans le mécanisme d'oxydation.

3.2.3. Essais d'oxydation à basse température

Les résultats des essais d'oxydation ont révélé une réactivité déjà importante des blocs de carbone ex-résine à 300°C. Aussi, il est apparu pertinent, vis-à-vis des conditions de fonctionnement visées par le projet COMPTINN, de mettre en évidence expérimentalement une éventuelle dégradation chimique des échantillons pour des températures de vieillissement encore plus faibles. Pour y parvenir, la stratégie mise en place a consisté à réaliser des cycles d'oxydation sous oxygène pure ($PO_2 = 100$ kPa) sur des échantillons de carbone ex-résine broyés afin de maximiser la surface réactive.

Les échantillons sont broyés dans des jarres en acier pendant 40 minutes à 25 Hz. Il a été vérifié par DRX que la structure du carbone n'était pas modifiée à l'issue de cette étape broyage. La poudre recueillie a été traitée à l'acide chlorhydrique afin d'éliminer les traces de Fer, liées aux jarres utilisées, qui auraient pu catalyser l'oxydation. La taille des grains a été caractérisée par granulométrie laser. Les paramètres obtenus sont reportés dans le **Tableau 11**.

Tableau 11 : Paramètres granulométriques de la poudre de carbone ex-résine phénolique.

Paramètre granulométrique	Valeur identifiée (μm)
D_{10}	2,3
D_{50}	11,2
D_{90}	18,0

La démarche a ensuite consisté à réaliser un premier essai d'oxydation en mode dynamique avec une rampe de température de $0,5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ afin de relever la température (par excès) à partir de laquelle une perte de masse pouvait être constatée (**Figure 27a**). La première perte de masse entre 100 et 150°C correspond à de la perte d'humidité (la reprise en humidité des échantillons de carbone ex-résine est en effet relativement importante). La masse de l'échantillon augmente ensuite légèrement entre 170 et 310°C environ. Cette étape correspond à la fixation de fonctions oxygénées en surface de l'échantillon. La perte de masse de l'échantillon liée aux phénomènes d'oxydation ne débute qu'à partir de 315°C environ. Ainsi, il apparaît très clairement que cette méthode n'est pas adaptée puisque les essais réalisés en mode isotherme pour identifier les lois cinétiques avaient mis en évidence une oxydation des blocs monolithiques, de surcroît non broyés, dès 300°C. Ce résultat n'est toutefois pas surprenant puisque les phénomènes d'oxydation du carbone reposent sur une problématique de cinétique hétérogène. Le fait d'appliquer une rampe de température lors de l'essai d'oxydation, aussi faible soit elle, provoque un « retard » du début de perte de masse de l'échantillon.

La suite de la démarche a alors consisté à travailler en mode isotherme à partir de 290°C et d'abaisser la température par pas de 20°C jusqu'à atteindre une température à partir de laquelle aucune perte de masse n'était constatée après 100h de vieillissement (**Figure 27b**). Les résultats obtenus permettent alors de mettre en évidence la dégradation chimique du carbone ex-résine pour une température aussi faible que 250°C. Concernant l'essai réalisé à 230°C, aucune perte de masse n'est constatée après 100h de vieillissement. Ainsi, s'il est généralement admis que le carbone n'est pas ou peu sensible à l'oxydation à basse température, il n'en demeure pas moins soumis aux lois de la cinétique chimique. Il est à noter par ailleurs que la valeur d'énergie d'activation apparente déterminée à partir de ces essais est de l'ordre de $126 \pm 4 \text{ kJ.mol}^{-1}$, en accord avec la valeur établie sous air sec entre 300 et 500°C sur les blocs non broyés ($122 \pm 6 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

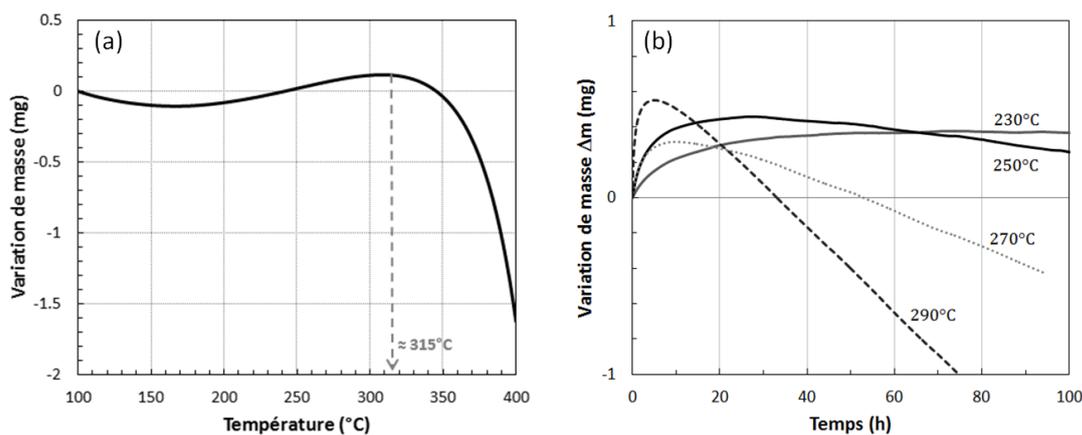


Figure 27 : Identification de la température seuil d'oxydation du carbone ex-résine. Essais réalisés sous oxygène pure sur des échantillons broyés. (a) essai dynamique (rampe de 0,5°C/min). (b) essais isothermes.

3.3. Evolutions morphologiques de surface

A l'état initial, la morphologie des échantillons monolithique de carbone ex-résine présente un aspect fortement rugueux (lié principalement aux étapes d'usinage des échantillons pour réaliser les essais d'oxydation en ATG) comme le montre les clichés MEB de la **Figure 28**.

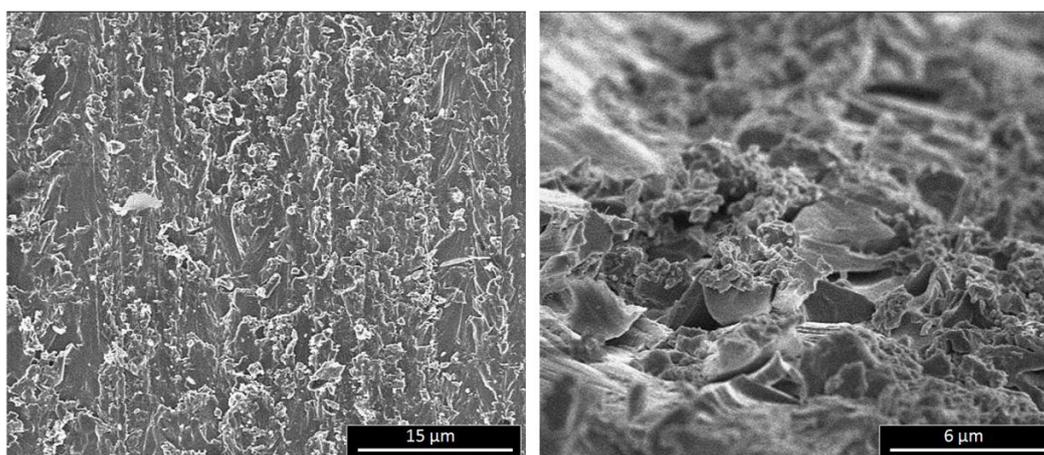


Figure 28 : Morphologie de surface des blocs de C ex-résine avant oxydation.

Les observations réalisées après vieillissement en milieu oxydant ont révélé un lissage très prononcé de la surface qui peut être relié à une oxydation complètement homogène de la surface des blocs en accord avec un état d'organisation structurale faible et, par voie de conséquence, une densité importante de sites actifs. Les surfaces oxydées ne font pas apparaître de cratères, typiques d'une oxydation catalysée. En revanche, les clichés mettent en évidence le développement progressif d'un important réseau de fissuration, aussi bien sous air sec que sous air humide (**Figure 29**). Ces fissures suggèrent un phénomène de relaxation de contraintes internes. Ces dernières pourraient être potentiellement liées aux variations microstructurales, mises en évidence par spectroscopie Raman, entre le cœur et la périphérie des blocs (qui pourraient alors aboutir à des coefficients de dilatation thermique légèrement différents) et/ou à un retrait différentiel au cours de la pyrolyse. R. Brezny et al. [**Brezny 1991**] observaient également un phénomène de fissuration sur des mousses de carbones vitreux après oxydation sous air à 500°C. Ces auteurs attribuaient alors la création de ces fissures à la présence de contraintes internes de tension dans le matériau.

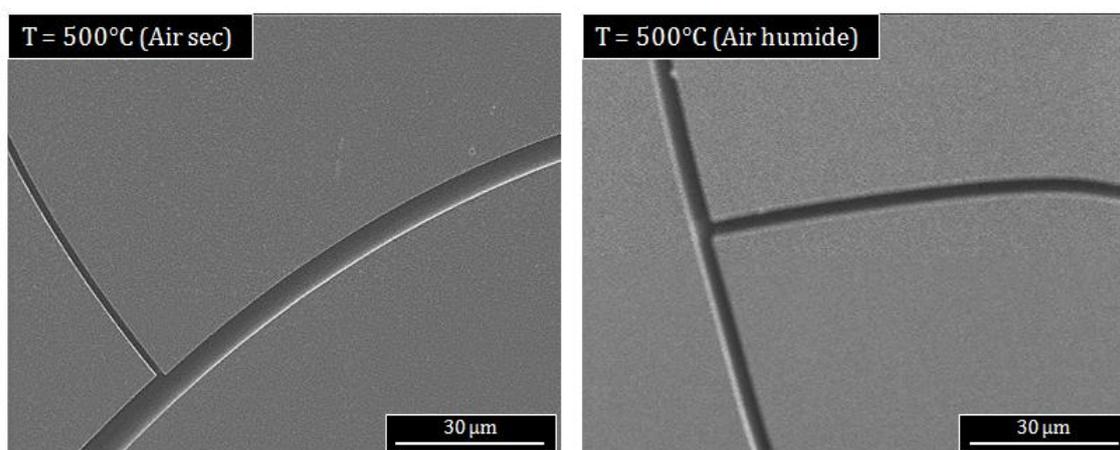


Figure 29 : Morphologie de surface des blocs de carbone ex-résine bruts après oxydation à 500°C pendant $\approx 3h$ ($\Delta m/m_0 \approx -7\%$) ; sous air sec ($P_{O_2} = 20 \text{ kPa}$) et sous air humide ($P_{O_2} = 20 \text{ kPa}$; $P_{H_2O} = 10 \text{ kPa}$)

Pour compléter ces observations, des essais sous argon ont été réalisés à 400 et 500°C sur une durée équivalente à celle utilisée lors des essais d'oxydation. Les observations n'ont alors révélé aucune modification significative de la morphologie de surface par rapport aux échantillons non oxydés (**Figure 30**). Le phénomène de fissuration serait ainsi véritablement activé par l'oxydation localisée à partir d'un défaut qui permettrait une relaxation des contraintes internes emmagasinées lors du cycle de carbonisation.

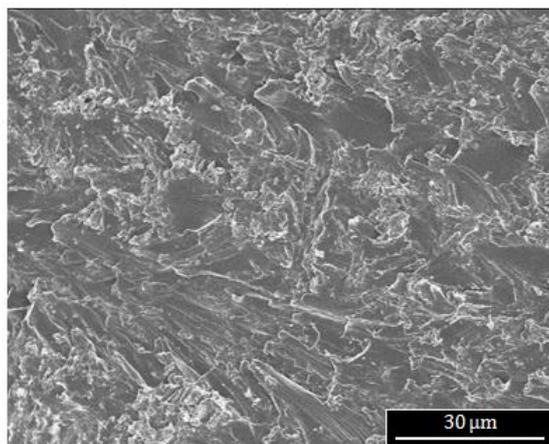


Figure 30 : Morphologie de surface du carbone ex-résine après 3h d'exposition à 500°C sous Argon.

4. Bilan sur la réactivité des constituants

Les données recueillies sur l'oxydation macroscopique des fibres, du pyrocarbone et du carbone ex-résine permettent d'apprécier l'influence de la composition chimique et de l'ordre structural des échantillons sur leur comportement en milieu oxydant. Les résultats mettent en évidence d'importantes différences de réactivité. A titre d'illustration, la **Figure 31** présente l'évolution de la perte de masse des échantillons rapportée à leur surface géométrique au cours d'un vieillissement sous air sec à 500°C. Dans de telles conditions, le carbone ex-résine est très réactif vis-à-vis de l'oxygène alors qu'à l'inverse la dégradation chimique des fibres est très lente. La différence de vitesse d'oxydation entre ces deux constituants est proche de 4 ordres de grandeurs. Le dépôt de pyrocarbone présente quant à lui une réactivité intermédiaire.

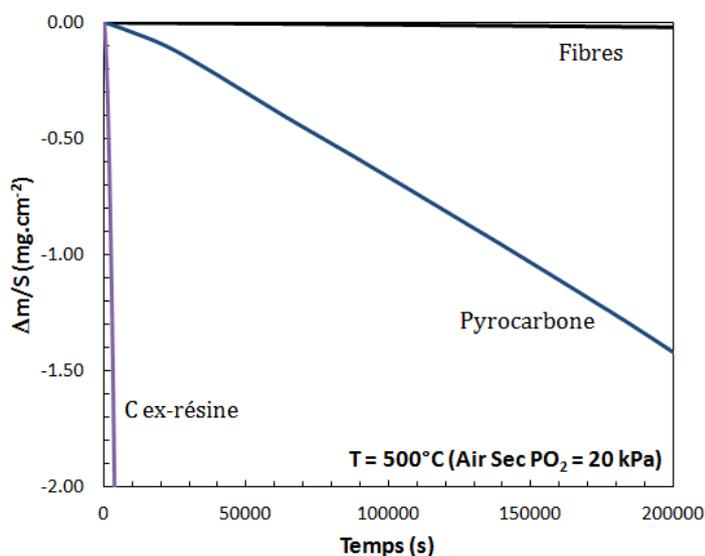


Figure 31 : Comportement des différents constituants du SepCarb A01 au cours d'un vieillissement sous air sec à $T = 500^{\circ}\text{C}$.

Toutefois, pour une interprétation pertinente de ces résultats, il ne faut pas perdre de vue que les surfaces réactives sont ici assimilées aux surfaces géométriques. Or, le rapport entre la surface géométrique et la surface totale accessible aux gaz (influence de la texture poreuse des échantillons) n'est certainement pas identique entre les différents types de carbone considérés et n'évoluera pas non plus dans les mêmes proportions au cours de l'oxydation. Ainsi, les rapports de réactivité auraient été différents si les vitesses d'oxydation des matériaux avaient été exprimées en fonction de leur surface spécifique. Par ailleurs, il est important de préciser que les rapports de réactivité établis sur les constituants pris séparément ne sont pas rigoureusement extrapolables aux constituants assemblés, bien qu'il ait été montré que leur organisation structurale était similaire. En effet, exception faite des fibres, la morphologie de surface des blocs de carbone ex-résine ou du dépôt de pyrocarbone ne sera pas forcément identique à leur homologue matricielle au sein du composite. Pour autant, ce travail ne vise pas à prédire le comportement thermochimique du composite par la simple somme du comportement de ses constituants. Il aurait été nécessaire pour cela de déterminer, non sans difficulté, la surface réellement accessible au gaz de chacune des phases carbonées constitutives du composite et de quantifier leur évolution au cours de l'oxydation. De plus, l'organisation de la matrice de pyrocarbone (et donc sa réactivité) n'est pas identique dans tout le composite. Ainsi, l'objectif ici se limite à identifier, du point de vue des constituants, le(s) point(s) faible(s) de tenue à l'oxydation du matériau d'étude et les résultats obtenus montrent clairement qu'il s'agit du carbone ex-résine phénolique.

En premier lieu, les écarts de réactivité des différents constituants peuvent être corrélés à leur état d'organisation structurale respectif (**Tableau 12**). La réactivité du carbone décroît lorsque la distance interplanaire d_{002} diminue et que les longueurs de cohérence L_c et L_a augmentent. La densité de défauts structuraux et le désordre déterminés par spectroscopie Raman sont également des paramètres importants à considérer. L'étendue des plans graphitiques et la présence d'imperfections dans le réseau hexagonal (lacunes, imperfections dans l'alignement des plans, présence d'hétéroatomes...) influencent directement la densité de sites actifs vis-à-vis de l'oxydation en permettant aux atomes d'oxygène de se chimisorber à la surface du carbone. L'accessibilité des espèces oxydantes jusqu'aux sites actifs sera influencée par la texture poreuse des échantillons.

Tableau 12 : Paramètres déterminés par DRX et spectroscopie Raman permettant d'évaluer l'organisation structurale des différents carbones étudiés (valeurs de DRX non corrigées PAf^2).

Constituant	Paramètres DRX			Paramètre Raman	Réactivité en milieu oxydant
	d_{002} (nm)	L_c (nm)	L_a (nm)	$FWHM_D$ (cm^{-1})	
Fibres	$0,347 \pm 0,001$	$2,1 \pm 0,1$	$5,3 \pm 0,3$	85 ± 1	↓
PyC	$0,349^{(1)}$	$2,5 - 3,5^{(1)}$	$3,7 - 5,3^{(1)}$	140 ± 2	
C ex-résine	$0,359 \pm 0,002$	$1,2 \pm 0,1$	$4,4 \pm 0,3$	$165 \pm 6^{(2)}$ $111 \pm 1^{(3)}$	

⁽¹⁾Données issues de la littérature [Vallerot 2004]

⁽²⁾Paramètres déterminés à la surface des blocs de C ex-résine

⁽³⁾Paramètres déterminés à cœur des blocs de C ex-résine

La réactivité radicalement supérieure du carbone ex-résine comparativement aux autres constituants pourrait également s'expliquer par la présence d'impuretés catalytiques tels que le sodium, le calcium, le fer ou encore le zinc. Ces impuretés, si elles sont présentes en proportion suffisante, peuvent avoir un rôle non négligeable dans l'accroissement de la réactivité des carbones. Toutefois les teneurs déterminées par analyse élémentaire sont ici relativement faibles, leur influence serait par conséquent limitée. Les analyses réalisées par XPS permettent par ailleurs de comparer les rapports O1s/C1s à la surface des différents carbones considérés (**Figure 32**).

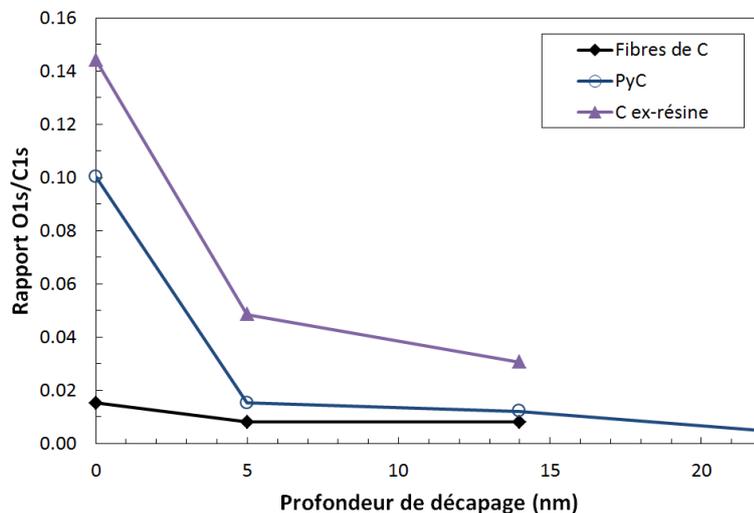


Figure 32 : Evolution du rapport O1s/C1s en fonction de la profondeur de décapage pour les différents constituants.

Le carbone ex-résine présente des valeurs du rapport O1s/C1s significativement plus élevées que le pyrocarbone et les fibres, y compris après décapage ionique. Ce résultat s'explique par une plus forte proportion de groupements oxygénés présents en surface, en lien avec une accessibilité supérieure de l'oxygène et un ordre structural plus faible. Avant décapage ionique, le rapport O1s/C1s du pyrocarbone est plus élevé que celui des fibres. En revanche, après un décapage ionique de 5 nm, les valeurs tendent à se rapprocher fortement.

La nature du carbone joue également un rôle important dans les mécanismes réactionnels (**Figure 33**). Une plus faible organisation du carbone conduit à des valeurs d'énergie d'activation apparente plus faibles qui traduisent alors une moindre influence de la température sur les vitesses d'oxydation mais aussi une plus faible énergie à fournir pour provoquer le départ d'un atome de carbone de surface. En analysant à une double échelle (micro – macro) le comportement thermochimique de carbones fortement organisés tels que le HOPG et le pyrographite, A. Delehouze [**Delehouze 2012**] constate que celui-ci met en jeu différents mécanismes élémentaires comme le processus d'oxydation linéique ou encore l'initiation de l'oxydation à partir de défauts. La prédominance du mécanisme d'oxydation linéique décroît au profit des autres mécanismes lorsque l'ordre structural du carbone diminue. La considération de tous ces processus implique une description cinétique sous la forme d'une composition linéaire des cinétiques élémentaires. Toutefois, l'auteur rapporte que l'utilisation d'une seule loi d'Arrhenius suffit à décrire le comportement macroscopique de ces carbones. La prise en compte des différents mécanismes n'est

alors que qualitative et permet notamment d'expliquer la décroissance de l'énergie d'activation apparente en fonction de l'organisation structurale. Cette étude ne concerne toutefois que des carbones fortement organisés. Dans le cas des carbones plus désorganisés, d'autres considérations peuvent intervenir comme par exemple la microporosité et la présence d'impuretés. En régime réactif sous air sec, l'énergie d'activation apparente varie généralement entre 80 et 200 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ en fonction de la nature du carbone [Smith 1978].

Concernant la diminution d'énergie d'activation apparente constatée sous air humide, les résultats obtenus sur carbone ex-résine ont permis de mettre en évidence que la réactivité intrinsèque du carbone était différente selon la nature de la phase oxydante, impliquant une modification du mécanisme réactionnel et/ou une concurrence d'autres mécanismes. Ces différences expliqueraient alors la plus faible valeur d'énergie d'activation apparente. Il a par ailleurs été vérifié que les différences de vitesse d'oxydation sous air humide (par rapport aux essais sous air sec) ne pouvaient être attribuées à une oxydation directe du carbone par la vapeur d'eau.

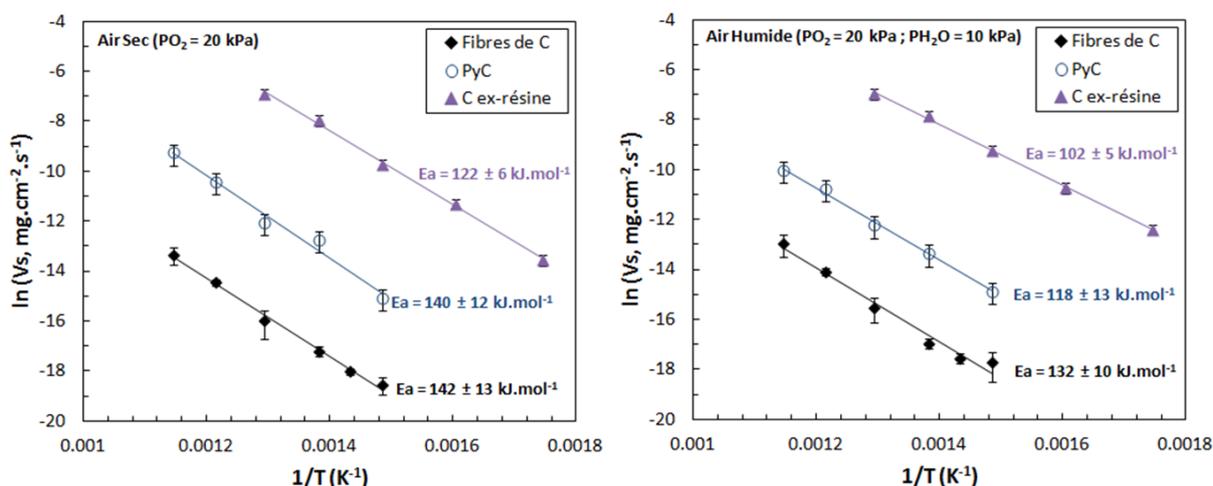


Figure 33 : Diagrammes d'Arrhenius associés à l'étude des cinétiques apparentes d'oxydation sous air sec et sous air humide des constituants élémentaires.

L'énergie d'activation apparente n'est pas le seul paramètre cinétique à être affectée par la nature du carbone. Il semblerait ainsi qu'une organisation plus faible conduise à des ordres réactionnels légèrement plus élevés et donc à une dépendance en fonction des pressions partielles en espèces oxydantes plus forte (Figure 34). Il faut néanmoins préciser que pour limiter la durée des essais expérimentaux les ordres réactionnels n'ont pas été déterminés à la même température (400°C pour le carbone ex-résine, 500°C pour le pyrocarbone et 550°C pour les fibres). Toutefois, il semble que la température ne modifie pas de façon significative ces paramètres cinétiques, du moins concernant O_2 sous air sec [Delehouze 2012]. L'ordre partiel associé à l'oxygène sous air sec est généralement compris entre 0,5 et 1 [Smith 1978]. Ces valeurs traduiraient un phénomène d'adsorption dissociatif, puisque pour un ordre réactionnel nul, l'oxydation est contrôlée par la désorption alors que pour un ordre unité, elle est contrôlée soit par l'adsorption, soit par la diffusion, soit encore par la réaction de surface avec un faible taux de recouvrement d'oxygène [Duvivier

1997]. Les ordres partiels associés à l'oxygène sous air sec sont ici compris entre 0,7 et 0,9 selon le type de carbone considéré et ces valeurs sont conservées sous air humide aux incertitudes près.

Les ordres partiels associés à l'humidité sont plus faibles avec des valeurs de $0,23 \pm 0,03$ et $0,31 \pm 0,09$ respectivement pour les fibres et le carbone ex-résine. Le pyrocarbone présente quant à lui un ordre négatif (proche de 0). Dans ce dernier cas, il semblerait donc que l'augmentation de la pression partielle en humidité conduise à un léger effet inhibiteur de la cinétique d'oxydation. Toutefois, il n'est pas exclu que l'ordre partiel associé à H_2O puisse varier en fonction de la température. En effet, à $500^\circ C$ la vitesse d'oxydation du dépôt de pyrocarbone est plus faible sous air humide que sous air sec (lorsque la pression partielle en oxygène est maintenue constante) alors qu'à l'inverse, la cinétique est plus rapide sous air humide à $550^\circ C$ pour les fibres et à $400^\circ C$ pour le carbone ex-résine. Le mécanisme d'oxydation sous air humide est semble-t-il plus complexe à décrire. Aussi, l'interprétation de tous ces résultats doit être prise avec précaution. De façon plus générale, les résultats permettent néanmoins d'en déduire que dans les conditions expérimentales fixées, O_2 reste l'espèce oxydante majoritaire sous air humide, quel que soit le type de carbone considéré.

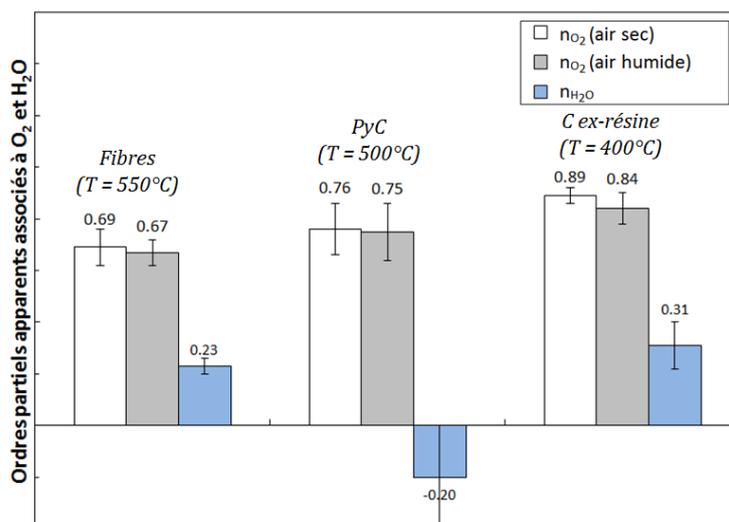


Figure 34 : Ordres réactionnels apparents déterminés sur les différents constituants carbonés.

5. Influence des traitements thermiques sur le carbone ex-résine

Pour compléter cette étude, des traitements thermiques à haute température (HTT) ont été réalisés sur les blocs de carbone ex-résine. Dans la mesure où le bilan sur la réactivité des constituants a permis de mettre en évidence que l'organisation structurale jouait un rôle fondamental en influençant la densité de sites actifs, il semblait intéressant de chercher à déterminer dans quelles proportions la tenue à l'oxydation du constituant le plus sensible pouvait être améliorée. De par sa structure désorganisée, directement héritée de l'enchevêtrement des chaînes

polymères du précurseur, la taille des unités structurales polyaromatiques de ce type de carbone ne pourra que faiblement évoluer sous l'effet des traitements thermiques (cf. § 2.2.1 de la synthèse bibliographique). Néanmoins, dans des travaux portant sur l'oxydation de composites C/C constitués d'une matrice ex-phénolique, S.R. Dhakate et al. [Dhakate 2000] rapportent que des traitements thermiques réalisés jusqu'à 2600°C permettent d'augmenter la température d'initiation de l'oxydation de plus de 200°C. Leur approche est basée sur une température de perte de masse enregistrée lors d'un essai par ATG en mode dynamique avec une rampe de 10°C.min⁻¹. Ainsi, les perspectives offertes par ces travaux se révèlent particulièrement encourageantes.

Les traitements thermiques ont été réalisés sous vide à 1200, 1600 et 2000°C avec une rampe de 2°C.min⁻¹ au-delà de 1000°C et un temps de palier de 2h. Le suivi de la densité à l'hélium des échantillons révèle que celle-ci diminue légèrement après traitement thermique (**Figure 35**). Ce phénomène est caractéristique des carbones non graphitables et a déjà été rapporté dans différentes études [Ko 2001, Zhang 2011]. Il est à relier aux réarrangements structuraux et au développement de la microporosité avec la fermeture éventuelle de pores initialement ouverts.

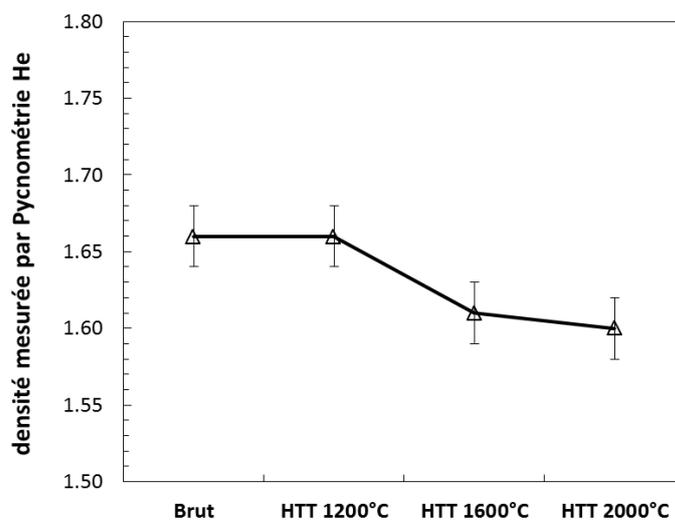


Figure 35 : Evolution de la densité à l'Hélium déterminée sur les blocs de carbone ex-résine après traitement thermique.

5.1. Evolution de la composition chimique de surface

Les analyses menées par XPS ont permis de mettre en évidence l'influence de la température de traitement thermique sur la proportion de groupements oxygénés présents à la surface des échantillons (**Figure 36**). Le rapport O1s/C1s est divisé par un facteur trois environ après un traitement à 2000°C. La composition chimique de surface des échantillons (avant décapage ionique) est présentée **Tableau 13**.

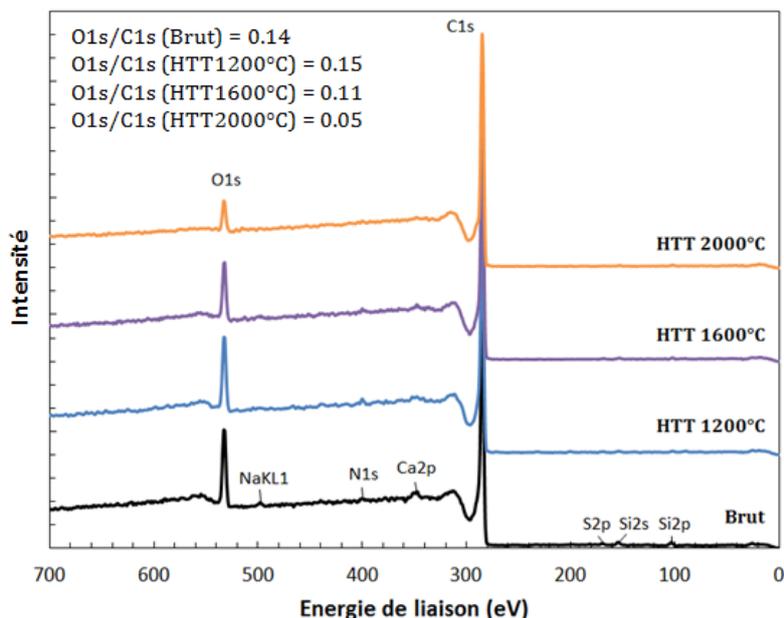


Figure 36 : Evolution des spectres XPS en fonction de la température de traitement thermique subi par les échantillons de carbone ex-résine.

Tableau 13 : Composition chimique de surface avant décapage ionique des échantillons bruts et traités thermiquement.

Echantillon	Composition chimique (% at.)							
	C	O	N	Na	Ca	Zn	Si	S
Brut	83,9	12,1	1,2	0,2	0,7	0,2	1,6	0,4
HTT 1200°C	84,3	12,4	1,5	0,2	0,6	0,3	0,6	0,1
HTT 1600°C	87,7	10,1	1,0	–	0,3	0,2	0,6	0,1
HTT 2000°C	95,2	4,6	–	–	–	–	0,3	–

La composition chimique de surface évolue peu entre l'échantillon brut et traité à 1200°C, les mêmes éléments sont présents dans des proportions similaires. Le pourcentage relatif de carbone augmente pour l'échantillon traité à 1600°C et le sodium n'est plus détecté. La proportion de calcium est quant à elle divisée par deux environ. La surface de l'échantillon traité à 2000°C n'est plus constituée que de carbone et d'oxygène et de quelques traces de silicium. Pour un tel traitement, toutes les impuretés pouvant potentiellement catalyser l'oxydation sont éliminées. La composition chimique après 14 nm de décapage ionique est reportée au **Tableau 14**. L'élimination progressive des hétéroéléments avec la température de traitement thermique est à relier aux phénomènes de carbonisation secondaire.

Tableau 14 : Composition chimique déterminée par XPS après 14 nm de décapage ionique sur des échantillons bruts et traités thermiquement.

Echantillon	Composition chimique (% at.)					
	C	O	N	Ca	Zn	Si
Brut	94,8	2,9	0,3	0,3	0,1	1,7
HTT 1200°C	98,5	0,6	0,3	0,4	–	0,2
HTT 1600°C	99,1	0,5	–	0,3	–	0,2
HTT 2000°C	99,7	0,3	–	–	–	–

5.2. Evolutions structurales

- Paramètres structuraux : DRX

Les diffractogrammes obtenus sur des échantillons amincis à $300 \pm 30 \mu\text{m}$ sont présentés à la **Figure 37**. L'intensité augmente graduellement avec la température de traitement thermique. Les pics associés à la réflexion des plans 002 sont légèrement décalés vers les plus grands angles et la largeur à mi-hauteur diminue de façon significative. Les évolutions des paramètres structuraux sont rassemblées dans le **Tableau 15**.

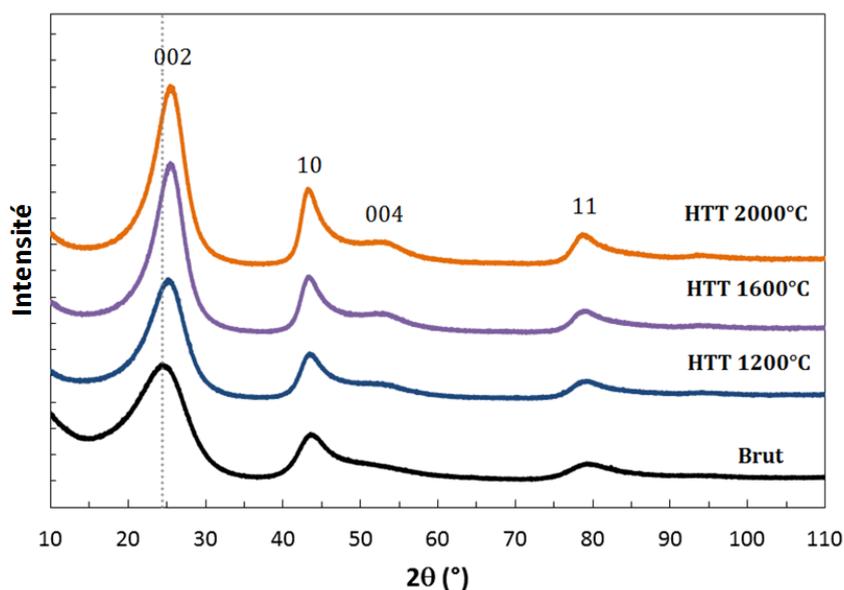


Figure 37 : Evolution des diffractogrammes sur échantillons bruts et traités thermiquement.

Tableau 15 : Influence des traitements thermiques sur les paramètres structuraux (les valeurs indiquées entre parenthèses correspondent aux valeurs corrigées PAf^2).

Paramètre structural	C ex-résine brut	C ex-résine HTT 1200°C	C ex-résine HTT 1600°C	C ex-résine HTT 2000°C
d_{002} (nm)	$0,359 \pm 0,002$ ($0,355 \pm 0,002$)	$0,353 \pm 0,002$ ($0,349 \pm 0,002$)	$0,349 \pm 0,002$ ($0,346 \pm 0,002$)	$0,348 \pm 0,002$ ($0,346 \pm 0,002$)
L_c (nm)	$1,2 \pm 0,1$ ($1,2 \pm 0,1$)	$1,6 \pm 0,1$ ($1,6 \pm 0,1$)	$1,9 \pm 0,1$ ($2,0 \pm 0,1$)	$2,0 \pm 0,1$ ($1,9 \pm 0,1$)
La_{10} (nm)	$4,4 \pm 0,3$ ($3,6 \pm 0,3$)	$5,2 \pm 0,3$ ($4,2 \pm 0,3$)	$5,4 \pm 0,3$ ($4,9 \pm 0,3$)	$6,0 \pm 0,3$ ($5,5 \pm 0,3$)
La_{11} (nm)	$3,3 \pm 0,3$ ($2,9 \pm 0,3$)	$3,9 \pm 0,3$ ($3,4 \pm 0,3$)	$4,5 \pm 0,3$ ($3,7 \pm 0,3$)	$5,1 \pm 0,3$ ($4,2 \pm 0,3$)

L'influence des traitements thermiques se traduit directement par une évolution des paramètres structuraux. La distance entre deux plans de graphène successifs diminue de 0,359 nm à 0,348 nm pour l'échantillon traité à 2000°C. Les longueurs de cohérence apparentes augmentent, passant de 1,2 à 2,0 nm pour L_c et de 4,1 à 6,0 pour La_{10} . Les évolutions constatées sont du même ordre de grandeur que celles rapportées dans différentes études portant sur des carbones ex-résine phénolique traités à différentes températures [Ko 2001, Tzeng 2002, Zhang 2011].

▪ Défauts structuraux : Raman

La **Figure 38** présente les évolutions des spectres Raman obtenus en surface et à cœur des blocs de carbone ex-résine traités thermiquement. L'intensité des spectres relatifs augmente avec la température de traitement thermique alors qu'à l'inverse l'intensité diminue à cœur. De façon générale, les spectres mettent en évidence un net affinement de la bande D en accord avec la guérison progressive des défauts structuraux peu énergétiques. Un épaulement est observable au niveau de la bande G pour les échantillons traités au-delà de 1600°C.

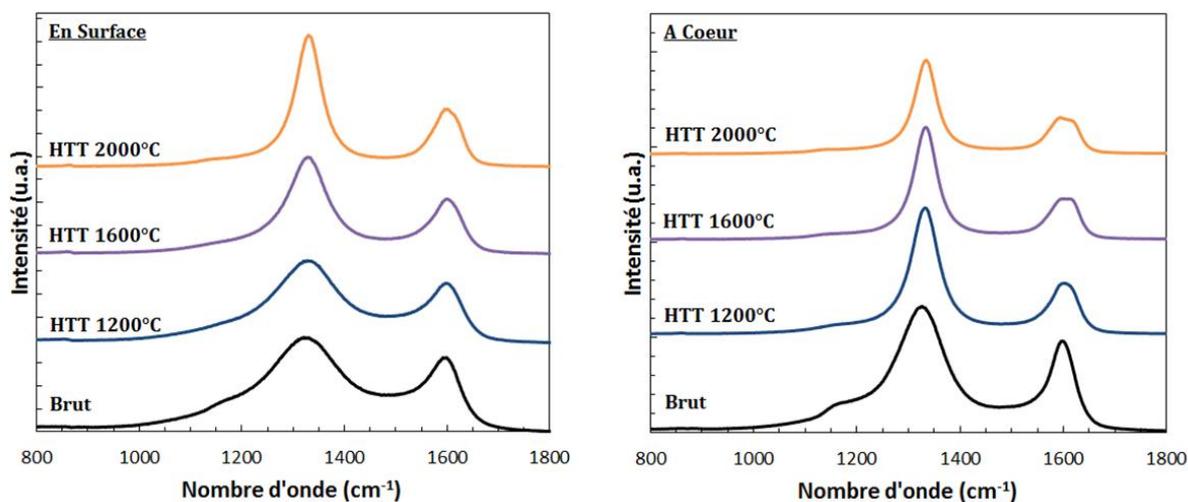


Figure 38 : Influence des traitements thermiques sur les spectres Raman.

Les valeurs de $FWHM_D$ et du rapport des intensités I_D/I_G sont reportées dans le **Tableau 16** pour les différentes températures de traitement thermique. Comme cela a pu être précisé au cours du chapitre 2, le rapport des intensités I_D/I_G est ici considéré afin de discriminer les phénomènes de carbonisation et de graphitisation. La largeur à mi-hauteur de la bande D est pratiquement divisée par trois en surface entre l'échantillon brut et traité à 2000°C. La diminution de $FWHM_D$ semble toutefois moins prononcée au-delà de 1600°C, surtout à cœur. L'écart entre les valeurs de $FWHM_D$ en surface et à cœur diminue progressivement au-dessus de 1200°C et semble tendre vers une valeur unique de 50 cm^{-1} pour l'échantillon traité à 2000°C. L'augmentation de la température de traitement thermique conduit à une augmentation du rapport I_D/I_G jusqu'à 1600°C. Au-delà de cette température, le rapport diminue. Les données obtenues ont ensuite été replacées dans le diagramme $FWHM_D$ vs. I_D/I_G proposé par J.N. Rouzaud et al. [Rouzaud 2013] à la **Figure 39**. Les rapports I_D/I_G ont simplement été recalculés pour une énergie d'excitation de 2,41 eV ($\lambda = 514,5\text{ nm}$) au lieu de 1,96 eV ($\lambda = 632,8\text{ nm}$) à partir des travaux de L.G. Cançado et al. [Cançado 2011]. Il est alors possible de déterminer que la graphitisation ne débute véritablement qu'au-delà de 1600°C. En dessous de cette température, les évolutions sont liées aux phénomènes de carbonisation secondaire et l'élimination des hétéroatomes. Par ailleurs, outre une amélioration globale de l'état d'organisation structurale, les traitements thermiques réalisés à 1600°C et au-delà, favorisent l'établissement d'une microstructure plus homogène dans l'épaisseur du matériau avec la fin de la carbonisation.

Tableau 16 : Influence des traitements thermiques sur les valeurs des paramètres Raman $FWHM_D$ et I_D/I_G .

Echantillon	$FWHM_D$ (cm^{-1})		I_D/I_G	
	En surface	A cœur	En surface	A cœur
C ex-résine brut	165 ± 6	111 ± 1	$2,7 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,1$
C ex-résine HTT 1200°C	145 ± 3	65 ± 2	$2,8 \pm 0,2$	$3,3 \pm 0,1$
C ex-résine HTT 1600°C	95 ± 2	54 ± 1	$3,1 \pm 0,3$	$3,4 \pm 0,1$
C ex-résine HTT 2000°C	62 ± 1	51 ± 1	$2,9 \pm 0,1$	$3,0 \pm 0,1$

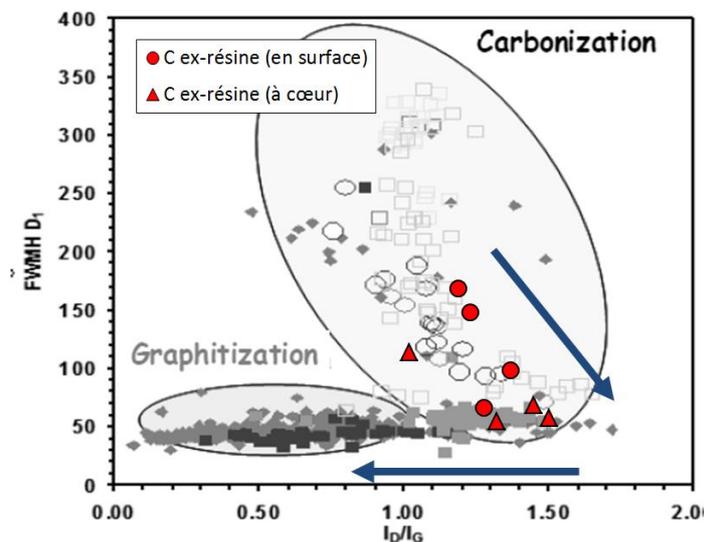


Figure 39 : Diagramme $FWHM_D$ vs. I_D/I_G proposé par J.N. Rouzaud et al. [Rouzaud 2013]. Les points en rouge sont issus des données obtenues sur le carbone ex-résine en surface et à cœur.

5.3. Influence sur la réactivité globale en milieu oxydant

Pour évaluer l'influence des traitements thermiques sur la réactivité des blocs de carbone ex-résine, des essais d'oxydation ont été réalisés en ATG dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les échantillons bruts. Trois températures et deux types d'atmosphère ont été considérés ; air sec ($PO_2 = 20$ kPa) et air humide ($PO_2 = 20$ kPa et $PH_2O = 10$ kPa). Les températures d'essais sont choisies de façon à limiter la durée des essais expérimentaux tout en conservant un domaine où la cinétique est limitée par la réaction et non par la diffusion des espèces oxydantes. Les différences de réactivité des échantillons traités thermiquement sont mises en évidence à la **Figure 40** pour des essais d'oxydation réalisés sous air sec et air humide à 500°C.

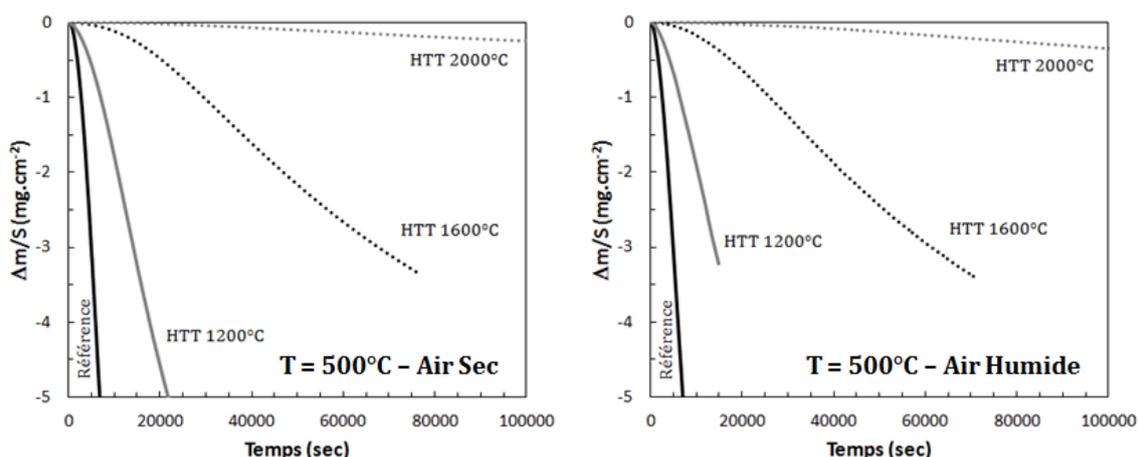


Figure 40 : Différence de réactivité à 500°C sous air sec et sous air humide du carbone ex-résine brut et traité thermiquement.

Les vitesses déterminées expérimentalement sont ensuite rassemblées sous la forme de diagrammes d'Arrhénius pour toutes les conditions testées (**Figure 41**).

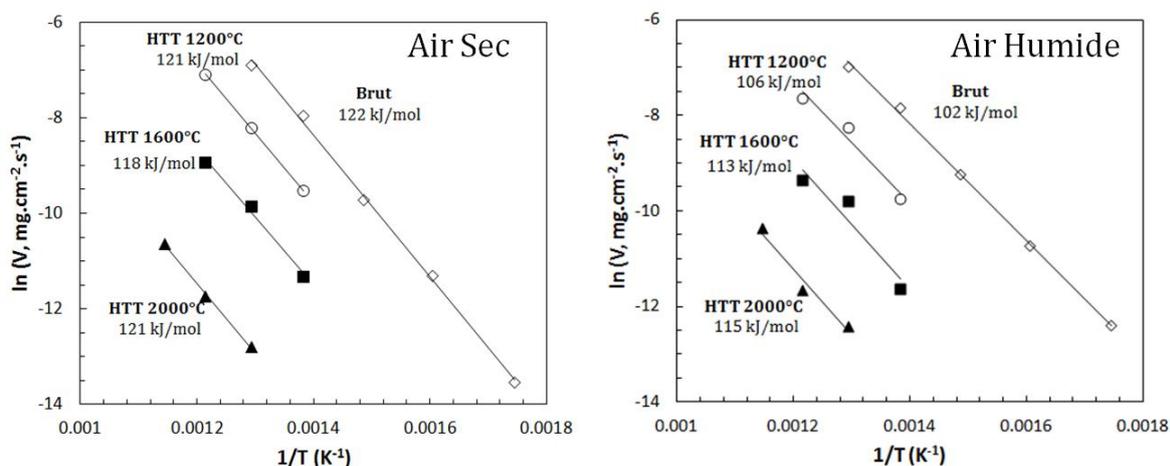


Figure 41 : Diagramme d'Arrhénius associé aux essais d'oxydation réalisés sous air sec et sous air humide sur échantillons bruts et traités thermiquement.

Après traitement thermique, la réactivité globale du carbone ex-résine phénolique diminue de façon très marquée. Les valeurs d'énergie d'activation apparentes sont conservées, vraisemblablement à cause de la microporosité des échantillons, et seuls les facteurs pré-exponentiels sont affectés. Cette constatation suggérerait par ailleurs un effet limité des impuretés catalytiques. Les facteurs d'abaissement de la vitesse d'oxydation des échantillons traités thermiquement sont équivalents sous air sec et sous air humide. Après un traitement à 1200°C, les vitesses d'oxydation macroscopiques sont diminuées d'un facteur 4 à 5. Le traitement à 1600°C permet d'abaisser la réactivité globale des échantillons d'un facteur 20 à 30. Enfin, pour un traitement thermique à 2000°C, la vitesse d'oxydation des échantillons est divisée par un facteur 300 environ. Si les catalyseurs (particulièrement actifs en présence de vapeur d'eau) avaient une forte influence sur la cinétique d'oxydation des échantillons bruts, le facteur d'abaissement de la vitesse globale d'oxydation des échantillons traités à 2000°C (correspondant à la température de traitement pour laquelle plus aucune impureté catalytique n'est détectée par XPS) aurait dû être plus marqué sous air humide que sous air sec. La vitesse d'oxydation des échantillons traités à 2000°C reste par ailleurs toujours supérieure sous air humide.

La diminution de réactivité du carbone ex-résine traité thermiquement est alors intimement liée à l'augmentation de l'état d'organisation structurale précédemment caractérisé. La surface active chute rapidement, passant de 1,56 à 0,05 m².g⁻¹ après le traitement à 1600°C (**Tableau 17**), soit une diminution d'un facteur 30 environ. Ce facteur d'abaissement est équivalent à celui relevé sur les vitesses d'oxydation pour le même traitement thermique. Ainsi, la diminution de la vitesse d'oxydation des échantillons traités serait davantage liée à la diminution d'aire de la surface active plutôt qu'à un abaissement significatif de la réactivité par site actif du matériau. En toute rigueur, il ne peut toutefois pas être exclu que l'aire des surfaces actives se développe différemment au cours de l'oxydation selon la température de traitement thermique imposée au préalable à l'échantillon.

Tableau 17 : Valeurs d'ASA déterminées sur carbone ex-résine brut et traité à 1600°C.

Echantillon	ASA (m ² .g ⁻¹)
C ex-résine brut	1,56
C ex-résine HTT1600°C	0,05

Si la réactivité des carbones peut être généralement corrélée à la valeur initiale de surface active, il ne faut pour autant pas perdre de vue que cette surface est certes liée à l'étendue des plans carbonés et à la densité de défauts mais elle est également influencée par l'accessibilité de l'oxygène jusqu'aux dits « sites actifs ». En d'autres termes, la diminution d'ASA constatée sur l'échantillon traité à 1600°C est à attribuer à deux phénomènes concomitants qu'il convient de ne pas décorrélérer ; (i) la diminution de la proportion de sites de bords par rapport aux sites basaux et (ii) la diminution de la surface spécifique liée aux réorganisations structurales et à la fermeture progressive de la porosité. L'influence de la texture poreuse n'a toutefois pas pu être déterminée avec suffisamment de précision dans cette étude. La détermination de la surface spécifique est en effet soumise à des restrictions morphologiques. Dans le cas des carbones microporeux, cette surface est difficilement accessible par des techniques d'adsorption de gaz à basse température. Les valeurs obtenues sont souvent largement sous-estimées à cause de la difficulté des molécules gazeuses à diffuser au sein du

réseau poreux. Dans une étude portant sur les évolutions structurales d'un carbone ex-phénolique en fonction de la température de traitement thermique, Z.L. Zhang et al. [Zhang 2011] rapportent néanmoins des valeurs de surface spécifique de l'ordre de 35 à 40 m²/g pour des échantillons traités entre 1000 et 1600°C. Après traitement à 2000°C, la surface spécifique n'est plus que de 4 m²/g environ. Tous ces résultats confirment alors la relation directe entre la structure multi-échelle des carbones et leur réactivité en milieu oxydant.

5.4. Influence sur la morphologie de surface

Les cycles de traitement thermique ne semblent pas modifier de façon significative la morphologie des blocs de carbone ex-résine. La rugosité surfacique est tout à fait similaire, y compris après traitement thermique à 2000°C (Figure 42).

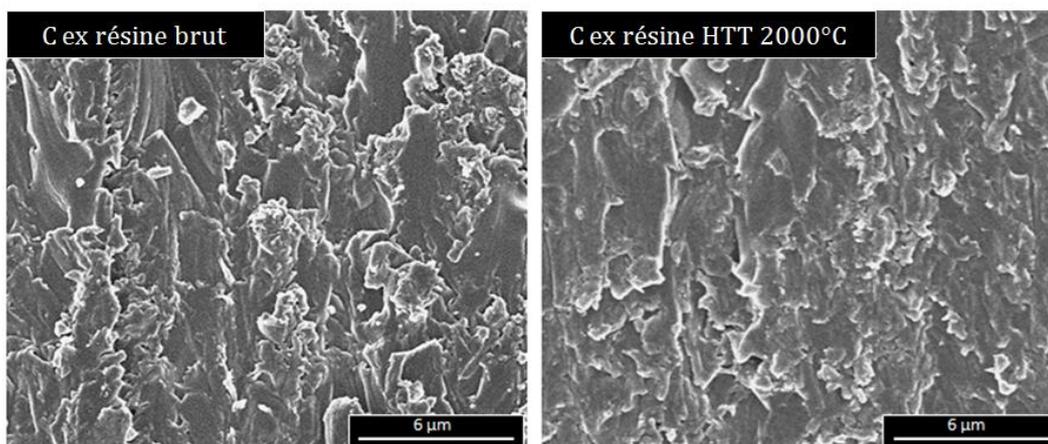


Figure 42 : Morphologie de surface des échantillons à l'issue du cycle de carbonisation et après traitement thermique à 2000°C.

Les observations réalisées après vieillissement en milieu oxydant mettent en évidence une nette influence des traitements thermiques sur les évolutions morphologiques des blocs de carbone ex-résine (Figure 43). Les clichés MEB concernant les échantillons traités à 1200°C font apparaître un réseau de fissuration encore plus prononcé après oxydation que celui constaté sur les échantillons bruts. A l'inverse, les échantillons traités à 1600 et 2000°C ne présentent quant à eux plus aucune fissure. Ainsi, selon toute vraisemblance, ces deux derniers types d'échantillons présenteraient un niveau de contraintes internes plus faible. En se référant aux données obtenues par spectroscopie Raman (Tableau 16), il est possible de constater que la disparition de ces fissures coïncide avec la fin de la carbonisation et la présence d'une microstructure plus homogène dans l'épaisseur des échantillons. Après traitement à 1200°C, la différence de microstructure entre le cœur et la périphérie des échantillons est d'ailleurs la plus importante. Respectivement, ces échantillons traités à 1200°C présentent le réseau de fissuration le plus important après oxydation. Ces observations confirmeraient ainsi l'hypothèse précédemment formulée selon laquelle la présence de ces fissures serait liée aux variations microstructurales dans l'épaisseur des échantillons. Les clichés montrent par ailleurs que la surface des blocs est beaucoup moins lissée après traitement à 1600 et 2000°C. Pour ces deux traitements, la densité de sites actifs chute de façon importante et la porosité tend à se

fermer progressivement. Ces phénomènes conduiraient alors à une oxydation moins homogène de la surface, expliquant certainement la rugosité constatée sur les échantillons.

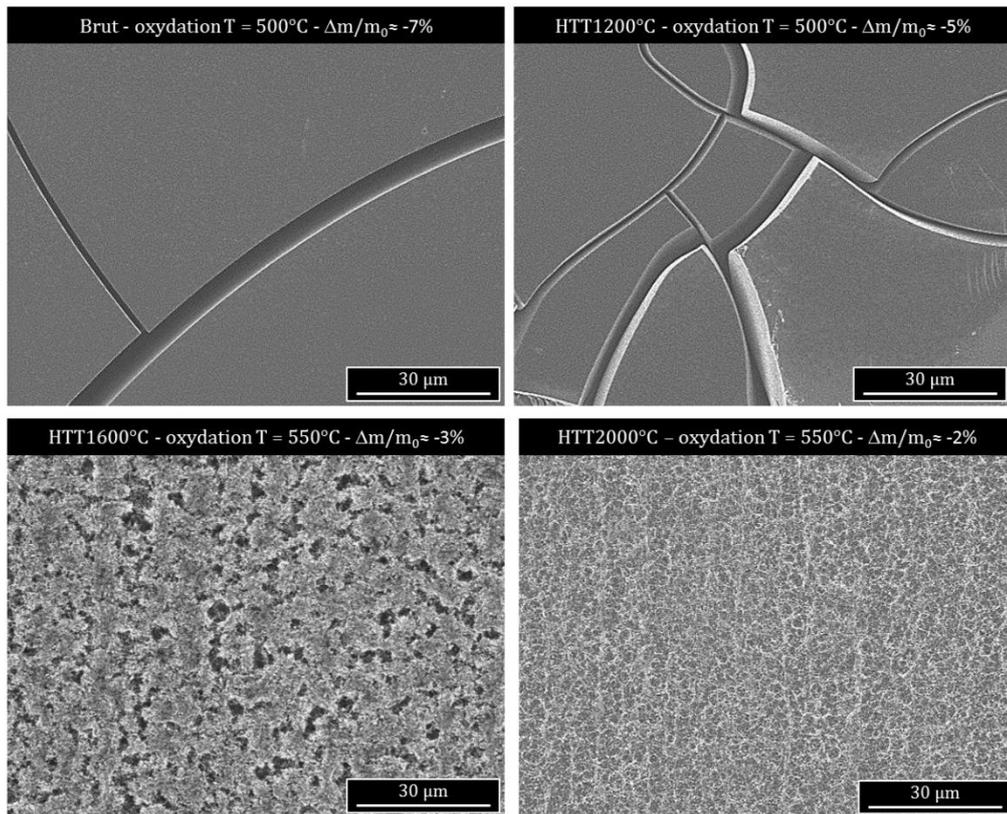


Figure 43 : Observations morphologiques sur échantillons de carbone ex-résine oxydés sous air sec.

Conclusion

L'étude des phénomènes d'oxydation sur constituants élémentaires permet de mieux appréhender le comportement en milieu oxydant du composite. Les réactivités macroscopiques des fibres, du pyrocarbone et du carbone ex-résine phénolique ont été définis au cours de ce chapitre, à la fois sous air sec et sous air humide. En premier lieu, cette approche a permis de mettre en évidence que, d'un point de vue des constituants élémentaires, le carbone ex-résine est le point faible de tenue à l'oxydation du composite. A l'inverse, les fibres ne présentent qu'une très faible vitesse de dégradation chimique pour des conditions d'oxydation similaires. Toutes ces différences de réactivité sont intimement liées à la structure multi-échelle des carbones et respectivement aux conditions d'élaboration.

Outre la vitesse d'oxydation globale, la nature du carbone affecte également la valeur des paramètres cinétiques. Ainsi, lorsque l'état d'organisation structurale diminue, l'énergie d'activation apparente décroît mais les ordres réactionnels semblent légèrement augmenter. La présence d'humidité dans la phase oxydante modifie également la réactivité des carbones. Dans les conditions d'étude fixées, la cinétique de perte de masse des carbones considérés est légèrement supérieure sous air humide que sous air sec lorsque la pression partielle en oxygène est maintenue constante et que la température d'oxydation reste inférieure à 500°C. Pour de telles températures, cette augmentation de réactivité ne peut toutefois pas être directement imputable à une oxydation directe du carbone par la vapeur d'eau. La présence d'humidité serait davantage responsable d'une modification des mécanismes réactionnels, expliquant alors la diminution d'énergie d'activation apparente systématiquement constatée. A l'issue de ces campagnes d'essais, le rôle exact de l'humidité dans les mécanismes d'oxydation n'a toutefois pas pu être précisé. Il est à noter que l'oxygène O₂ reste néanmoins l'espèce oxydante majoritaire sous air humide.

Dans le cas des fibres, la réalisation d'essais de traction sur monofilament et sur fil ont mis en évidence une dégradation rapide des propriétés mécaniques à rupture, y compris pour de faibles niveaux de perte de masse. La température de vieillissement jouerait aussi un rôle prépondérant dans l'évolution des propriétés résiduelles. Ainsi, après vieillissement à 600°C, la contrainte à rupture des fibres est abaissée d'environ 35 à 40% pour une perte de masse de seulement 5%. A titre de comparaison, cette diminution est comprise entre 15 et 25% pour un même état d'avancement lorsque la température d'oxydation est fixée à 500°C. Ces abaissements s'expliquent par la création et/ou l'élargissement de défauts surfaciques liés à l'oxydation.

L'étude sur pyrocarbone a révélé que la microstructure du dépôt réalisé sur les pastilles de graphite était similaire à celle du revêtement externe du matériau composite. Les différents essais d'oxydation ont permis de quantifier le recul de la surface du dépôt. Les lois cinétiques devraient ainsi permettre de calculer, en première approximation, la consommation d'épaisseur du revêtement externe du matériau composite.

Enfin, les travaux réalisés sur le carbone ex-résine ont permis de mettre en évidence une dégradation chimique des échantillons pour des températures aussi faibles que 250°C. S'il est généralement admis dans la littérature que l'oxydation du carbone ne devient significative qu'au-

delà de 400°C, le carbone n'en reste pas moins soumis aux processus de dégradation chimique. Ainsi, même s'il est manifeste que pour de telles températures la cinétique d'oxydation du carbone est très lente, cette dégradation pourra néanmoins avoir une influence non négligeable pour des durées de fonctionnement très longues.

Il a par ailleurs été montré que l'ordre structural du carbone ex-résine pouvait être amélioré par traitement thermique, malgré son caractère non graphitable. Ces réorganisations, qui sont davantage à attribuer au phénomène de carbonisation secondaire que de graphitisation, aboutissent à une nette diminution de la densité de sites actifs des échantillons et, par conséquent, à une augmentation de leur tenue en milieu oxydant. Après traitement thermique à 2000°C, la réactivité globale du carbone ex-résine devient même inférieure à celle du dépôt de pyrocarbone. Ces résultats soulignent, s'il en était besoin, l'intérêt des caractérisations structurales dans la compréhension des phénomènes d'oxydation du carbone.

La suite de cette étude va consister à décrire le comportement vis-à-vis de l'oxydation des constituants assemblés au sein du composite. Il s'agira également de relier l'évolution des propriétés mécaniques résiduelles du matériau aux conditions d'oxydation. Les résultats devront ainsi permettre de fournir tous les éléments nécessaires au choix d'un critère de durabilité. Ce dernier devra être choisi de façon à garantir le maintien des propriétés mécaniques du composite au dessus d'une valeur critique, qui reste compatible de l'application visée.

Bibliographie

[Ammar 2012] M.R. Ammar, J.N. Rouzaud. *How to obtain a reliable structural characterization of polished graphitized carbons by Raman microspectroscopy*. Journal of Raman Spectroscopy, 43, pp. 207-211, 2012.

[Boehm 2002] H.P. Boehm. *Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment*. Carbon, 40, pp. 145-149, 2002.

[Bouchard 1999] E. Bouchard. *Etude par microscopie champ proche de la surface des fibres de carbone et de leur interface avec des matrices de pyrocarbone*. Thèse de l'Université Bordeaux 1, N° d'ordre : 2162, 1999.

[Bourrat 2002] X. Bourrat, A. Fillion, R. Naslain, G. Chollon, M. Brendlé. *Regenerative laminar pyrocarbon*. Carbon, 40, pp. 2931-2945, 2002.

[Brezny 1991] R. Brezny, D.J. Green. *Factors controlling the fracture resistance of brittle cellular materials*. Journal of the American Ceramic Society, 74, pp. 1061-1065, 1991.

[Cançado 2011] L.G. Cançado, A. Jorio, E.H. Martins Ferreira, F. Stavale, C.A. Achete, R.B. Capaz, M.V.O. Moutinho, A. Lombardo, T.S. Kulmala, A.C. Ferrari. *Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies*. Nano Letters, 11, pp. 3190-3196, 2011.

[Delehouze 2012] A. Delehouze. *Ablation des matériaux carbonés : Relation entre nanotexturation et réactivité*. Thèse de l'Université de Bordeaux 1, 2012.

[Dhakate 2000] S.R. Dhakate, P. Bahl, P.D. Sahare. *Oxidation behavior of PAN based carbon fiber reinforced phenolic resin matrix composites*. Journal of Materials Science Letters, 19, pp. 1959-1961, 2000.

[Dhakate 2003] S.R. Dhakate, O.P. Bahl. *Effect of carbon fiber surface functional groups on the mechanical properties of carbon-carbon composites with HTT*. Carbon 41, pp. 1193-1203, 2003.

[Duvivier 1997] E. Duvivier. *Cinétique d'oxydation d'un composite carbone/carbone et influence sur le comportement mécanique*. Thèse de l'Université de Bordeaux 1, 1692, 1997.

[Ehrburger 1989] P. Ehrburger, F. Louys, J. Lahaye. *The concept of active sites applied to the study of carbon reactivity*. Carbon, 27, pp. 389-393, 1989.

[Figueiredo 1999] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Orfao. *Modification of the surface chemistry of activated carbons*. Carbon, 37, pp. 1379-1389, 1999.

[Halbig 2001] M.C. Halbig. *The Oxidation Kinetics of Continuous Carbon Fibers in Cracked Ceramic Matrix Composite*. NASA/TM-2001-210520, 2001.

[Ismail 1991] I.M.K. Ismail. *On the reactivity, structure and porosity of carbon fibers and fabrics*. Carbon, 29, pp. 777-792, 1991.

- [Iwashita 2004] N. Iwashita, C.R. Park, H. Fujimoto, M. Shiraishi, M. Inagaki. *Specification for a standard procedure of X-ray diffraction measurements on carbon materials*. Carbon, 42, pp. 701-714, 2004.
- [Ko 2001] T.H. Ko, W.S. Kuo. *Microstructural changes of phenolic resin during pyrolysis*. Journal of Applied Polymer Science, 81, pp. 1084-1089, 2001.
- [Laine 1963] N.R. Laine, F.J. Vastola, P.L. Walker Jr. *The Importance of active surface area in the carbon-oxygen reaction*. Journal of Physical Chemistry, 67, pp. 2030-2034, 1963.
- [Lamouroux 1993] F. Lamouroux. *Etude du comportement en environnement oxydant des matériaux composites 2D C/SiC*. Thèse de l'Université de Bordeaux 1, 1992.
- [Li 2012] W. Li, D. Long, J. Miyawaki, W. Qiao, L. Ling, I. Mochida, S.H. Yoon. *Structural features of polyacrylonitrile-based carbon fibers*. Journal of Materials Science, 47, pp. 919-928, 2012.
- [Lüdenbach 1998] G. Lüdenbach, P.W. Peters, D. Ekenhorst, B.R. Müller. *The properties and Structure of the Carbon Fibre in Carbon/Carbon Produced on the Basis of Carbon Fibre Reinforced Phenolic Resin*. Journal of the European Ceramic Society, 18, pp. 1531-1538, 1998.
- [Manocha 1988] L.M. Manocha, O.P. Bahl. *Influence of carbon fiber type and weave pattern on the development of 2D carbon/carbon composites*. Carbon, 26, pp. 13-21, 1988.
- [Opila 2011] E.J. Opila, J.L. Serra. *Oxidation of carbon fiber-reinforced silicon carbide matrix composites at reduced oxygen partial pressures*. Journal of the American Ceramic Society, 94, pp. 2185-2192, 2011.
- [Piquero 1995] T. Piquero, H. Vincent, C. Vincent, J. Bouix. *Influence of carbide coatings on the oxidation behavior of carbon fibers*. Carbon, 33, pp. 455-467, 1995.
- [Pradere 2008] C. Pradere, C. Sauder. *Transverse and longitudinal coefficient of thermal expansion of carbon fibers at high temperatures (300-2500K)*. Carbon, 46, pp. 1874-1884, 2008.
- [R'Mili 2012] M. R'Mili, N. Godin, J. Lamon. *Flaw strength distributions and statistical parameters for ceramic fibers: The normal distribution*. Physical Review E 85, 051106, 2012.
- [Rellick 1992] G.S. Rellick, D.J. Chang, R.J. Zaldivar. *Mechanisms of oriented and graphitization of hard-carbon matrices in carbon/carbon composites*. Journal of Materials Research, 7, pp. 2798-2809, 1992.
- [Rietsch 2009] J.C. Rietsch, J. Dentzer, A. Dufour, F. Schnell, L. Vidal, P. Jacquemar, R. Gadiou, C. Vix-Guterl. *Characterizations of C/C composites and wear debris after heavy braking demands*. Carbon, 47, pp. 85-93, 2009.
- [Rouzaud 2013] J.N. Rouzaud, D. Deldicque, E. Charon, J. Pageot, M.F. Romero-Sarmiento. *Raman microspectrometry study of carbonization processes : a new relevant tool for earth and universe sciences*. Proceeding Carbon 2013, Rio, 14-19 juillet 2013.
- [Ruland 1967] W. Ruland. *X-Ray Studies on Preferred Orientation in Carbon Fibers*. Journal of Applied Physics, 38, pp. 3585-3589, 1967.

[Shi 1997] D. Shi, N. Liu, H. Yang, J. Gao, Y. Jiang, S. Pang, X. Wu, Z. Ji. *Scanning tunneling microscope study of polyacrylonitrile-based carbon fibers*. Journal of Materials Research, 12, pp. 2543-2547, 1997.

[Smith 1978] I.W. Smith. *The Intrinsic reactivity of carbons to oxygen*. Fuel, 57, pp. 409-414, 1978.

[Tong 2011] Y. Tong, X. Wang, H. Su, L. Xu. *Oxidation kinetics of polyacrylonitrile-based carbon fibers in air and the effect on their tensile properties*. Corrosion Science, Vol. 53, (2011), pp.2484-2488.

[Tzeng 2002] S.S. Tzeng, Y.G. Chr. *Evolution of microstructure and properties of phenolic resin-based carbon/carbon composites during pyrolysis*. Materials Chemistry and Physics, 73, pp. 162-169, 2002.

[Vallerot 2004] J.M. Vallerot. *Matrice de pyrocarbone: propriétés, structure et anisotropie optique*. Thèse de l'Université de Bordeaux 1, 2875, 2004.

[Vix-Guterl 2003] C. Vix-Guterl, G. Bekri, J. Dentzer, S. Manocha, L.M. Manocha, P. Ehrburger. *Reactivity in wet air of carbon-carbon composites with treated pitches*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 67, pp. 341-357, 2003.

[Weisbecker 2012] P. Weisbecker, J.M. Leyssale, H.E. Fisher, V. Honkimäki, M. Lalanne, G.L. Vignoles. *Microstructure of pyrocarbons from pair distribution function analysis using neutron diffraction*. Carbon, 50, pp. 1563-1573, 2012.

[Zhang 2011] Z.L. Zhang, R. Brydson, Z. Aslam, S. Reddy, A. Brown, A. Westwood, B. Rand. *Investigating the structure of non-graphitising carbons using electron energy loss spectroscopy in the transmission electron microscope*. Carbon, 49, pp. 5049-5063, 2011.

Chapitre 4 :
Durabilité en milieu oxydant
du composite SepCarb A01

Sommaire chapitre 4

1. Tenue à l'oxydation du composite d'étude	- 148 -
1.1. Suivi massique et lois cinétiques	- 148 -
1.2. Analyse morphologique des dommages liés à l'oxydation	- 150 -
1.3. Rôle du revêtement externe de pyrocarbone	- 154 -
2. Détermination des propriétés mécaniques résiduelles	- 157 -
2.1. Comportement mécanique en traction	- 157 -
2.2. Comportement mécanique en flexion trois points	- 163 -
3. Détermination de la durabilité du SepCarb A01 en milieu oxydant	- 166 -
Conclusion	- 174 -
Bibliographie	- 176 -

Ce quatrième chapitre est consacré à la durabilité du composite d'étude vis-à-vis des conditions de fonctionnement définies par le projet COMPTINN. En d'autres termes, il s'agit de déterminer la relation entre la progression de l'oxydation et l'abaissement des caractéristiques mécaniques du matériau. La finalité de ce travail consiste à définir la température maximale d'utilisation correspondant à une durée exigée de 60000h.

Pour ce faire, la méthode mise en place repose en premier lieu sur le suivi massique d'éprouvettes de référence au cours de vieillissements thermiques en milieu oxydant. Afin d'être le plus représentatif des conditions de fonctionnement visées, la température maximale d'essai sera fixée à 400°C. Cette première étape permettra d'identifier les lois cinétiques de perte de masse pour les différents types d'atmosphères considérés (air sec ou air humide). Dans un second temps, les propriétés mécaniques résiduelles du matériau seront évaluées par des essais de traction et de flexion trois points. Les résultats obtenus seront corrélés aux évolutions morphologiques et permettront de choisir un critère de durabilité. Ce dernier sera associé à une perte de masse à ne pas dépasser afin de garantir le maintien des propriétés du matériau au dessus d'une valeur critique qui demeure compatible avec l'application visée. La dernière étape de cette démarche consistera alors à utiliser les lois cinétiques précédemment définies pour calculer la perte de masse théorique atteinte pour des durées supérieures aux durées réelles des essais. La température maximale d'utilisation du matériau pourra ainsi être définie. Cette valeur sera discutée afin d'évaluer le potentiel de cette première génération de composites C/C vis-à-vis d'applications structurales de longue durée dans le domaine 150-400°C. Cette étude permettra, en outre, de proposer d'éventuelles voies d'amélioration du couple matériau/procédé.

1. Tenue à l'oxydation du composite d'étude

1.1. Suivi massique et lois cinétiques

Les essais de vieillissement sont réalisés en four tubulaire directement sur les éprouvettes barreaux (100 x 16 x 2,2 mm) destinées à être sollicitées mécaniquement dans la suite de l'étude. Les campagnes d'essais ont été menées à 300, 350 et 400°C sur une durée maximale de 500h. Afin de prendre en compte l'influence éventuelle de l'humidité comme facteur d'accélération de la dégradation chimique, les vieillissements ont été réalisés à la fois sous air sec et sous air humide. Trois atmosphères ont été considérées ; Air/H₂O = 100/0, 95/5 et 90/10. Les éprouvettes sont régulièrement sorties du four afin de suivre les évolutions massiques. Les courbes obtenues sont reportées à la **Figure 1**.

Les suivis massiques mettent en évidence une réactivité déjà très importante du composite malgré les faibles températures de vieillissement imposées. Sous air sec à 300°C, la perte de masse des éprouvettes est d'environ 0,7% après 500h d'oxydation. Celle-ci atteint près de 19% lorsque la température d'essai est fixée à 400°C. Les vieillissements réalisés à 400°C font apparaître deux régimes d'évolution bien distincts où la vitesse de perte de masse est très différente. La dégradation chimique des éprouvettes est très rapide jusqu'à environ 16% de perte de masse puis elle est ensuite beaucoup plus faible. Cette valeur de 16% correspond à la fraction massique de matrice voie liquide

initialement présente dans le matériau. La totalité de la matrice ex-résine phénolique est ainsi consommée après seulement 200h à 400°C. Pour des pertes de masse supérieures à 16%, le matériau composite n'est plus constitué que du renfort fibreux et de la matrice de pyrocarbone qui présentent tous deux une réactivité nettement plus faible. Ces résultats rejoignent donc les tendances qui avaient pu être identifiées au cours du chapitre 3 sur la réactivité des constituants élémentaires. Les variations massiques ne s'accompagnent pas d'une modification notable du volume externe des éprouvettes. La densité apparente du matériau diminue de façon proportionnelle à la perte de masse, passant d'environ 1,51 avant vieillissement à 1,28 après 15% de perte de masse. Ce résultat suggère ainsi que l'oxydation se déroule de façon homogène à cœur du matériau. Enfin, le rôle néfaste de l'humidité, qui conduit à une augmentation de la vitesse de perte de masse, est également confirmé sur le matériau composite. Cette influence n'est d'ailleurs pas négligeable dans le domaine de température considéré puisque la perte de masse finale atteinte après 500h de vieillissement est doublée à 300 et 350°C lorsque la phase oxydante est constituée de 10 kPa d'humidité.

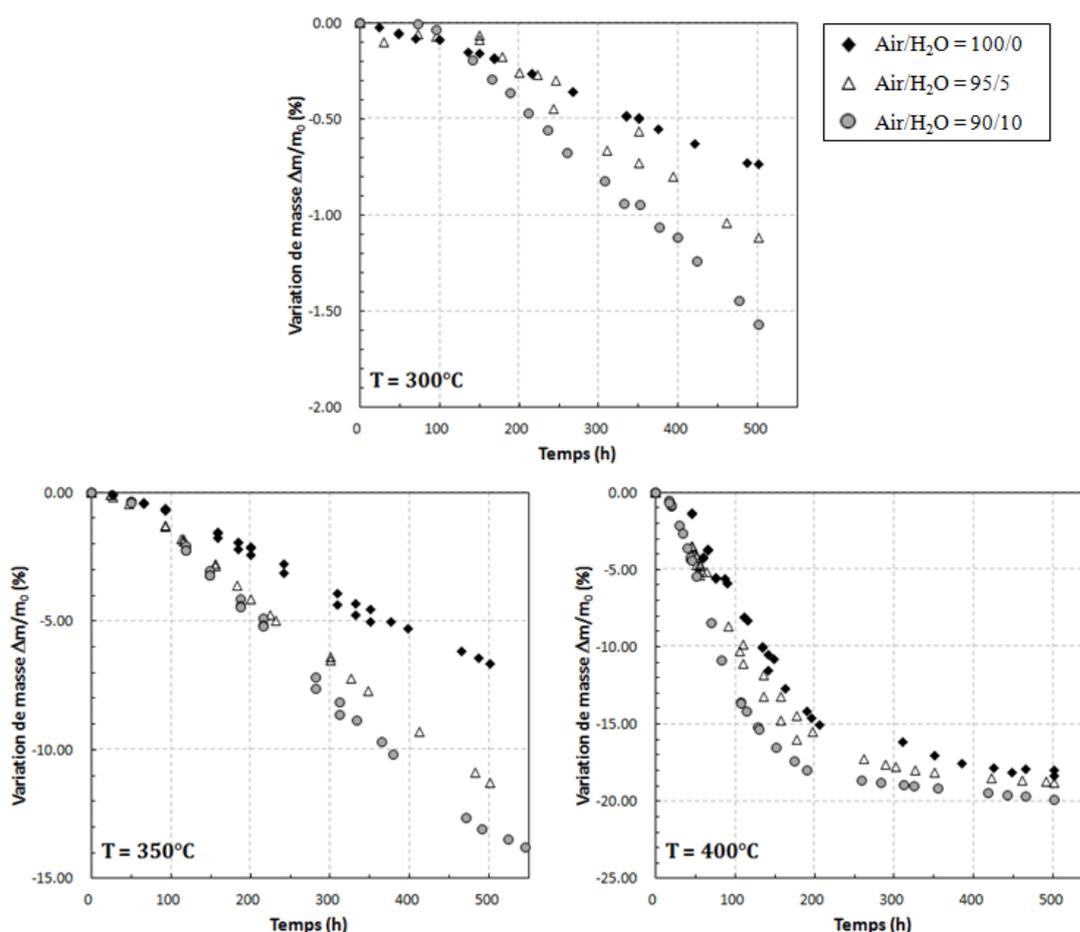


Figure 1 : Courbes de suivi massique du composite SepCarb A01 au cours de vieillissements réalisés sous air sec et sous air humide.

Les vitesses de perte de masse déterminées dans le premier régime linéaire sont rassemblées sous la forme d'un diagramme d'Arrhenius (Figure 2) afin d'identifier la valeur des paramètres cinétiques (Tableau 1). Par rapport à l'étude menée sur les constituants élémentaires, l'influence des pressions partielles en espèces oxydantes n'a pas été quantifiée. Les lois cinétiques de perte de

masse ne s'écrivent donc plus en fonction des pressions partielles et des ordres réactionnels mais simplement sous la forme :

$$V = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

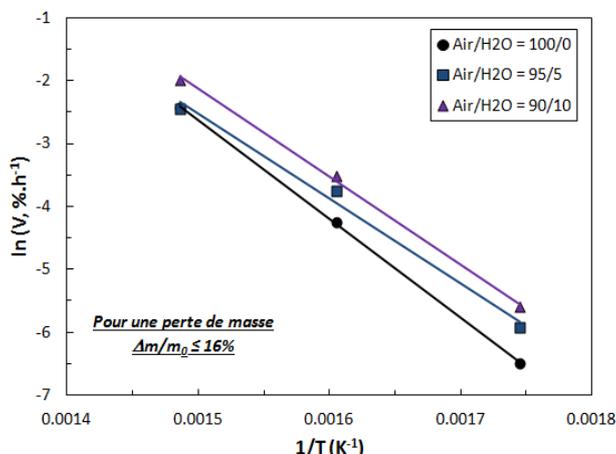


Figure 2 : Diagramme d'Arrhenius associé aux essais d'oxydation sur éprouvettes sous air sec et sous air humide.

Tableau 1 : Paramètres cinétiques extraits des essais de vieillissements en milieu oxydant.

Atmosphère	Ea (kJ.mol ⁻¹)	k ₀ (%.h ⁻¹)	k ₀ (mg.cm ⁻² .s ⁻¹)
Air/H ₂ O = 100/0	130 (± 3)	1,18 (±0,03) .10 ⁹	5,46 (±0,17) .10 ⁵
Air/H ₂ O = 95/5	113 (± 10)	5,04 (±0,58) .10 ⁷	2,05 (±0,42) .10 ⁴
Air/H ₂ O = 90/10	116 (± 5)	1,52 (±0,07) .10 ⁸	5,76 (±0,53) .10 ⁴

Les valeurs d'énergie d'activation apparente sont légèrement plus élevées que celles déterminées sur les blocs de carbone ex-résine monolithiques (respectivement 122 ± 6 et 102 ± 5 kJ.mol⁻¹ sous air sec et sous air humide) mais restent néanmoins assez proches. Le paramètre énergétique est à nouveau plus faible lorsque la phase oxydante est constituée d'air et de vapeur d'eau. Tous ces résultats sont cohérents avec ce qui était attendu dans la mesure où les courbes présentées à la Figure 1 suggèrent que la dégradation chimique des éprouvettes, pour des pertes de masse inférieures à 16%, est liée à la consommation préférentielle de la matrice voie liquide.

1.2. Analyse morphologique des dommages liés à l'oxydation

Les évolutions morphologiques du composite liés à l'oxydation sont reportées à la Figure 3. Les observations montrent que l'oxydation débute au niveau de la matrice ex-résine. Pour une perte de masse de 2,5%, la surface de la matrice présente une légère récession par rapport à l'état initial. La consommation de la matrice autour des fibres peut être reliée à la faible liaison entre ces deux constituants. Les interfaces matrice/matrice semblent, quant à elles, toujours liées malgré le recul du

carbone ex-résine. Les observations par MET du matériau non vieilli avait en effet mis en évidence une liaison forte entre le carbone ex-résine et le pyrocarbone, empêchant ainsi la diffusion d'espèces oxydantes. Un phénomène de fissuration des blocs de matrice voie liquide commence à apparaître lorsque l'oxydation progresse ($\Delta m/m_0 \approx -5\%$). Ces blocs matriciels sont ensuite consommés de part et d'autre des fissures créées. Pour une perte de masse de 8% environ, la consommation des blocs est telle que les liaisons entre torons ne semblent plus totalement assurées. A 15%, seuls quelques vestiges de carbone ex-résine sont observables en intra-fil et entre les différents torons du matériau. Enfin, pour une perte de masse de 19%, la totalité de la matrice voie liquide a disparu alors que le revêtement de pyrocarbone est néanmoins toujours présent en surface. Cette couche de pyrocarbone ne permet pas de protéger les éléments sous-jacents, à savoir les fibres et surtout le carbone ex-résine de la diffusion des espèces oxydantes.

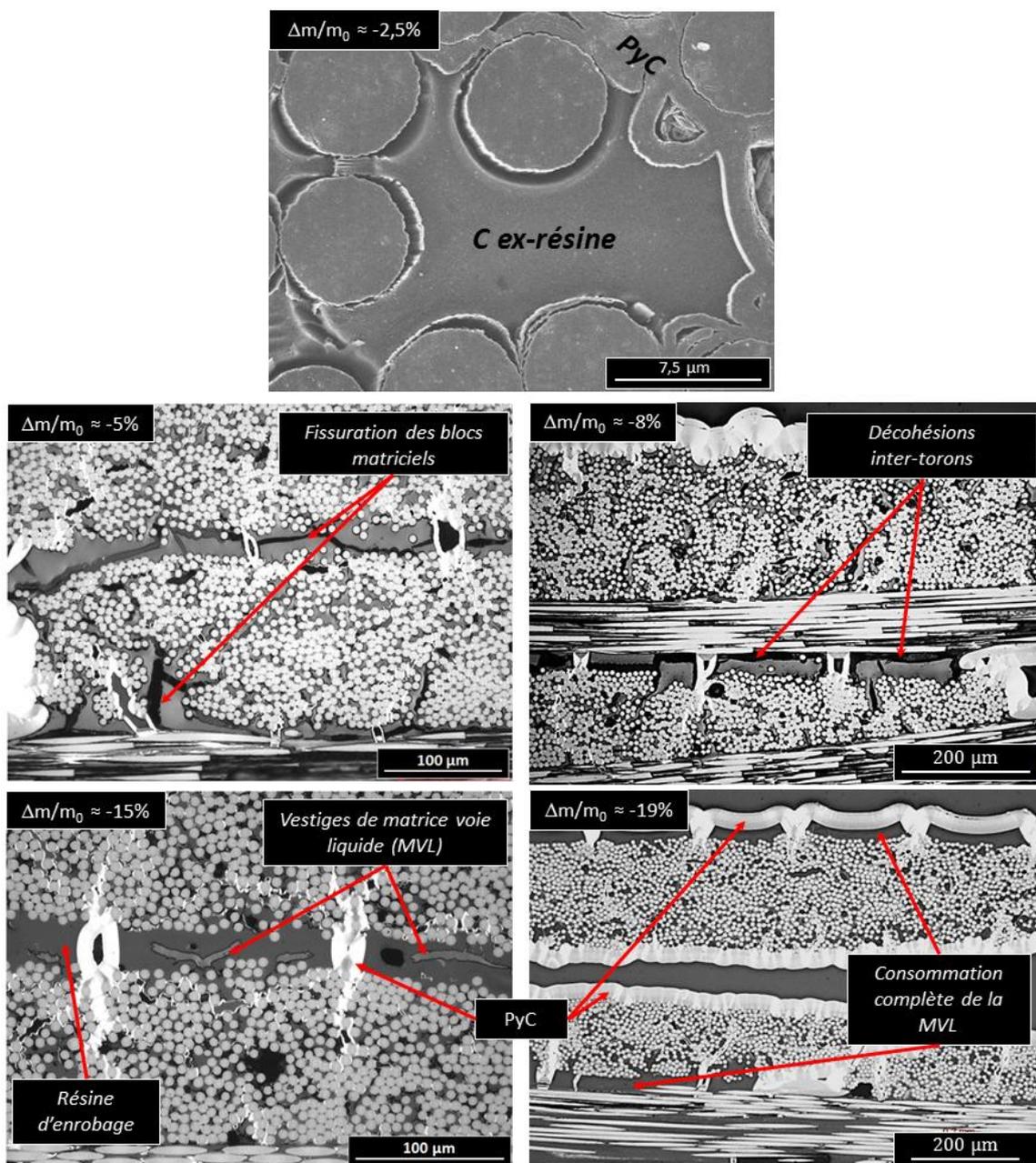


Figure 3 : Evolutions morphologiques du matériau composite pour différents taux de perte de masse.

La **Figure 4** présente l'évolution au cours de l'oxydation d'un bloc matriciel localisé entre deux plis du matériau. Pour réaliser ce suivi, l'échantillon a été préalablement poli sans enrobage afin de pouvoir suivre la perte de masse. L'amorçage de la fissuration est localisé le long des interfaces pyrocarbone/carbone ex-résine et fibre/carbone ex-résine pour une perte de masse de seulement 1%. Les fissures s'ouvrent et se propagent à mesure que l'oxydation progresse. Le réseau de fissures est complètement développé lorsque la perte de masse atteint 5% environ. Au-delà, l'oxydation ne provoque pas de nouvelles fissures, la matrice voie liquide est progressivement consommée le long de toutes les surfaces accessibles à l'oxygène. En intra-fil, la plus faible proportion de carbone ex-résine limite l'importance de la fissuration sous atmosphère oxydante.

Ce phénomène de fissuration semble analogue aux évolutions morphologiques des blocs de carbone ex-résine monolithique présentées au cours du précédent chapitre. Dans ce dernier cas, l'origine des fissures avait pu être attribuée à une inhomogénéité de microstructure qui générerait des contraintes internes dans les échantillons. Le phénomène de fissuration des blocs, consécutif à l'oxydation, n'apparaissait plus dès lors que la microstructure était homogène et que la carbonisation des échantillons était complète ($HTT \geq 1600^{\circ}C$). Dans le cas du composite, les analyses menées par spectroscopie Raman n'avaient pas clairement mis en évidence de variations microstructurales dans les blocs de matrice voie liquide. Pour autant, il ne peut pas être exclu que le retrait de la résine phénolique au cours de la carbonisation génère aussi des contraintes internes. Un phénomène de texturation locale de la matrice avait notamment pu être observé à la périphérie des fibres. De plus, la forte liaison entre le carbone ex-résine et le pyrocarbone doit également contribuer à créer un système précontraint au cours du refroidissement des cycles de CVI. En effet, de par leur structure respective, ces deux types de carbone ne présenteront pas le même coefficient de dilatation thermique. Les phénomènes d'oxydation localisés aux interfaces et au niveau de défauts permettraient vraisemblablement de relaxer une partie des contraintes emmagasinées et provoqueraient l'apparition de fissures qui se propageraient par la suite dans l'ensemble du bloc.

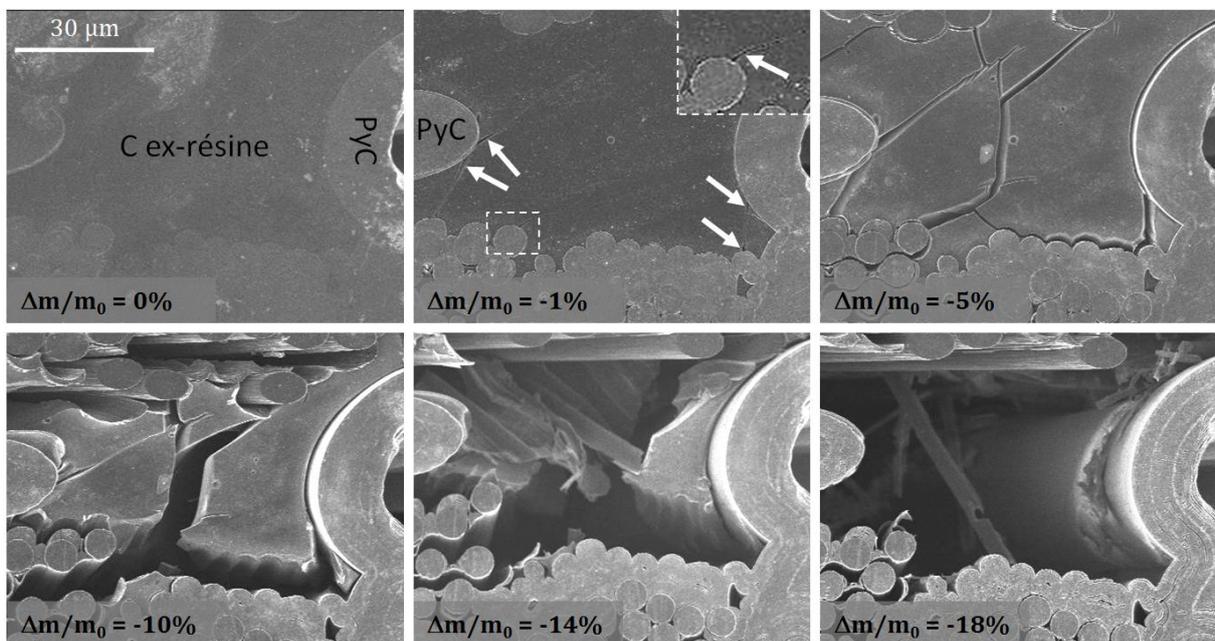


Figure 4 : Suivi ex-situ de la fissuration d'un bloc de matrice voie liquide au cours d'un essai d'oxydation réalisé sous air sec à $400^{\circ}C$. Les flèches blanches représentent l'amorçage de la fissuration.

Après 500h de vieillissement à 400°C, la surface des fibres apparaît totalement accessible au flux de gaz oxydant suite à la consommation de la matrice voie liquide (**Figure 5a**). Conformément aux observations du précédent chapitre, les stries axiales s'estompent progressivement et des attaques localisées commencent à apparaître (**Figure 5b**). La perte de masse des fibres est ici estimée à environ 2,5% (d'après les lois cinétiques établies au chapitre 3). La matrice voie gazeuse présente également des signes d'oxydation (**Figure 5c**). Les décohésions fibre/pyrocarbure, précédemment mises en évidence par MET (cf. § 2.3 du chapitre 2), permettent la diffusion de l'oxygène qui mène par conséquent à une oxydation des surfaces le long des interfaces. Le recul de la matrice de pyrocarbure semble se produire davantage dans la direction longitudinale à l'interface. La marche créée par rapport à la surface de la fibre est de 700 nm (**Figure 5d**) alors que la décohésion mesurée entre la fibre et le pyrocarbure est d'environ 200 nm. Ces observations rejoindraient celles réalisées par S. Labruquère et al. [Labruquère 2001] qui montraient que l'oxydation de la matrice est influencée par l'anisotropie des plans carbonés. Les clichés MEB font par ailleurs apparaître une oxydation aux limites des zones de croissance du pyrocarbure.

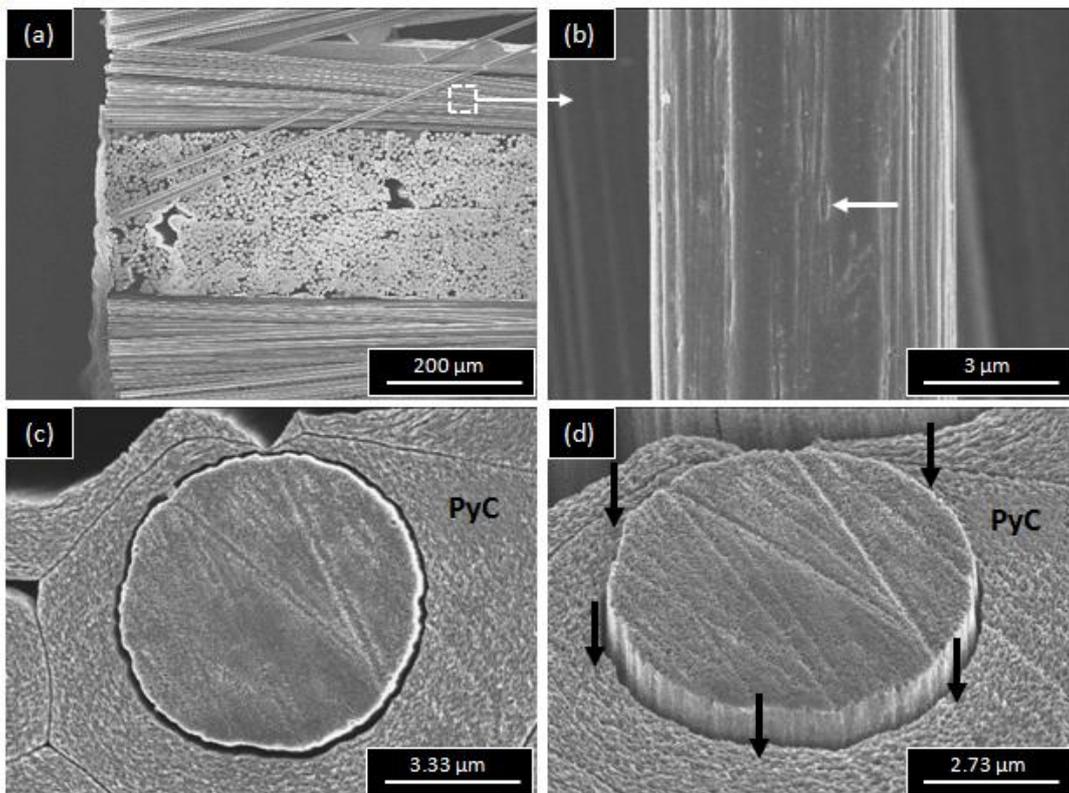


Figure 5 : Morphologie du SepCarb A01 après 500h de vieillissement à 400°C sous air sec ($\Delta m/m_0 \approx -19\%$).
 (a) Consommation complète de la matrice ex-résine. (b) oxydation des fibres de carbone. (c) et (d) oxydation de la matrice de pyrocarbure. Les flèches noires représentent le recul de la matrice de pyrocarbure.

L'épaisseur du revêtement externe du composite a également été mesurée par microscopie optique à l'issue des vieillissements à 400°C (**Figure 6**). Sous air sec et sous air humide (Air/H₂O = 90/10) les épaisseurs consommées sont comprises entre 2 et 4 μm. Ces valeurs sont basées sur la moyenne d'une dizaine de mesures. Les épaisseurs calculées à partir des lois cinétiques établies sur les pastilles de graphite revêtues de pyrocarbure donnaient des valeurs théoriques de 2,3 et 2,8 μm.

Ces valeurs sont ainsi en bon accord. En considérant que l'utilisation des lois cinétiques d'oxydation du pyrocarbone, telles que définies au chapitre 3, fournit ici une première estimation relativement satisfaisante de l'épaisseur de revêtement consommé, il ne faut pas oublier de considérer que la consommation de la matrice voie liquide va créer un second front d'oxydation au niveau de la couche de pyrocarbone (sur la face opposée), augmentant ainsi la surface réactive et donc l'épaisseur oxydée (**Figure 6**). Aussi, l'utilisation des lois cinétiques doit être prise avec précaution.

L'ensemble de ces observations permettent par ailleurs de souligner que l'oxydation du pyrocarbone à cœur et en surface du composite n'est pas équivalente, en accord avec des états d'organisation structurale différents. Ainsi, si les résultats fournis au chapitre 3 mettaient en évidence une réactivité plus importante du pyrocarbone par rapport aux fibres, cette tendance est moins marquée à cœur du matériau.

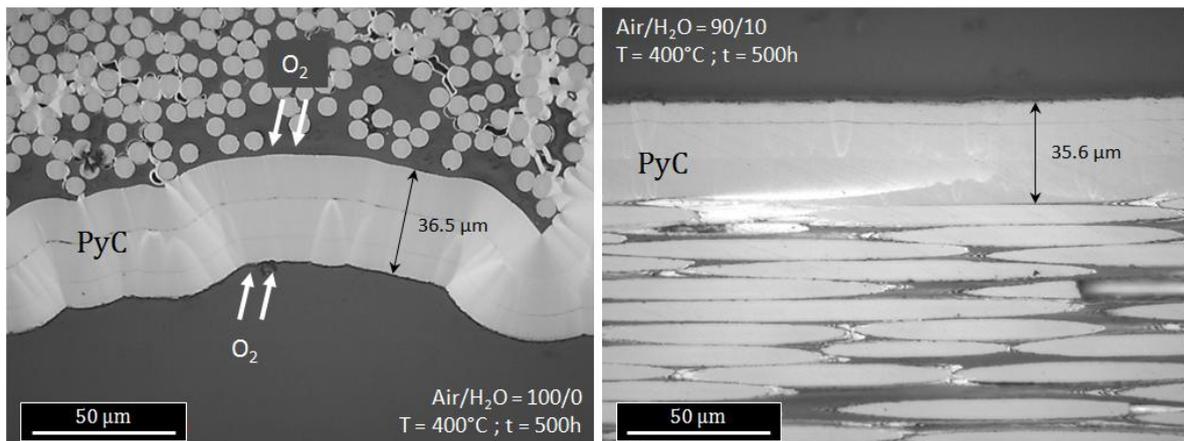


Figure 6 : Mesure de l'épaisseur du revêtement externe de pyrocarbone après 500h de vieillissement à 400°C.

1.3. Rôle du revêtement externe de pyrocarbone

Les observations morphologiques présentés dans le précédent paragraphe ont permis de mettre en évidence que la matrice voie liquide pouvait être totalement consommée alors que le revêtement externe de pyrocarbone était toujours présent. Ce constat n'est toutefois pas surprenant dans la mesure où des fissures débouchantes avaient été mises en évidence sur le matériau non vieilli. Le cliché de la **Figure 7** confirme que ces fissures constituent des chemins de propagation privilégiés des espèces oxydantes à cœur.

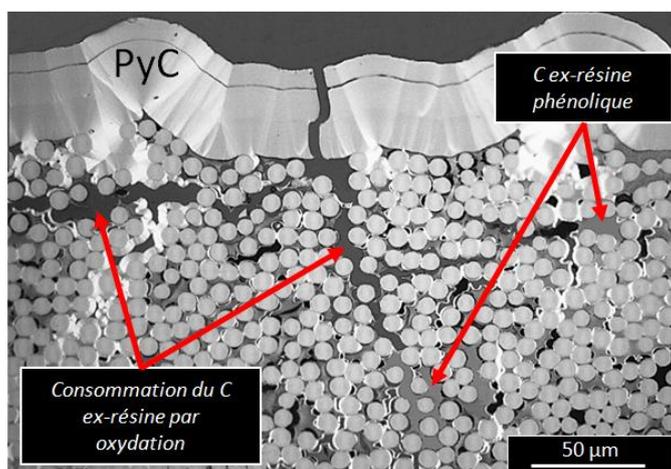


Figure 7 : Mise en évidence de l'oxydation préférentielle de la matrice voie liquide à travers les fissures du revêtement de pyrocarbone.

Sur la base de ces observations, il est apparu important de préciser l'influence de l'état de fissuration initial du revêtement externe de pyrocarbone sur la tenue à l'oxydation du composite. La première stratégie mise en place a consisté à pré-endommager des éprouvettes en traction jusqu'à une contrainte de 150 MPa (**Figure 8a**). Ce pré-endommagement provoque l'apparition de nouvelles fissures perpendiculaires au sens de chargement (**Figure 8b**). Dans les fils longitudinaux, le pas de fissuration est variable, compris entre 400 µm et plus de 1 mm dans les zones observées.

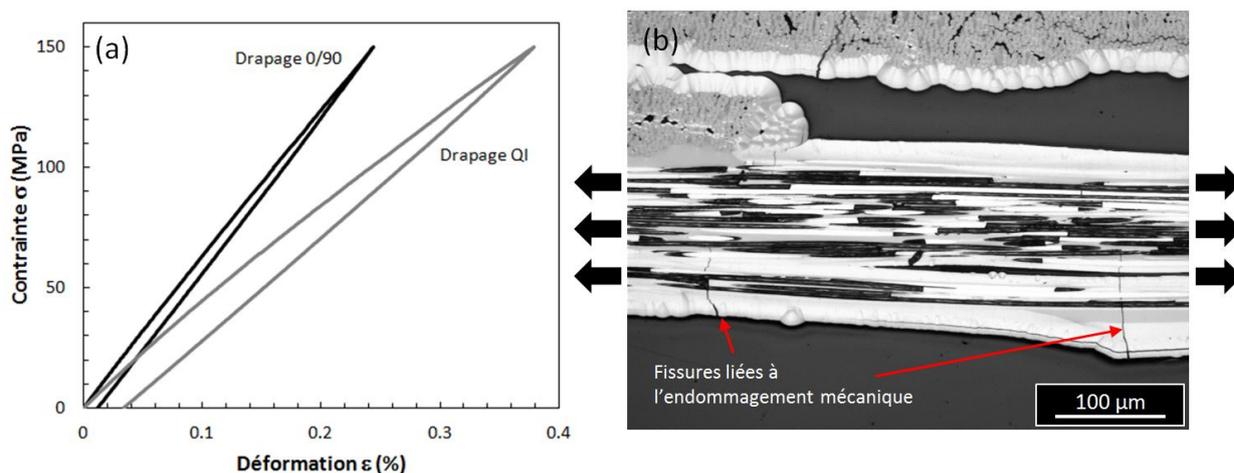


Figure 8 : Pré-endommagement du matériau composite à $\sigma = 150$ MPa. (a) courbe de comportement mécanique en traction. (b) micrographie associée. Les flèches noires indiquent le sens de chargement.

Les éprouvettes pré-endommagées sont ensuite vieillies dans les mêmes conditions que celles non pré-endommagées. Les essais ont été menés à 400°C sous air sec et sous air humide (Air/H₂O = 90/10). Les courbes de suivi massique présentées à la **Figure 9** permettent de constater que le pré-endommagement mécanique des éprouvettes ne modifie en rien la vitesse d'oxydation du matériau.

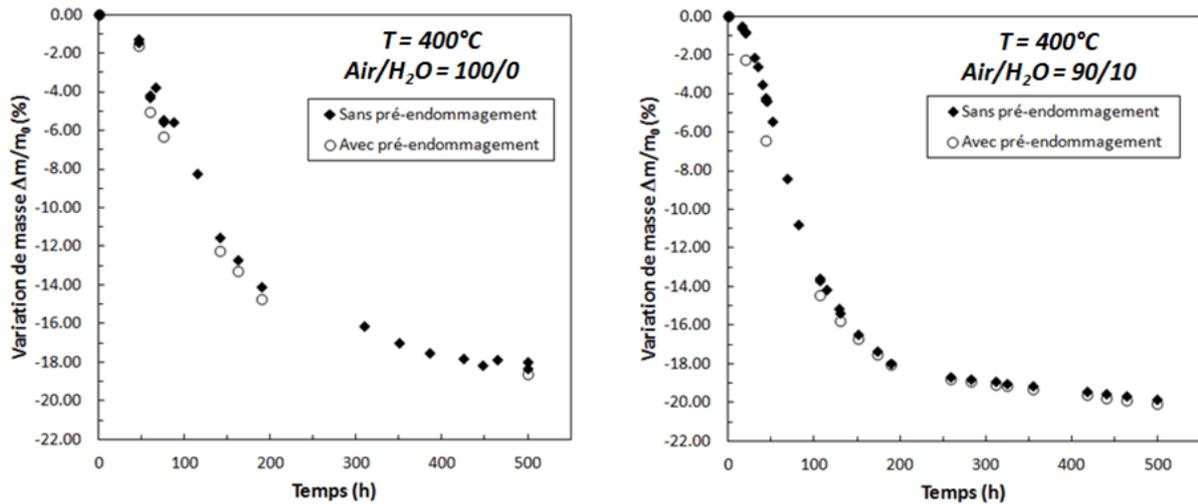


Figure 9 : Influence du pré-endommagement sur le suivi de variations massiques au cours du vieillissement.

L'obtention de ces résultats a ensuite conduit à déterminer si l'absence de revêtement au niveau des faces usinées pouvait perturber la vitesse de perte de masse du composite. Des échantillons ont alors été redécoupés à partir des éprouvettes fournies afin que les faces usinées ne soient plus revêtues de pyrocarbone. Cette étude revient, ni plus ni moins, à évaluer l'intérêt du 2nd cycle de CVI vis-à-vis de la tenue à l'oxydation du matériau. Dans la mesure où le facteur de forme surface/volume n'est pas rigoureusement identique entre les éprouvettes et les échantillons usinés, les courbes de suivi massique présentées à la **Figure 10** sont exprimées par rapport à la masse initiale (%) et à la surface externe des échantillons (mg/cm²). Les résultats montrent que la couche de pyrocarbone n'a aucun rôle vis-à-vis de la sensibilité à l'oxydation du matériau. L'état de fissuration initial du matériau et la faible réactivité de la couche de pyrocarbone dans ce domaine de température sont tels que la diffusion des espèces oxydantes à cœur n'apparaît pas comme une étape limitante. Cette constatation vient confirmer l'interprétation des observations sur les éprouvettes revêtues qui montraient que l'oxydation se faisait de façon homogène à cœur.

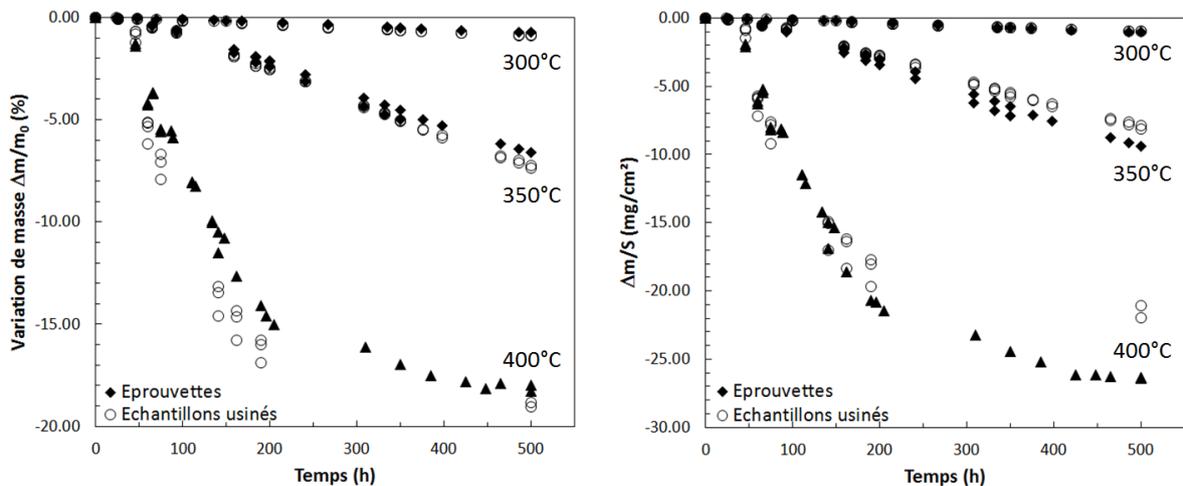


Figure 10 : Influence de l'absence de revêtement externe de pyrocarbone au niveau des faces usinées sur le suivi massique du matériau au cours de vieillissements sous air sec.

2. Détermination des propriétés mécaniques résiduelles

2.1. Comportement mécanique en traction

Les courbes de comportement du SepCarb A01 sous sollicitation de traction uniaxiale sont reportées à la **Figure 11** pour les deux types de drapage considérés (0/90 et QI). Pour les éprouvettes saines (non vieilles), des essais de traction monotone et de traction cyclée ont pu être réalisés. Dans ce dernier cas, le pas de cyclage est fixé tous les 0,1% de déformation. Les courbes font apparaître un premier domaine élastique faiblement étendu (environ 34MPa pour le drapage QI et 42MPa pour le 0/90) suivi d'un domaine non linéaire au cours duquel le composite s'endommage. Le composite élaboré selon la séquence de drapage 0/90 présente des valeurs de contrainte à rupture plus élevées, en accord avec une proportion de fibres orientées dans l'axe de sollicitation plus importante. Les propriétés mesurées sont rassemblées dans le **Tableau 2**.

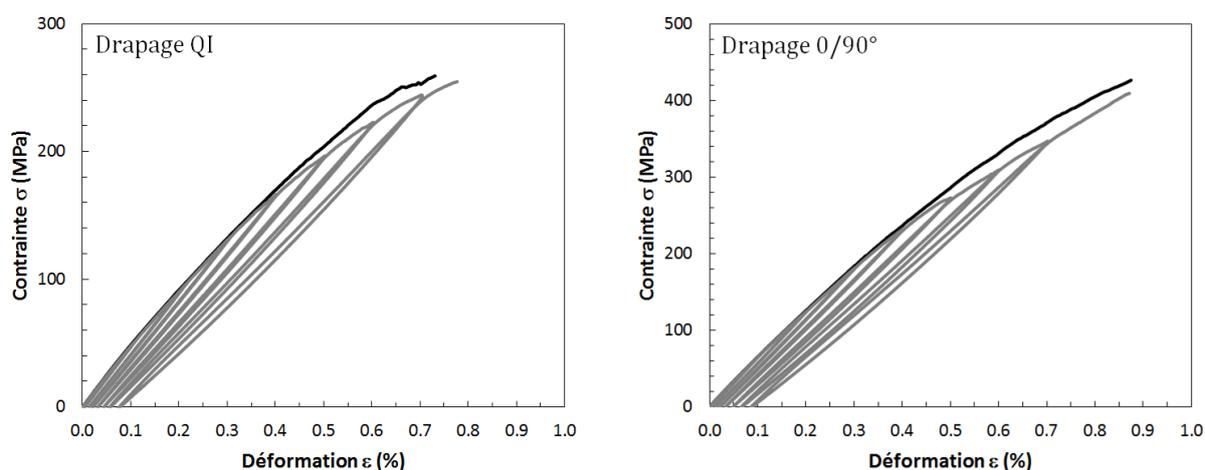


Figure 11 : Comportement mécanique en traction du composite SepCarb A01 (drapage QI et 0/90) non vieilli.

Tableau 2 : Propriétés mécaniques extraites des essais de traction réalisés sur le SepCarb A01.

Séquence de drapage	Module E (GPa)	Contrainte σ^R à rupture (MPa)	Déformation ε^R à rupture (%)
0/90	68 ± 4	416 ± 9	$0,87 \pm 0,03$
QI	50 ± 4	257 ± 5	$0,76 \pm 0,07$

L'enregistrement de l'émission acoustique débute pour une contrainte d'environ 10 MPa pour les deux séquences de drapage puis se développe de façon exponentielle jusqu'à la rupture, de sorte que l'essentiel des événements se situent à proximité de la rupture (**Figure 12**). Le nombre d'événements acoustiques enregistrés lors des essais cyclés montrent que celui-ci est plus important pour le drapage 0/90 que pour le drapage QI. Aucune activité acoustique n'est enregistrée au cours des cycles, la dissipation par frottement lors de la fermeture et de l'ouverture des fissures n'est pas suffisante pour générer des signaux détectables.

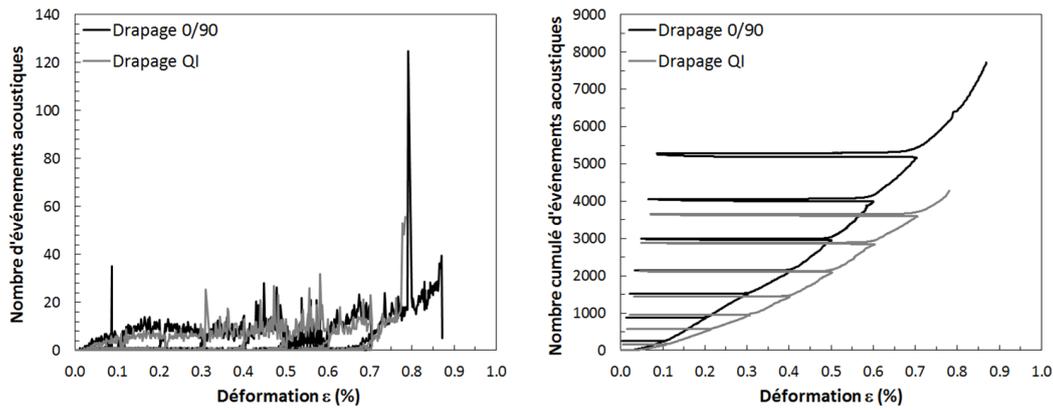


Figure 12 : Enregistrement de l'émission acoustique lors des essais de traction cyclée pour les deux drapages 0/90 et QI.

La détermination de la perte de rigidité, représentative de l'évolution de l'endommagement subi par le matériau, est similaire pour les deux séquences de drapage (Figure 13a). D'après O. Siron et al. [Siron 1998], la perte de rigidité ne devient significative qu'à partir du développement de la macro-fissuration matricielle. Pour un même état d'endommagement, la déformation résiduelle à charge nulle apparaît légèrement supérieure pour le drapage 0/90 au-delà de 0,5% de déformation (Figure 13b, 13c). Ce constat peut être relié à une dissipation d'énergie plus importante. L'ouverture des cycles et l'activité acoustique enregistrée sont en effet supérieures pour ce drapage (Figure 13d, Figure 12). Bien que le comportement mécanique du composite soit sensible à l'orientation des plis, il semble néanmoins que les modes d'endommagement soient assez proches pour les deux séquences de drapage.

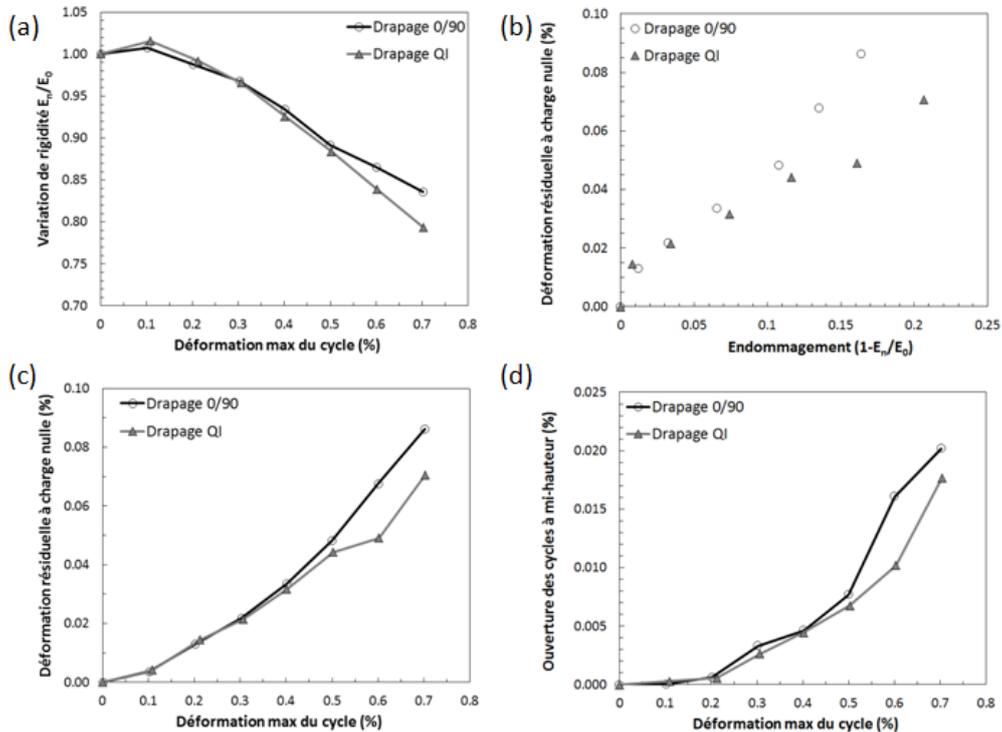


Figure 13 : Exploitation des cycles de charge-décharge enregistrés lors des essais de traction cyclée.

Les éprouvettes rompent par délaminage, les longueurs d'extraction sont d'environ 15 mm quelle que soit la séquence de drapage (**Figure 14a**). L'observation des faciès de rupture met en évidence que les fibres sont largement extraites de leur gaine matricielle, particulièrement au centre des torons (**Figure 14b**). L'endommagement du composite après rupture a également été caractérisé sur des sections polies orientées dans le sens de sollicitation de traction (**Figure 14c, 14d**). Des fissures intra-fil perpendiculaires au sens de chargement sont observables dans les torons transversaux et de façon plus marquée dans les torons longitudinaux où le pas de fissuration est compris entre 150 et 400 μm pour les deux drapages. Ces fissures se propagent dans les blocs de matrice voie liquide et dans la couche de pyrocarbone. Les plis à $\pm 45^\circ$ contiennent également des fissures transverses ainsi que des fissures obliques dont certaines sont déviées à l'interface des torons. D'importantes décohésions entre les torons peuvent être observées de même que des décollements entre les plis, en accord avec la rupture par délaminage des éprouvettes.

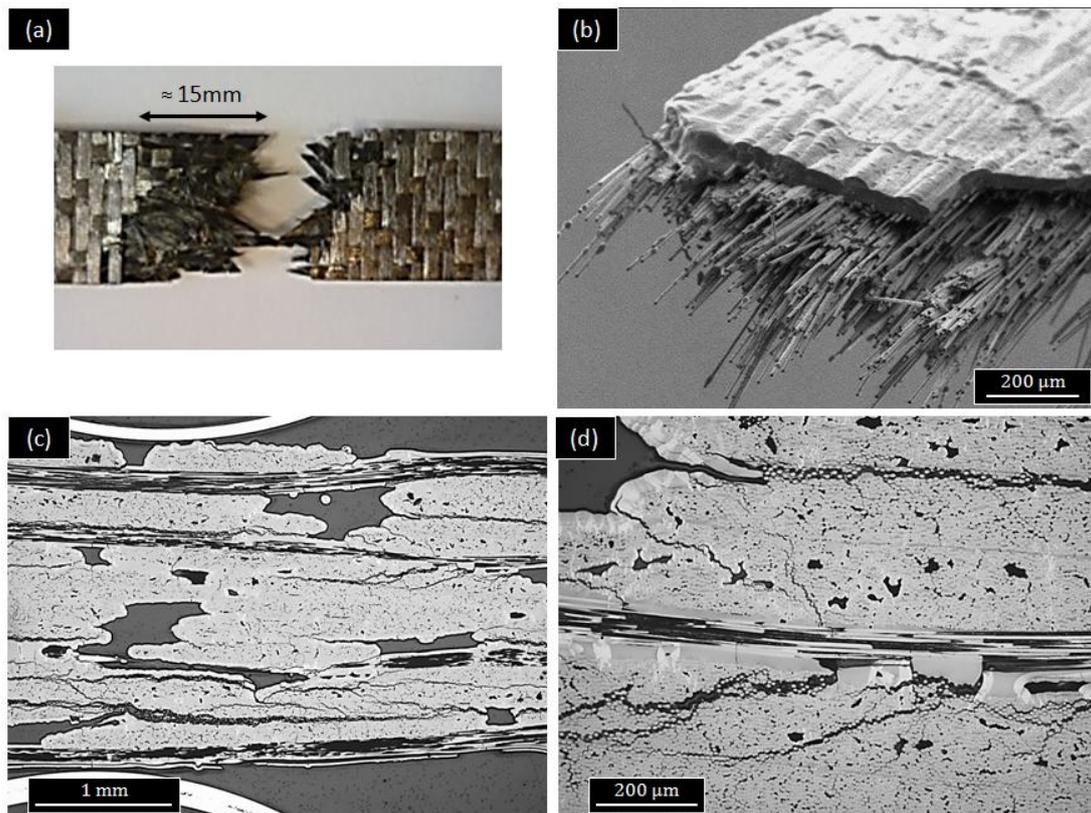


Figure 14 : Observation de l'endommagement du SepCarb A01 (drapage QI) après traction. (a) Rupture par délaminage des éprouvettes. (b) Extraction des fibres de la gaine matricielle. (c) et (d) Présence de fissures longitudinales se propageant à l'interface des fils (délaminage).

Comme cela a pu être précisé au cours du chapitre 2, la réalisation d'essais de traction avec cycles de charge-décharge a rapidement été abandonnée au profit d'essais de traction monotone. L'absence de cohésion entre les plis du matériau après vieillissement (**Figure 15**) perturbe largement la mesure de la déformation par les extensomètres placés en vis-à-vis sur les tranches de l'éprouvette, rendant par conséquent impossible l'exploitation des boucles d'hystérésis.



Figure 15 : Mise en évidence du délaminage des éprouvettes vieillies sollicitées en traction jusqu'à rupture ($\Delta m/m_0 \approx -5\%$).

L'allure des courbes de traction monotone pour différents taux de perte de masse est présentée à la **Figure 16** pour des éprouvettes QI oxydées à 400°C sous air sec.

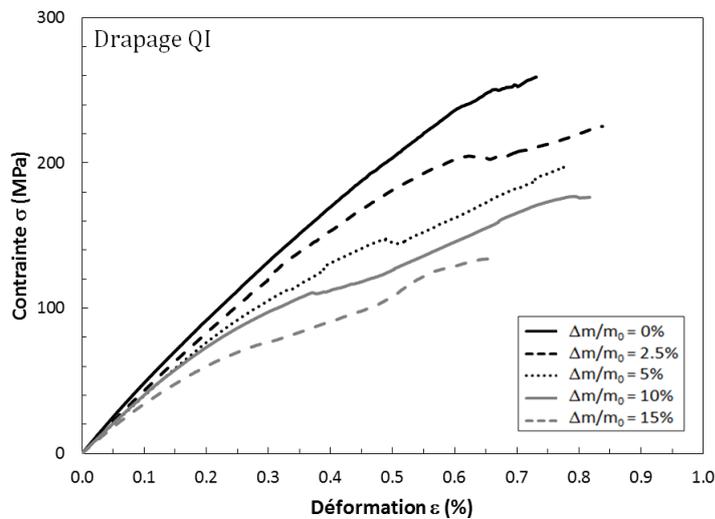


Figure 16 : Influence de la perte de masse sur le comportement mécanique en traction du SepCarb A01 (drapage QI) pour des cycles d'oxydation réalisés sous air sec à 400°C.

L'oxydation conduit à une importante dégradation du comportement mécanique, y compris pour les faibles taux de perte de masse. L'évolution des propriétés mécaniques résiduelles est similaire pour les deux types de drapage considérés et semble peu influencée par la température de vieillissement et la présence d'humidité dans la phase oxydante. Il est toutefois difficile de conclure quant à un réel effet de la température dans la mesure où la majorité des éprouvettes ont été oxydées à 350 et 400°C pour atteindre différents taux de perte de masse sur des durées raisonnables (cf. **Figure 1**). Les évolutions des valeurs de contraintes à rupture et de module initial en fonction de la perte de masse sont présentées à la **Figure 17** où $\sigma_{réf}^R$ et $E_{réf}$ représentent respectivement la contrainte et le module initial obtenu sur les éprouvettes non vieillies.

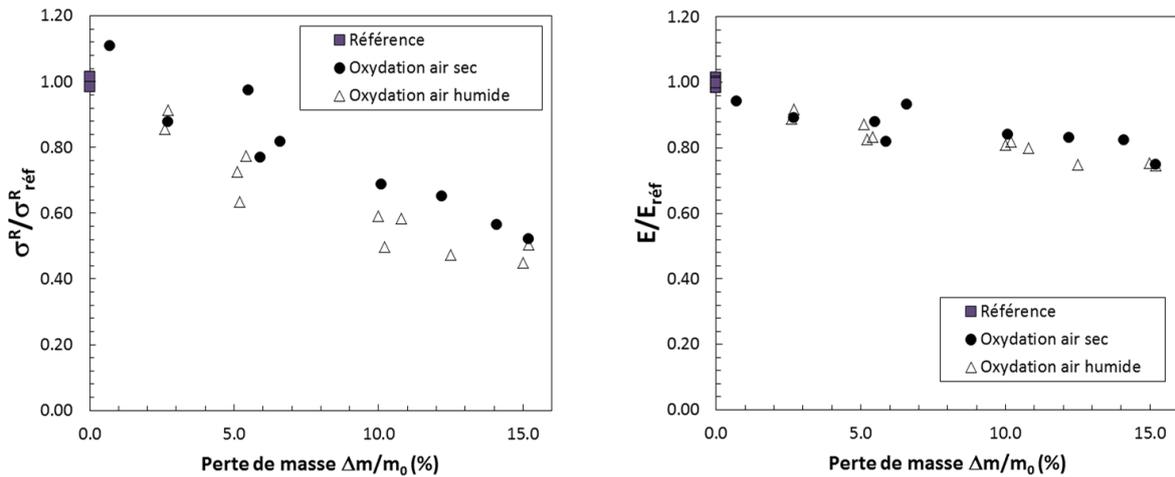


Figure 17 : Influence de l'oxydation sur les valeurs de contrainte à rupture et de module initial en traction.

Pour une perte de masse de 2,5%, la contrainte à rupture et le module sont abaissés de 10% environ. Pour une perte de masse de 5%, la contrainte chute de 25-30% environ et le module de 16%. Pour des pertes de masse encore plus élevées, l'effet sur les valeurs de contraintes à rupture est encore plus marqué avec des chutes de 50% environ de contrainte et 25% pour le module. Un autre aspect à relever est la diminution globale de la contrainte de début d'émission acoustique et de la limite élastique du matériau après vieillissement (Figure 18). La limite élastique considérée ici correspond à la contrainte au-dessus de laquelle l'écart à la linéarité varie de plus de 2%. Le matériau vieilli aurait ainsi tendance à s'endommager pour des valeurs de contraintes plus faibles.

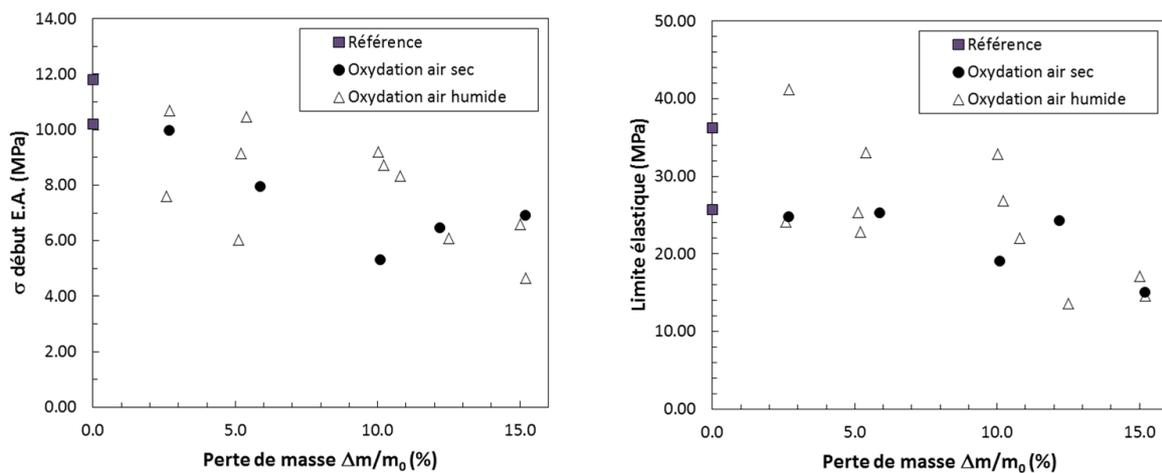


Figure 18 : Mise en évidence de la diminution de la contrainte de début d'émission acoustique et de la limite élastique suite aux vieillissements en milieu oxydant.

L'enregistrement de l'émission acoustique fait par ailleurs logiquement apparaître une diminution du nombre cumulé d'événements avec la consommation progressive de la matrice voie liquide (Figure 19).

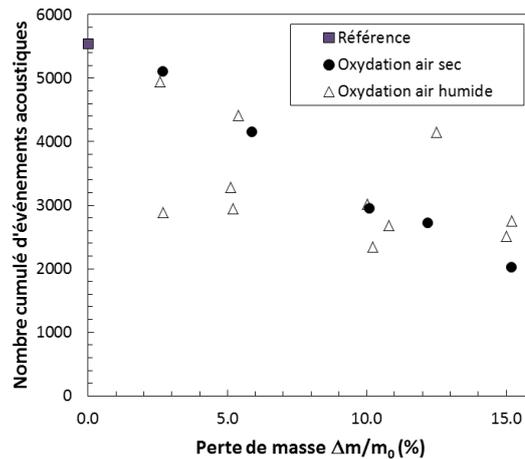


Figure 19 : Evolution du nombre cumulé d'événements acoustiques enregistré après vieillissement du composite en milieu oxydant (drapage QI).

Les observations morphologiques réalisées après les essais de traction confirment le développement du délaminage des éprouvettes après vieillissement (**Figure 20**). Pour des pertes de masse de 2,5%, le début d'oxydation des blocs de matrice voie liquide semble favoriser la propagation de fissures inter-torons ainsi qu'entre les différentes strates du matériau (**Figure 20a**). Ce phénomène est encore plus marqué pour une perte de masse de 5%. La couche de pyrocarbone est localement désolidarisée du toron. Les fissures de délaminage sont largement ouvertes (**Figure 20b**). Les plis à $\pm 45^\circ$ présentent des fissures perpendiculaires à l'axe de sollicitation (**Figure 20c**). Dans les fils longitudinaux, le pas de fissuration est compris entre 300 et 500 μm environ. Pour des pertes de masse de 10%, la consommation de la matrice est telle qu'il n'y a plus de cohésion entre les différents torons (**Figure 20d**). Seul le pyrocarbone assure quelques liaisons locales mais celles-ci sont rapidement rompues. La matrice qui n'a pas été encore consommée ne permet plus de répartir les contraintes dans le matériau, expliquant l'abaissement des propriétés mécaniques. Pour des pertes de masse de 10 et 15%, les pas de fissuration dans les fils longitudinaux sont de l'ordre de 500 à 600 μm .

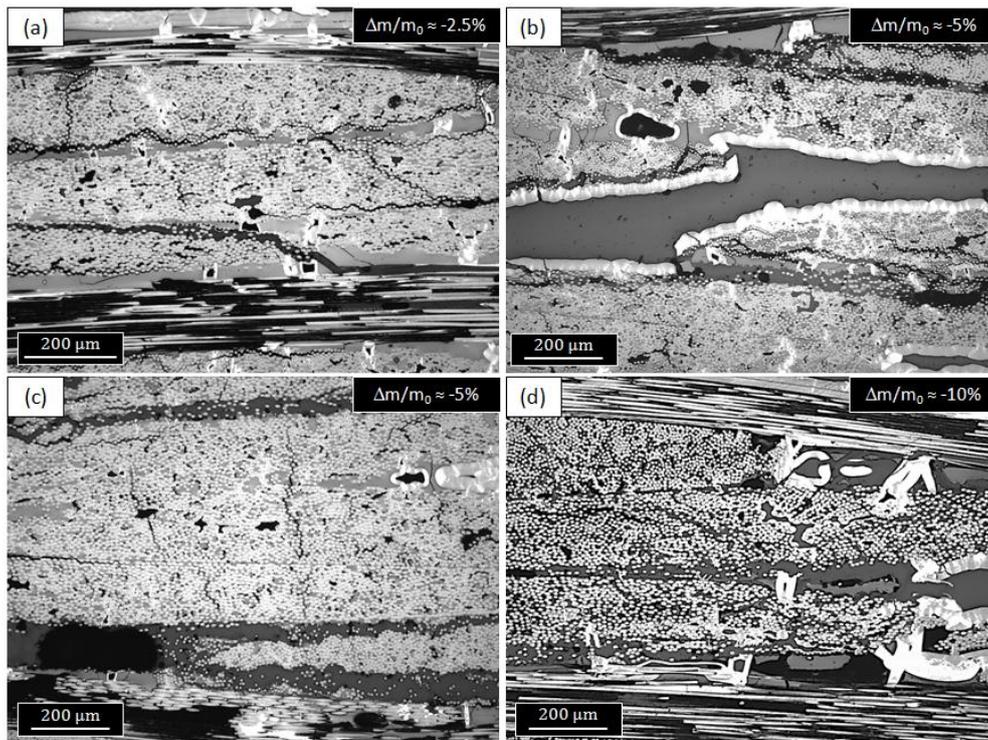


Figure 20 : Observation de l'endommagement sur composite QI sollicité en traction après vieillissement. (a) $\Delta m/m_0 \approx -2,5\%$. (b) et (c) $\Delta m/m_0 \approx -5\%$. (d) $\Delta m/m_0 \approx -10\%$.

2.2. Comportement mécanique en flexion trois points

Les courbes obtenues lors des essais de flexion trois points sur le composite non oxydé sont présentés à la **Figure 21**. Pour les deux séquences de drapage, le comportement est très similaire. La courbe correspondant au drapage QI présente néanmoins une inflexion plus marquée au-delà de 250 N. La rupture fait intervenir un mécanisme de fissuration multiple, en accord avec le fait que les interfaces fibre/matrice ne soient pas fortement liées. Les propriétés extraites de ces courbes sont reportées dans le **Tableau 3**.

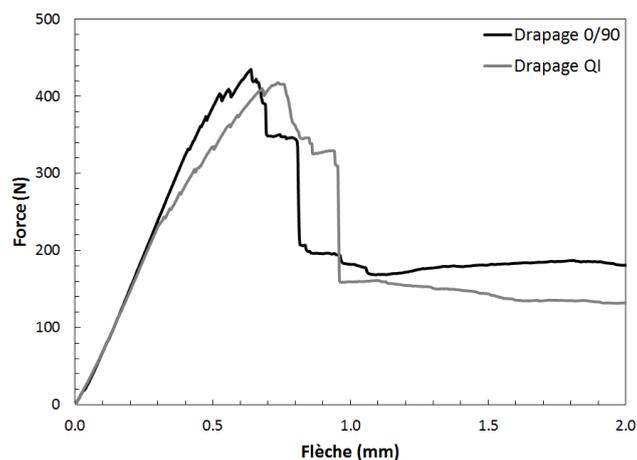


Figure 21 : Courbes de flexion 3 points du SepCarb A01

Tableau 3 : Propriétés extraites des essais de flexion 3 points traction réalisés sur le SepCarb A01.

Séquence de drapage	Module apparent de flexion E^{flex} (GPa)	Force max F^R à rupture (MPa)	Flèche à rupture f^R (mm)
0/90	35 ± 3	438 ± 7	$0,56 \pm 0,14$
QI	32 ± 3	418 ± 13	$0,71 \pm 0,07$

La **Figure 22** présente l'influence de la perte de masse sur l'allure des courbes de flexion 3 points pour des éprouvettes 0/90 oxydées à 400°C sous air sec. La rupture et le module sont largement diminués à mesure que l'oxydation progresse. Pour des pertes de masse supérieures à 5%, la consommation de la matrice modifie les transferts de charge et la rupture du matériau se déroule selon un mécanisme plus progressif.

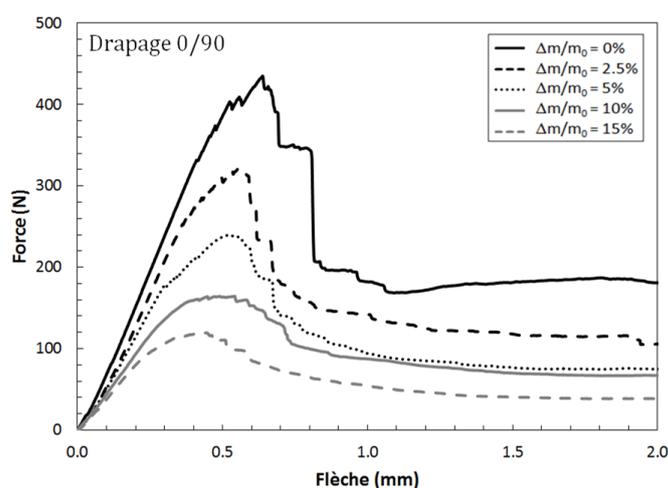


Figure 22 : Influence de la perte de masse sur le comportement mécanique en flexion 3 points du SepCarb A01 (drapage 0/90) pour des cycles d'oxydation réalisés sous air sec à 400°C.

Les valeurs de force à la rupture et de module sont reportées à la **Figure 23** pour toutes les conditions d'oxydation testées. Les mêmes tendances sont observées sur les deux types de drapage. Les caractéristiques chutent brutalement de 20% environ pour une perte de masse de seulement 2,5%. A 5% de perte de masse la force est diminuée de 40 à 45% et le module apparent de 30%. Au-delà, l'effondrement des caractéristiques se poursuit jusqu'à atteindre des diminutions de force et de module respectivement de 70% et de 55% lorsque la matrice voie liquide est totalement oxydée. Pour des pertes de masse inférieures à 2%, C. Ahearn et al. [**Ahearn 1996**] constataient une augmentation de la résistance à la flexion lorsque l'oxydation était réalisée sous air à 420°C. Cette évolution s'expliquait par un affaiblissement la liaison fibre/matrice qui permettait une meilleure utilisation de la résistance des fibres tout en empêchant la propagation d'une fissure catastrophique. Dans la mesure où le matériau étudié ici ne présente pas de rupture fragile avant oxydation, la même tendance ne peut être observée. Les résultats obtenus font par ailleurs apparaître une dégradation des propriétés encore plus marquée en flexion trois points qu'en traction dans la mesure où la matrice est davantage sollicitée.

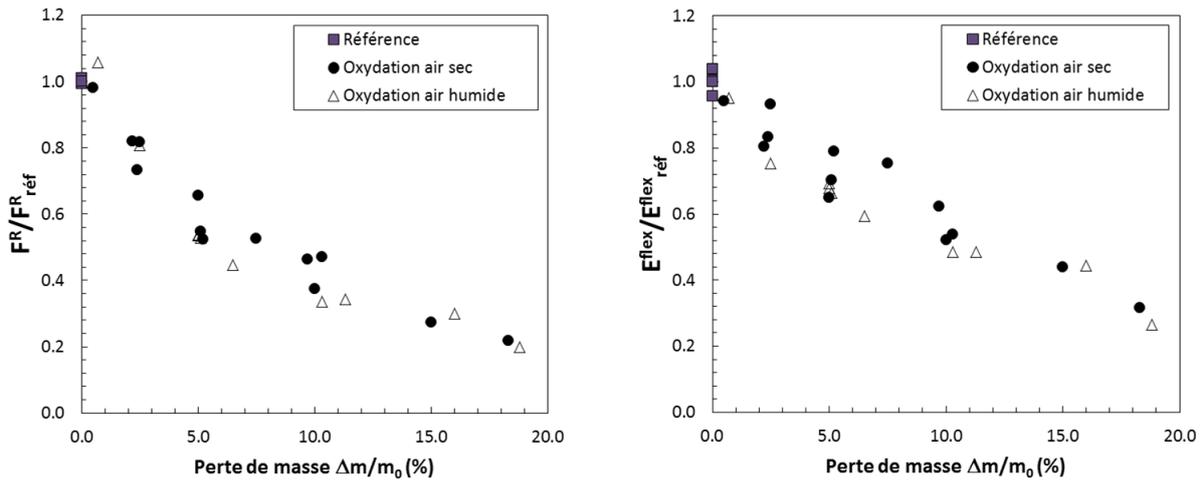


Figure 23 : Influence de l'oxydation sur la force à rupture et le module apparent de flexion.

A l'issue des essais de flexion, les éprouvettes ne sont pas totalement rompues (**Figure 24**). Pour les éprouvettes non vieilles, la rupture des fils longitudinaux s'amorce au niveau de la partie en compression mais ceux-ci ne rompent pas dans un unique plan perpendiculaire au matériau. Les fils longitudinaux dans la zone en traction ne sont pas rompus mais présentent des fissures transverses avec un pas compris entre 250 et 600 μm . Des fissures longitudinales se propageant à l'interface des torons et des plis peuvent être observées. Les décohésions inter-torons les plus marquées sont localisées à proximité de la rupture des fils longitudinaux. Des fissures orientées avec un angle de 45° environ sont également présentes, notamment au niveau du plan moyen où les contraintes de cisaillement sont les plus fortes.

Après oxydation, la consommation de la matrice voie liquide à la périphérie des torons et entre les différentes strates du matériau, conduit inévitablement à un plus fort délaminage. La création de zones de décohésions limite d'autant plus la propagation de fissures perpendiculaires aux torons. A 5% de perte de masse, des fissures liées au cisaillement sont toujours présentes et sont nettement plus ouvertes que sur le matériau non vieilli. Ces fissures s'accompagnent de décohésions entre les torons longitudinaux et transversaux. Pour des pertes de masse supérieures, le matériau ne présente plus véritablement de cohésion. Pour cette raison, les valeurs de force à rupture sont faibles et semblent évoluer de façon moins marquée avec l'augmentation de la perte de masse. De plus, un phénomène de matage commence à intervenir de façon marquée lorsque l'oxydation progresse (notamment pour des pertes de masse supérieures ou égales à 10%).

Si l'influence de l'oxydation sur l'allure des courbes de flexion (**Figure 22**) est similaire à celle décrite par P. Crocker et al. [**Crocker 1991**], les raisons sont en revanche différentes. Ces auteurs rapportent en effet que la rupture de leur composite C/C 2D présente moins de fissures de délaminage et davantage de fissures se propageant au travers des torons après oxydation. Cette modification de comportement est alors attribuée par les auteurs à une oxydation préférentielle des interfaces fibre/matrice plutôt que des interfaces toron/toron. Dans le cadre de la présente étude, le phénomène est inverse puisque la consommation de la matrice voie liquide provoque justement un important délaminage des éprouvettes (**Figure 24**). Ainsi, la rupture plus progressive du composite s'explique davantage par les décohésions créées qui limitent la propagation de fissures perpendiculaires aux torons que par une oxydation des interfaces fibre/matrice.

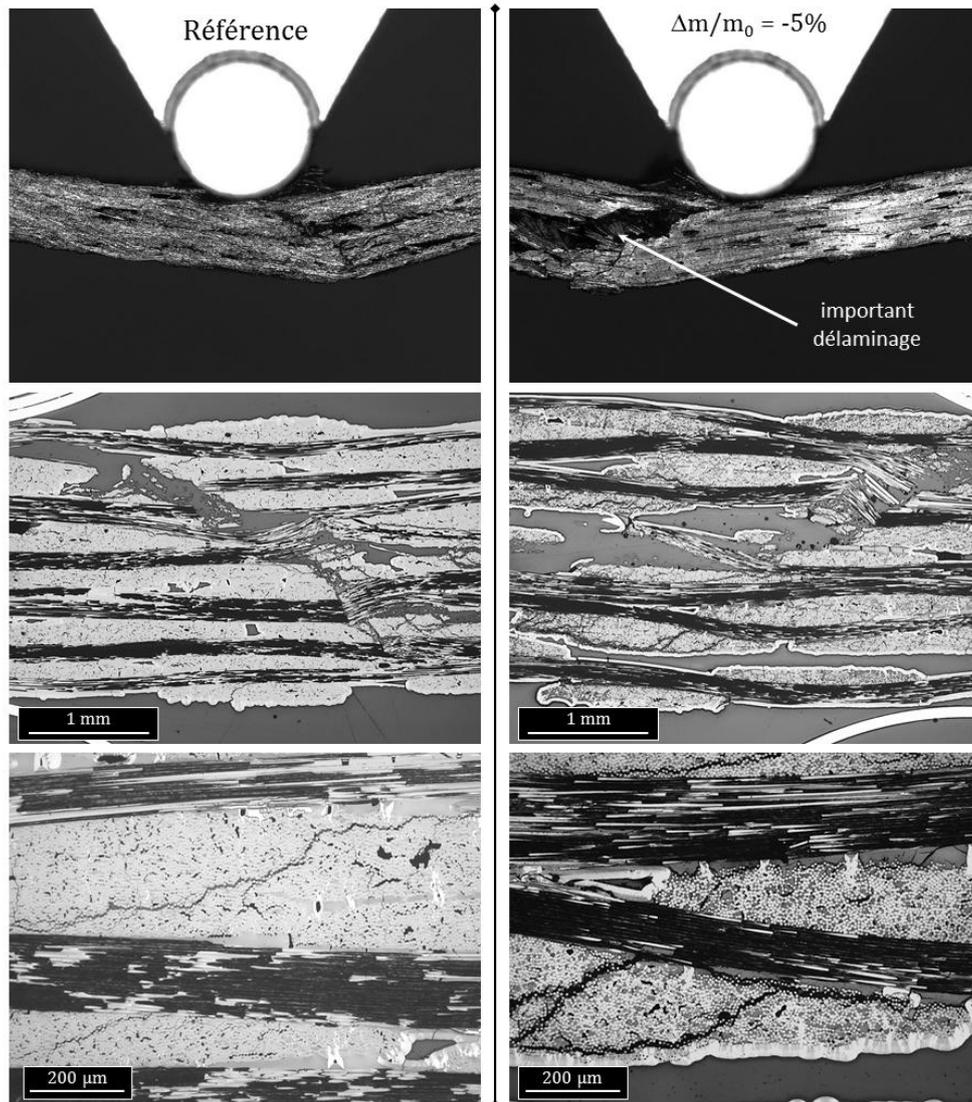


Figure 24 : Observation de l'endommagement sur composite 0/90 sollicité en flexion 3 points. A gauche : composite non vieilli. A droite : composite oxydé à 400°C sous air sec ($\Delta m/m_0 \approx -5\%$)

3. Détermination de la durabilité du SepCarb A01 en milieu oxydant

A partir des résultats issus des essais mécaniques de traction et de flexion, il est manifeste que les propriétés du SepCarb A01 sont très rapidement dégradées lors de la consommation de la matrice voie liquide. Le critère de perte de masse limite à ne pas dépasser sera fixé ici à 5%. Pour une telle perte de masse, les évolutions morphologiques conduisent déjà à la création d'un important réseau de fissuration des blocs de matrice voie liquide. D'un point de vue du comportement en traction, ce critère correspond à un abaissement de 20-25% de la contrainte à rupture et une diminution du module élastique de 16%. En flexion la force à rupture est diminuée de 40% environ et le module apparent de 30%. Ainsi, le choix de cette valeur de perte de masse représente un critère réaliste pour déterminer la durabilité du composite d'étude.

Après avoir fixé un critère de perte de masse, les lois cinétiques déterminées sur éprouvettes peuvent être utilisées pour définir la durabilité du matériau en fonction de l'atmosphère considérée (air sec ou air humide). En imposant comme paramètre d'entrée la valeur de température de vieillissement, il devient possible de déterminer la durée d'exposition $t_{oxydation}$ correspondant à une perte de masse $\Delta m/m_0$ de 5% à partir de l'expression :

$$t_{oxydation} = \frac{\Delta m/m_0}{k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (2)$$

Les courbes de durabilité présentées à la **Figure 25** ont ainsi été calculées à partir des valeurs du facteur pré-exponentiel k_0 et de l'énergie d'activation apparente E_a fournies dans le **Tableau 1**.

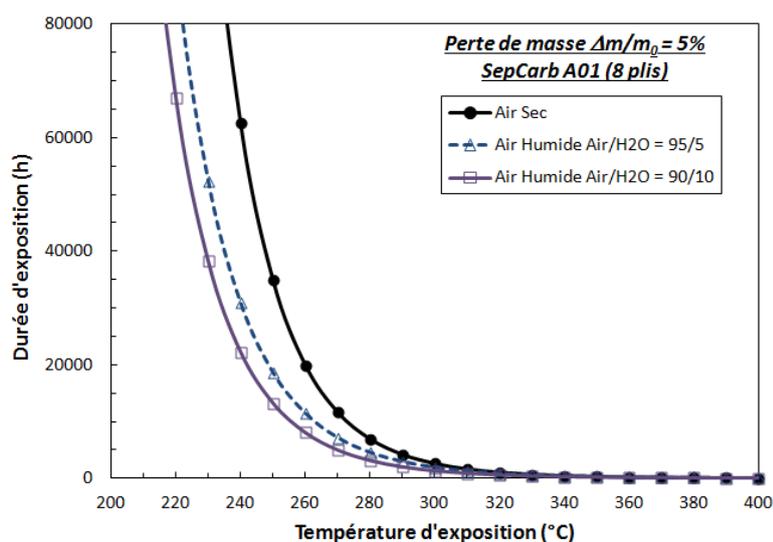


Figure 25 : Courbes de durabilité en milieu oxydant du SepCarb A01 simulées à partir des lois cinétiques d'oxydation déterminées sous air sec et sous air humide.

Selon la **Figure 25**, il est possible d'estimer que la température maximale d'utilisation du SepCarb A01, pour atteindre une durée de fonctionnement de 60000h, est d'environ 240°C sous air sec et 220 à 230°C sous air humide. Les fissures débouchantes présentes au niveau de la couche de pyrocarbone constituent des chemins de propagation des espèces oxydantes. Dans la mesure où la matrice ex-résine présente une forte réactivité vis-à-vis de l'environnement oxydant, la température maximale d'utilisation du matériau ne peut pas être très élevée. Ainsi, même si les cinétiques d'oxydation sont très lentes en dessous de 300°C, il n'en demeure pas moins que dans le cadre d'applications longues durées ces phénomènes peuvent aboutir à la dégradation progressive du comportement mécanique du matériau.

L'extrapolation des cinétiques d'oxydation pour déterminer la perte de masse théorique sur des durées nettement supérieures à celles des durées expérimentales doit néanmoins être prise avec précaution. Il est notamment nécessaire d'établir un certain nombre d'hypothèses et de s'assurer de leur validité.

La première consiste à admettre que les conditions expérimentales fixées pour « accélérer » les vieillissements sont effectivement représentatives des conditions rencontrées en service. Il est donc ici nécessaire de considérer que le mécanisme d'oxydation macroscopique du matériau est conservé entre 220-240°C et 400°C (température maximale fixée lors des vieillissements en milieu oxydant des éprouvettes). Si la validité de cette hypothèse n'est pas évidente à démontrer expérimentalement pour des raisons de durée d'essais, les résultats fournis au chapitre 3 concernant les essais d'oxydation à basse température du carbone ex-résine broyé ont permis de s'assurer que la valeur d'énergie d'activation apparente était conservée en dessous de 300°C. Ce résultat suggère ainsi que cette hypothèse peut être raisonnablement validée. En outre, ces résultats ont permis de mettre en évidence une dégradation chimique du carbone ex-résine pour des températures comprises entre 230 et 250°C, en accord avec les températures affichées ici.

La seconde hypothèse à considérer est que la température de vieillissement ne modifie pas l'évolution des propriétés mécaniques résiduelles du matériau. Les résultats obtenus sur fibres ont permis de montrer que la température pouvait justement avoir une influence non négligeable sur les caractéristiques mécaniques à rupture. Il n'est donc pas évident que les propriétés mécaniques du composite soient altérées de la même façon après ≈200h à 400°C qu'après 60 000h à 220-240°C. Pour autant, les différences de réactivité entre la matrice ex-résine et les constituants du composite sont telles que cette hypothèse peut être, là aussi, légitimement validée. A partir des lois cinétiques d'oxydation obtenues sur fibres, il est en effet possible de s'assurer que la perte de masse des fibres est négligeable pour un vieillissement de 60000h à 240°C, aussi bien sous air sec que sous air humide. Pour la condition la plus endommageante, c'est à dire un vieillissement sous air humide, la perte de masse serait de 0,6%. Il faut de plus préciser que cette perte de masse pourrait être atteinte si la totalité de la fibre était accessible aux gaz oxydants et, par conséquent, non recouverte de matrice. Dans les modèles de prévision du comportement à long terme des composites structuraux à matrice organique, le vieillissement thermique des fibres de carbone est d'ailleurs négligé pour des températures inférieures à 250°C [**Bank 1995**].

Une autre question soulevée par cette première approche est de savoir si les températures limites d'utilisation définies ici peuvent s'appliquer à des pièces de géométrie plus complexes. Pour un nombre de plis constant (8 plis), les dimensions de la pièce n'auront pas d'influence tant que le facteur de forme surface/volume sera globalement conservé (la perte de masse par unité de surface étant identique, la température limite de service peut être déterminée à partir des lois cinétiques surfaciques). Ces mêmes lois ne sont en revanche plus directement applicables dès lors que le nombre de plis est différent. Dans ce cas, la surface accessible de matrice ex-résine évolue de façon proportionnelle à l'épaisseur et non à la surface externe de la pièce puisque le matériau est intrinsèquement poreux et fissuré (oxydation à cœur). Toutefois, la masse de la pièce étant elle-même proportionnelle à l'épaisseur, la vitesse de perte de masse globale (%.h⁻¹) restera identique, en l'absence de toute restriction diffusive, de même que la température limite de service de la pièce.

Enfin, le dernier aspect qui pourrait être considéré est l'influence d'une sollicitation mécanique couplée aux phénomènes d'oxydation. Les vieillissements menés sous air sec et sous air humide sur des éprouvettes pré-endommagées en traction jusqu'à une contrainte σ de 150 MPa n'ont mis en évidence aucune influence sur la vitesse de perte de masse. Toutefois, ces essais d'oxydation n'ont

pas été réalisés sous charge et il ne peut pas être exclu que les contraintes mécaniques puissent avoir une influence sur la vitesse de dégradation du matériau.

Après avoir discuté de la pertinence des températures données ici, il est légitime de chercher à comparer ces performances par rapport à celles des composites à matrice organique élaborés à partir de résines dites « thermostables » (bismaléimide ou polyimide par exemple). Pour ces matériaux, les températures maximales de service sont actuellement de 150 à 180°C. Ainsi, l'utilisation du SepCarb A01 permettrait de gagner environ 50°C sur la température maximale d'utilisation. Ces performances peuvent paraître limitées, il ne faut néanmoins pas perdre de vue que le matériau étudié ne constitue seulement que la 1^{ère} génération de composites C/C élaborés selon un procédé « bas coût ». Ces matériaux sont par conséquent loin d'être optimisés, en particulier au niveau de la tenue à l'oxydation de la matrice voie liquide et au niveau de la texture fibreuse. Les voies d'amélioration potentielles restent ainsi encore très vastes.

▪ Amélioration de la tenue à l'oxydation de la matrice voie liquide

Les travaux présentés au cours du chapitre 3 sur le carbone ex-résine ont montré que les traitements thermiques permettaient de diminuer fortement la réactivité de ce constituant et donc d'augmenter potentiellement la température d'utilisation. Des traitements thermiques ont ainsi été réalisés sur éprouvettes de C/C afin d'estimer dans quelles proportions il était possible de repousser cette température. Les traitements thermiques ont été réalisés sous vide à 1200, 1600 et 1800°C avec une rampe à 2°C/min au-delà de 1000°C et un palier de 2h. Les éprouvettes ont ensuite oxydées sous air sec à 400°C afin de comparer les variations de masse (**Figure 26**).

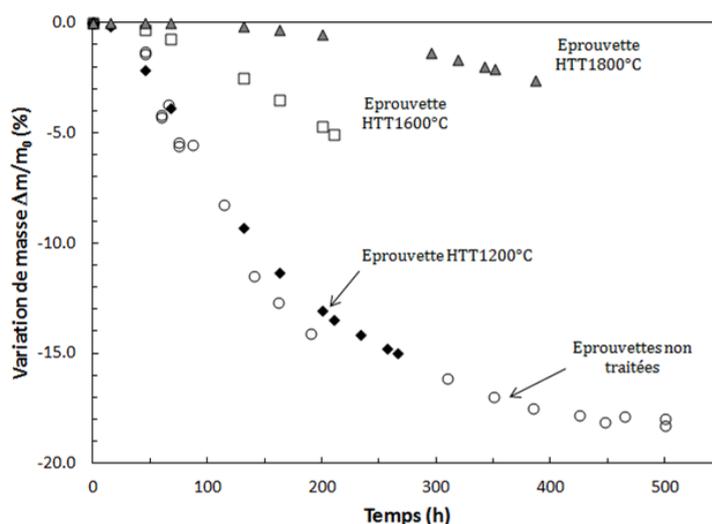


Figure 26 : Influence de la température de traitement thermique sur le suivi massique des éprouvettes au cours d'un essai d'oxydation sous air sec à 400°C.

Les traitements thermiques permettent de limiter fortement la perte de masse au cours du cycle d'oxydation. Toutefois, le traitement thermique à 1200°C ne modifie pas significativement la réactivité du composite. Cette observation n'est cependant pas surprenante dans la mesure où au cours de l'élaboration du composite les deux cycles de CVI sont réalisés après le cycle de

carbonisation. Compte tenu de la température mais surtout des temps de cycle imposés lors de l'infiltration de pyrocarbone, l'organisation du carbone ex-résine évolue largement. La spectroscopie Raman permet de facilement confirmer ce phénomène en suivant l'évolution la matrice voie liquide à chaque étape du procédé d'élaboration (**Tableau 4**).

Tableau 4 : Suivi de l'évolution structural par spectroscopie Raman de la matrice ex-résine à chaque étape du procédé d'élaboration.

Echantillon	FWHM _D (cm ⁻¹)
C/C (sans CVI)	178 ± 5
C/C (1 cycle CVI)	131 ± 2
C/C (2 cycles CVI)	133 ± 3
C/C (2 cycles CVI) + HTT1200°C	128 ± 3
C/C (2 cycles CVI) + HTT1600°C	93 ± 2
C/C (2 cycles CVI) + HTT1800°C	71 ± 2

Les résultats montrent clairement que le traitement thermique subi lors du cycle de CVI influence l'organisation de la matrice voie liquide. A l'issue du 1^{er} cycle d'infiltration, l'organisation du carbone ex-résine n'évolue plus et est pratiquement équivalente à celle du composite traité thermiquement à 1200°C. Ainsi, pour abaisser la réactivité du matériau composite, le traitement thermique doit être réalisé à une température supérieure à 1200°C (ou potentiellement à 1200°C mais sur des temps beaucoup plus longs). Les traitements à 1600 et 1800°C conduisent logiquement à une meilleure organisation et une densité de défauts plus faibles. Ces évolutions sont notamment mises en évidence sur les clichés de la **Figure 27**. Les plans empilés sont plus nombreux et plus étendus comparativement au composite brut où les domaines cohérents de la matrice ex-résine sont à peine visibles. Au bilan, avec un traitement thermique à 1200°C, la vitesse d'oxydation macroscopique du composite est abaissée d'un facteur 1,3. Pour un traitement à 1600°C, cette vitesse est diminuée d'un facteur 3. Enfin, après un traitement thermique à 1800°C, la vitesse de perte de masse est divisée par un facteur 9 environ.

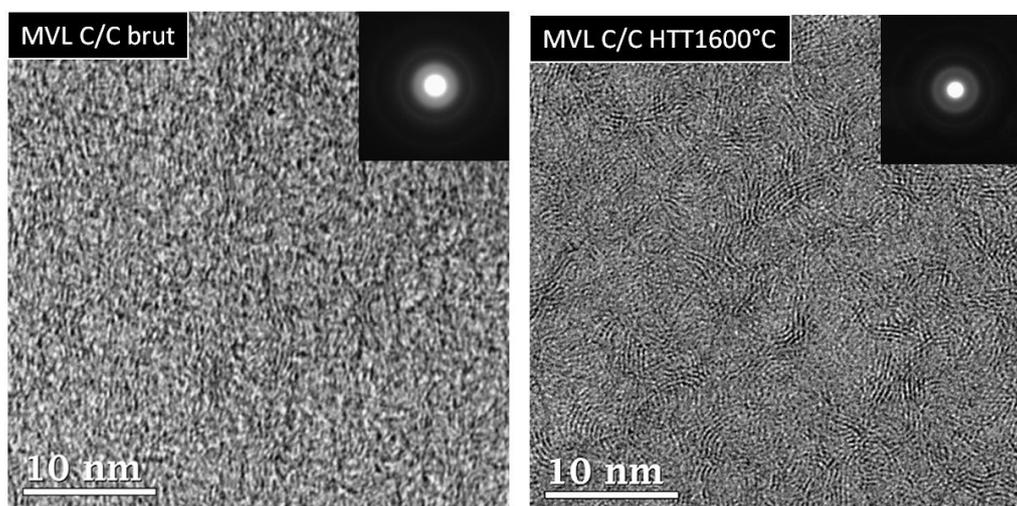


Figure 27 : Mise en évidence par MET de l'influence du traitement à 1600°C sur l'état d'organisation structural de la matrice voie liquide.

Les facteurs d'abaissement de la réactivité sur composite semblent donc en premier lieu moins marqués que ceux obtenus sur les échantillons de carbone ex-résine monolithique. Néanmoins, pour établir une véritable comparaison avec les expérimentations menées sur les blocs de carbone ex-résine, il convient de confronter la vitesse d'oxydation déterminée sur les blocs traités à 1600°C par rapport à ceux traités à 1200°C. La vitesse d'oxydation est alors divisée d'un facteur 5-6 environ, ce qui se rapproche davantage des résultats obtenus sur composite. L'écart qui demeure est alors lié aux évolutions morphologiques post traitement thermique. En effet, sur composite, les traitements thermiques provoquent l'apparition de nouvelles fissures dans le matériau et de nombreuses décohésions fibre/matrice, augmentant ainsi la surface réactive et favorisant une plus grande accessibilité des gaz oxydants à cœur (**Figure 28**). Ces constatations sont analogues à celles d'E. Duvivier [Duvivier 1997]. Le rapport d'abaissement de réactivité sur composite est par conséquent moindre que celui mesuré sur les blocs monolithiques.

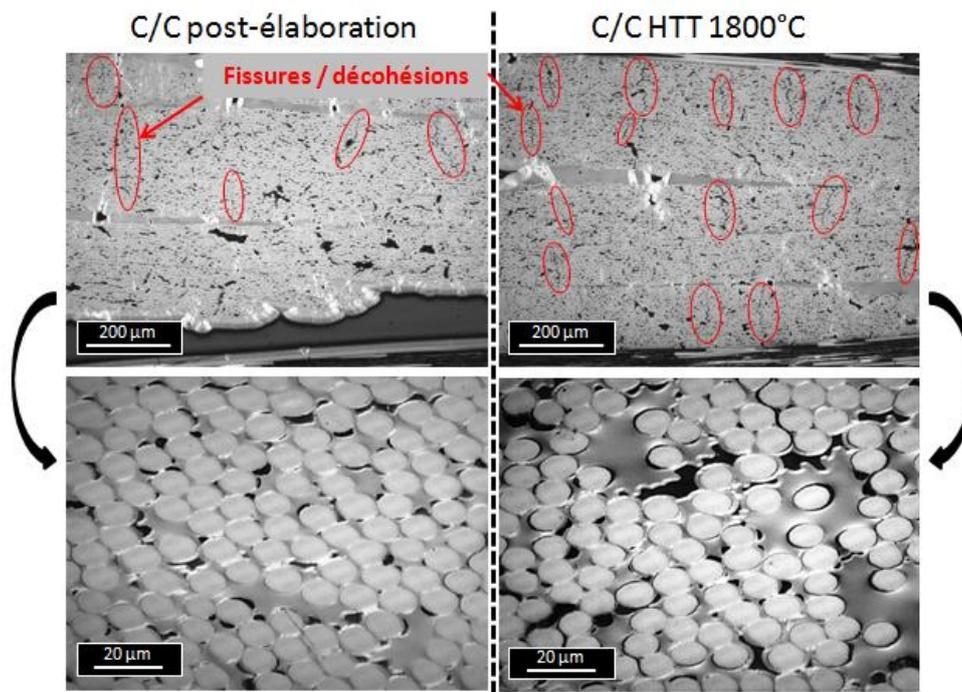


Figure 28 : Influence des traitements thermiques sur la morphologie du matériau composite.

En conservant le même critère de durabilité et la même valeur d'énergie d'activation apparente (en accord avec les résultats obtenus sur les blocs de carbone ex-résine phénolique), il est alors possible d'estimer, en première approximation, la température limite de service du composite traité thermiquement (**Figure 29**).

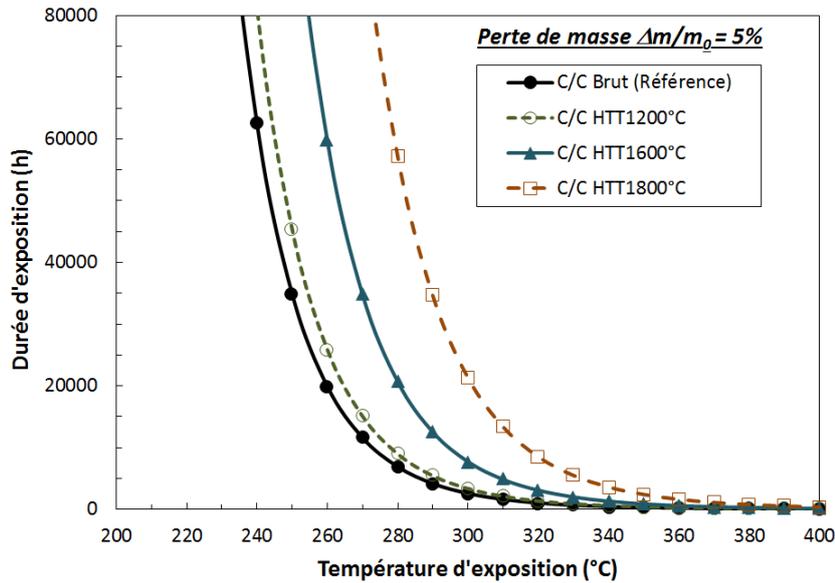


Figure 29 : Estimation du gain potentiel sur la durabilité en milieu oxydant du SepCarb A01 traité à 1600 et 1800°C.

Le gain potentiel serait alors de 20 et 40°C pour 60000h d'exposition après traitement à 1600 et 1800°C. Si les traitements thermiques étaient réalisés avant les cycles d'infiltration, il est vraisemblable que l'augmentation concernant la température limite de service serait plus marquée. L'infiltration de pyrocarbone permettrait de combler les fissures et de recouvrir les zones de décohésion et les porosités, limitant ainsi la surface réactive de matrice ex-résine. Par ailleurs, effectuer le traitement thermique avant les cycles de CVI permettrait potentiellement de limiter la fissuration de la couche externe de pyrocarbone. En effet, la liaison matrice/matrice serait plus faible (compte tenu de la plus faible densité de sites actifs de la matrice ex-résine) et surtout la microstructure de la matrice ex-résine n'évoluerait pas au cours de l'infiltration. Enfin, les observations morphologiques réalisées après vieillissement sur les éprouvettes traitées thermiquement révèlent que le phénomène de fissuration des blocs matriciels de carbone ex-résine n'apparaît plus pour des températures de traitement supérieures à 1600°C (Figure 30). Ainsi, l'établissement d'un meilleur état d'organisation structural permet également de limiter la fissuration de la matrice au cours de l'oxydation. Il est à noter que ces observations ne peuvent pas être reliées à une décohésion entre la matrice voie liquide et le pyrocarbone puisque les interfaces entre ces deux constituants restent fortement liées (Figure 31).

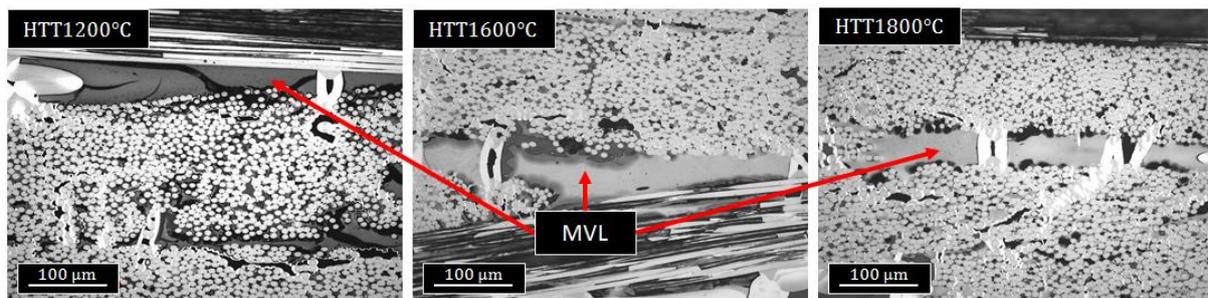


Figure 30 : Evolutions morphologiques post-vieillessement (400°C, Air Sec, $\Delta m/m_0 = -5\%$) sur les éprouvettes traitées thermiquement à 1200, 1600 et 1800°C.

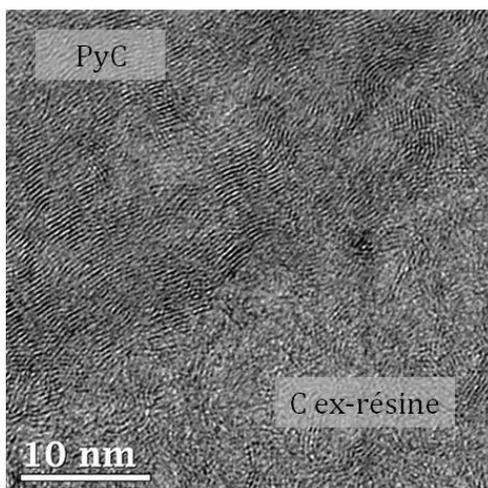


Figure 31 : Interface PyC/C ex-résine observée par MET dans le composite traité à 1600°C.

Enfin, des essais complémentaires de traction ont également été réalisés afin de vérifier que les traitements thermiques ne dégradent pas de façon trop marquée les propriétés mécaniques. Les courbes obtenues sont présentées à la **Figure 32**. Les caractéristiques à rupture et les valeurs de module ne semblent pas particulièrement abaissées. Toutefois, il faut signaler que le délaminage sur les éprouvettes non vieilles est plus important après traitement thermique. Il n'a notamment pas été possible d'exploiter les boucles d'hystérésis lors d'un essai de traction avec cycles de charge-décharge.

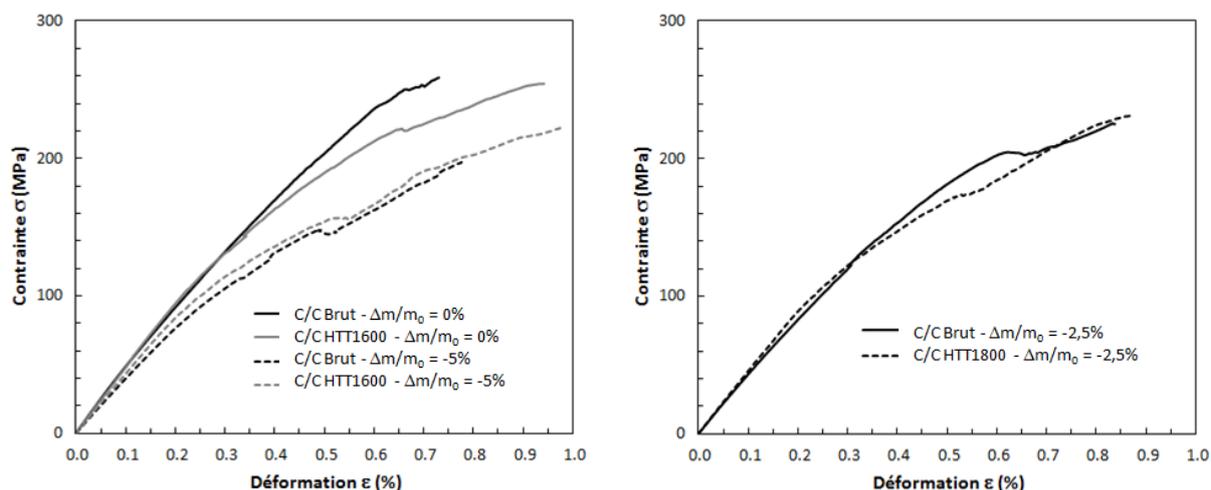


Figure 32 : Influence des traitements thermiques à 1600°C et 1800°C sur le comportement du SepCarb A01. Les essais d'oxydation ont été menés sous air sec à 400°C.

Conclusion

Les vieillissements en milieu oxydant réalisés sur éprouvettes ont mis en évidence une réactivité importante du matériau pour des températures supérieures à 300°C. Les fissures et les décohésions consécutives au procédé d'élaboration permettent la diffusion des espèces oxydantes à cœur. Il a été montré que l'absence de revêtement de pyrocarbone sur les faces usinées du matériau ne perturbait pas la cinétique de perte de masse. La diffusion des espèces oxydantes conduit à une oxydation préférentielle de la matrice voie liquide. Ce dernier constituant est en effet le plus réactif compte tenu de son faible état d'organisation structural. Le rôle néfaste de la vapeur d'eau dans la phase oxydante, déjà mis en évidence lors de l'étude sur les constituants élémentaires, a pu être confirmé sur composite. La cinétique de perte de masse des éprouvettes est ainsi plus rapide sous air humide que sous air sec. A 300 et 350°C, la perte de masse atteinte après 500h de vieillissement est doublée lorsque la phase oxydante est constituée de 10 kPa d'humidité en plus de l'oxygène. Le suivi ex-situ d'un bloc matriciel a, par ailleurs, permis de révéler la création d'un important réseau de fissures amorcé aux interfaces fibre/matrice et matrice/matrice après 1% de perte de masse. Ce réseau se développe jusqu'à environ 5% de perte de masse puis les blocs de matrice ex-résine sont ensuite consommés de part et d'autre des fissures créées.

La réalisation d'essais de traction et de flexion trois points a permis de caractériser le comportement mécanique du composite. Sous sollicitation de traction uniaxiale, le comportement du matériau est sensible à l'orientation des plis. La contrainte à rupture du drapage 0/90 est plus élevée que celle du drapage QI en accord avec une proportion de fibres orientées dans l'axe de sollicitation plus importante. En flexion trois points, les courbes de comportement sont très proches pour les deux séquences de drapage avec une force à rupture équivalente. Les essais réalisés sur les éprouvettes vieillies ont montré que la consommation de la matrice voie liquide conduisait à un abaissement significatif des caractéristiques mécaniques, y compris pour de faibles taux de perte de masse. Le délaminage des éprouvettes est beaucoup plus marqué après oxydation. Pour une perte de masse de 5%, la contrainte à rupture en traction et le module sont respectivement abaissés de 20-25% et 16%. Les facteurs d'abaissement sont encore plus élevés en flexion trois points. Pour un même taux d'avancement, la force à rupture chute de 40% et le module de 30% environ. L'effet de la température de vieillissement sur l'évolution des propriétés mécaniques résiduelles n'a pas pu être clairement étudié compte tenu des durées d'essais qu'auraient nécessitées les vieillissements à 300°C pour atteindre des pertes de masses suffisantes.

Le choix de durabilité retenue pour ce matériau est associé à une perte de masse de 5%. Il a été considéré qu'au-delà, le matériau ne présentait plus suffisamment de cohésion pour répondre à des applications structurales. Les lois cinétiques ont été alors utilisées pour déterminer la température et la durée limite de service correspondant à ce niveau de perte de masse. Pour une utilisation de 60000h, la température maximale est de 240°C sous air sec et 220-230°C sous air humide. Les différentes hypothèses qu'il est nécessaire d'établir pour valider cette approche ont été discutées. Le gain potentiel de ce matériau sur la température limite d'utilisation est d'environ 50°C par rapport aux composites à matrice organiques élaborés à partir de résines « thermostables ». S'il est généralement admis que l'oxydation du carbone n'est pas significative aux faibles températures, il n'en demeure pas moins qu'une exposition prolongée peut conduire à un abattement des

caractéristiques mécaniques. De plus, outre la tenue à l'oxydation, la détermination de la durabilité du matériau doit également prendre en compte l'ensemble des sollicitations subies, notamment mécaniques, et des dégradations induites avec leur mode de propagation en service.

Pour tenter de repousser cette température limite d'utilisation, une première voie d'amélioration a été explorée afin de limiter la réactivité de la matrice ex-résine en réalisant différents traitements thermiques. Le traitement à 1200°C ne permet pas d'améliorer de façon significative la tenue à l'oxydation du matériau. La spectroscopie Raman a permis d'expliquer ce résultat par le fait que la microstructure du carbone ex-résine évolue largement au cours du premier cycle d'infiltration de pyrocarbone. En effet, les durées du cycle d'infiltration sont telles que la structure de la matrice est pratiquement équivalente à celle obtenue après traitement à 1200°C pendant 2h. Les traitements à 1600 et 1800°C permettent quant à eux de repousser la température limite d'utilisation de 20 et 40°C environ mais favorisent davantage la création de fissures et de décohésions dans le matériau. En conséquence, le matériau traité à haute température présente une propension plus importante au délaminage mais les caractéristiques à rupture ne semblent pas pour autant clairement abaissées. Il serait alors plus pertinent de réaliser le traitement thermique avant les étapes d'infiltration de pyrocarbone, aussi bien pour la tenue à l'oxydation du matériau que pour son comportement mécanique. Une autre voie d'amélioration pourrait consister à utiliser une texture fibreuse 3D pour limiter les phénomènes de délaminage.

Enfin, l'amélioration de la tenue à l'oxydation du composite pourrait également passer par le remplacement du précurseur de matrice voie liquide. Des résultats obtenus lors d'une étude menée en marge de ce travail n'ont toutefois pas permis de mettre en évidence de réelles améliorations concernant la réactivité du résidu carboné. Une autre solution consisterait vraisemblablement à s'orienter vers l'utilisation d'une résine précéramique. Pour autant, il ne faut pas négliger l'influence de ces éventuelles voies d'amélioration sur le coût final du matériau. Dans le cadre d'applications aéronautiques, ce dernier paramètre revêt une grande importance.

Bibliographie

[Ahearn 1996] C. Ahearn, B. Rand. *Modification of the fibre-matrix bonding in a brittle carbon-carbon composite by controlled oxidation*. Carbon, 34, pp. 239-249, 1996.

[Bank 1995] L.C. Bank, T.R. Gentry. *Accelerated test methods to determine the long-term behavior of FRP composite structures: environmental effects*. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 14, pp. 559-587, 1995.

[Crocker 1991] P. Crocker, B. McEnaney. *Oxidation and fracture of a woven 2D carbon-carbon composite*. Carbon, 29, pp. 881-885, 1991.

[Duvivier 1997] E. Duvivier. *Cinétique d'oxydation d'un composite carbone/carbone et influence sur le comportement mécanique*. Thèse de l'Université de Bordeaux 1, 1692, 1997.

[Labruquère 2001] S. Labruquère, X. Bourrat, R. Pailler, R. Naslain. *Structure and oxidation of C/C composites: role of the interface*. Carbon, 39, pp. 971-984, 2001.

[Siron 1998] O. Siron, J. Lamon. *Damage and failure mechanisms of a 3-Directional carbon/carbon composite under uniaxial tensile and shear-loads*. Acta Materialia, 18, pp. 6631-6643, 1998.

Conclusion générale

Conclusion et Perspectives :

Ces travaux étaient associés à un projet collaboratif, COMPTINN, dont l'enjeu était d'obtenir des matériaux composites répondant aux exigences technico-économiques de l'aéronautique civile, pour des pièces de structures travaillant entre 150 et 400°C. Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse consistait à déterminer la durabilité en milieu oxydant d'une première génération de composites C/C (SepCarb A01) élaboré selon un procédé « bas coût » par Herakles.

Après avoir introduit la notion de structure multi-échelles des matériaux carbonés et les paramètres influençant leur réactivité, la démarche expérimentale mise en place proposait de caractériser, en premier lieu, les phénomènes d'oxydation sur les constituants élémentaires afin de mieux appréhender par la suite le comportement thermo-chimique du matériau composite.

La première approche à l'échelle des matériaux monolithiques a permis de mettre en évidence de grandes différences de vitesses d'oxydation macroscopiques pouvant aller jusqu'à 4 ordres de grandeur. Il a ainsi été montré que le carbone ex-résine phénolique était le constituant le plus sensible vis-à-vis de l'oxydation. Ce résultat est à relier au faible état d'organisation structurale de ce carbone, notamment mis en évidence par DRX et spectroscopie Raman. En effet, l'utilisation d'une résine thermodurcissable en tant que précurseur aboutit à un résidu intrinsèquement microporeux, constitués de segments de plans carbonés faiblement étendus et largement fautés. En conséquence, le nombre de sites actifs accessibles aux espèces oxydantes est très important et conduit à une rapide dégradation chimique de ce constituant dès les faibles températures de vieillissement. Des analyses chimiques ont de plus révélé la présence d'impuretés susceptibles de catalyser l'oxydation, bien que celles-ci soient présentes en faibles proportions. La réactivité de ce matériau peut finalement être fortement abaissée par traitement à haute température. Les réorganisations associées à la fin des phénomènes de carbonisation après traitement à 1600°C, ont notamment permis de diviser la surface active et la vitesse de perte de masse des échantillons d'un facteur 30 environ.

L'étude menée sur fibres de carbone a révélé que celles-ci étaient peu réactives à leur environnement. Une approche statistique originale, basée sur l'exploitation d'essais de traction sur fil, a permis de révéler que les caractéristiques à rupture des fibres étaient largement dégradées après vieillissement en milieu oxydant. Outre le pourcentage de perte de masse, la température d'oxydation aurait également une influence non négligeable sur les facteurs d'abaissement de la contrainte à rupture. Ainsi, après vieillissement à 600°C, la contrainte à rupture chute d'environ 35 à 40% pour une perte de masse de seulement 5%. A titre de comparaison, cet abaissement est compris entre 15 et 25% pour un même état d'avancement lorsque la température d'oxydation est fixée à 500°C.

Les résultats d'oxydation obtenus sur des dépôts de pyrocarbone ont montré que ce constituant possédait une réactivité intermédiaire par rapport au carbone ex-résine et aux fibres. Ils ont également permis l'évaluation d'une vitesse moyenne de recul des surfaces selon les conditions de vieillissement.

Bien que le rôle précis de l'humidité dans les mécanismes d'oxydation n'ait pu être établi, les vieillissements réalisés sous air humide ont néanmoins mis en évidence une diminution de l'énergie d'activation apparente et une légère augmentation de la vitesse de perte de masse des échantillons. Cette augmentation de réactivité ne peut toutefois pas être imputable à une oxydation directe du carbone par la vapeur d'eau compte tenu des faibles températures de vieillissement imposées.

La démarche s'est ensuite attachée à définir les cinétiques de perte de masse à l'échelle du matériau composite, pour des températures inférieures ou égales à 400°C. L'état de fissuration du revêtement de pyrocarbone et les décohésions consécutives au procédé d'élaboration conduisent au maintien d'une diffusion des espèces oxydantes à cœur. Il s'en suit alors une oxydation préférentielle de l'élément le plus réactif. La vitesse de dégradation chimique du matériau est ainsi très rapide jusqu'à 16% de perte de masse (pourcentage correspondant à la fraction massique initiale de matrice ex-résine), puis elle diminue ensuite largement, en accord avec une réactivité beaucoup plus faible du pyrocarbone et des fibres.

Des essais de traction et de flexion trois points réalisés sur des éprouvettes vieilles ont permis de caractériser l'évolution des propriétés mécaniques résiduelles du composite. Ces essais ont abouti au choix d'un critère de durabilité associé à une perte de masse de 5%. Pour une telle perte de masse, les blocs de matrice voie liquide sont déjà largement fissurés. La contrainte à rupture en traction et le module sont respectivement abaissés de 20-25% et 16%. En flexion trois points, ces facteurs d'abaissement sont d'environ 40% pour la force maximale à rupture et 30% pour le module. Pour des pertes de masse supérieures, l'absence de cohésion dans le matériau ne permettrait plus d'assurer la compatibilité avec des applications structurales.

Dans ces conditions, les lois cinétiques ont pu être utilisées pour déterminer les températures limite de service du SepCarb A01. En fixant la durée d'utilisation à 60000h, les températures à ne pas dépasser sont de 240°C sous air sec et 220 à 230°C sous air humide. Si ces températures peuvent paraître faibles pour un composite C/C, la réactivité de la matrice voie liquide conduit néanmoins à la ruine progressive du matériau par délaminage lorsque les durées de service sont aussi importantes. Malgré ses points faibles, cette première génération de matériau présente un gain potentiel de plus de 50°C par rapport à la température limite d'utilisation des composites à matrice organique actuels. Cet écart pourrait être encore plus important en modifiant la température de carbonisation ou en effectuant un traitement thermique à une température supérieure avant l'infiltration de pyrocarbone. Bien que réalisés à l'issue des cycles de CVI, des traitements préalables à 1600 et 1800°C ont déjà permis d'estimer un gain allant de 20 à 40°C sur la température maximale d'utilisation. Une autre voie d'amélioration concernerait également l'utilisation d'une texture fibreuse 3D afin de limiter la propension au délaminage du matériau.

Dans une approche plus globale, la détermination de la durabilité se doit de prendre aussi en compte l'ensemble des sollicitations subies et les dégradations induites avec leur mode de propagation en service. Dans la mesure où les phénomènes d'oxydation constituent le principal mode de dégradation de ces matériaux, les résultats recueillis à l'issue de ces travaux apportent néanmoins les premiers éléments permettant de conclure quant à leur capacité à substituer les structures métalliques dans un domaine de température jusqu'ici non envisagé. Si les températures maximales d'utilisation présentées ici ne suggèrent qu'un potentiel limité, les voies d'amélioration

sont encore nombreuses. Par contre, si une température limite de 300°C semble raisonnablement accessible, l'utilisation d'une matrice carbonée issue de la pyrolyse d'une résine organique semble à proscrire pour atteindre des températures de service de l'ordre de 400°C. L'une des solutions pourrait passer par l'utilisation d'une résine précéramique. Dans ce cas, la durée de fonctionnement du matériau pourrait alors devenir fonction de la cinétique d'oxydation des fibres et des facteurs d'abatement de leurs propriétés mécaniques. Dans la mesure où la réactivité des fibres ne peut plus être négligée sur des durées de fonctionnement aussi longues au-delà de 300°C, il serait donc indispensable que la matrice, ou éventuellement un revêtement, protège efficacement la surface des fibres de la diffusion des espèces oxydantes. A titre d'illustration, la perte de masse des fibres pourrait atteindre 5% à 350°C sous air sec après seulement ≈ 7200 h si celles-ci n'étaient pas protégées.

Enfin, du point de vue de la compréhension des phénomènes d'oxydation du carbone, les perspectives concerneraient tout d'abord la mise en place d'une approche plus fine de la caractérisation des surfaces réactives et de leur évolution au cours de l'oxydation. Si ces travaux ont souligné l'intérêt des analyses structurales telles que la DRX, la spectroscopie Raman ou la MET, leur association à des mesures de surface spécifique au Krypton et à la quantification des surfaces actives permettraient une vision plus globale de l'influence de la structure multi-échelles des carbones dans leur réactivité. L'autre approche qu'il serait nécessaire d'approfondir est l'influence de l'humidité dans les mécanismes d'oxydation. Le recours à des techniques comme l'XPS ou la TPD permettraient notamment d'apporter des informations sur la chimie de surface des échantillons. Une analyse gazeuse des produits formés au cours de l'oxydation apporterait également des précisions quant au mécanisme d'oxydation en présence de vapeur d'eau (détection de CH_4 par exemple). Enfin, l'utilisation de carbones idéaux pourrait constituer une première étape avant d'utiliser des carbones désordonnés.

Comportement en milieu oxydant d'un composite Carbone/Carbone pour applications structurales entre 150 et 400°C dans l'aéronautique civile

▪ Résumé :

L'utilisation d'un composite Carbone/Carbone 2D est envisagée pour des pièces de structure, travaillant entre 150 et 400°C, dans l'aéronautique civile. Dans ce domaine de température, la durabilité de ces matériaux n'est pas connue car ils n'ont jamais été développés pour de telles applications. Une première approche a permis de corréler la réactivité chimique des constituants élémentaires (fibres et matrices) à leur état d'organisation structurale. Les vieillissements réalisés sur matériau composite ont ensuite mis en évidence qu'un faible taux d'oxydation pouvait conduire à un abaissement significatif des propriétés mécaniques résiduelles. Les fissures et les décohésions consécutives au procédé d'élaboration conduisent à une oxydation préférentielle du composé le plus réactif et à la ruine prématurée du composite par délaminage. L'évolution des propriétés de ce matériau sur de longues durées est finalement discutée afin d'évaluer sa capacité à remplacer les matériaux métalliques dans des pièces aéronautiques.

Mot clés : Composite Carbone/Carbone ; Matériaux carbonés ; Organisation structurale ; Oxydation ; Durabilité ; Comportement mécanique.

Oxidation behavior of a 2D Carbon/Carbon composite for structural applications between 150 and 400°C in civil aviation

▪ Abstract:

A 2D Carbon/Carbon composite is envisaged for structural parts, operating between 150 and 400°C, in civil aircraft. In this temperature range, the durability of these materials remains unknown because they have never been developed for this kind of applications. A first approach allowed us to correlate the chemical reactivity of the elemental constituents (fiber and matrix) to their structural organization. Then, thermal ageing tests performed on the composite material have demonstrated that a low rate of oxidation could be responsible to a significant reduction of residual mechanical properties. Cracks and fiber-matrix debonding resulting to the elaboration process create an extended pathway to a preferential oxidation of the most reactive compound. This latter is followed by a premature failure by delamination. The reduction of the material properties over long periods is finally discussed in order to evaluate its ability to replace metallic materials in aircraft structural parts.

Keywords: Carbon/Carbon composite; Carbonaceous materials; Structural organization; Oxidation; Durability; Mechanical behavior.