

Chapitre II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre nous allons décrire les différentes étapes conduisant à l'élaboration de composites modèles qui ont servi pour cette étude. S'agissant de la caractérisation de l'interface, deux dispositifs ont été spécialement développés au laboratoire.

Les composites modèles que nous avons élaborés ont été réalisés à partir de trois types de fibres de carbure de silicium (SiC) et d'une matrice de silice que nous avons élaborée par le procédé sol-gel en utilisant deux méthodes de séchage.

II.1. LE RENFORT SIC

Le choix d'une fibre de gros diamètre a été motivé par la facilité de sa manipulation lors des étapes d'élaboration et par des observations moins délicates au cours d'une caractérisation en microscopie optique.

Dans ce travail nous avons utilisé trois types de fibre longue de carbure de silicium (SiC):

- fibre AVCO SCS-2,
- fibre AVCO SCS-6,
- fibre BP Sigma

Le tableau (II.1) résume les principales caractéristiques de ces trois types de fibre [GOETTLER et FABER, 1988; BRIGHT et al., 1989; MORSHER et al., 1989; JERO et al., 1991; BHIHE 1992; ROMAN et AHARONOV, 1992; MOLLIEX et al., 1994; HONDA et KAGAWA 1995; MUMM et FABER, 1995]

Tableau II.1 : *Caractéristiques des renforts utilisés*

Propriétés			SCS-2 et SCS-6	Sigma
Diamètre	D_f	(μm)	140 - 143	100
Module de Young	E_f	(GPa)	400 - 427	340 - 420
Contrainte de rupture en traction	σ_f^R	(MPa)	3790 - 4140	3250
Amplitude des aspérités	δ	(μm)	0,18*	0,45
Coefficient de Poisson	ν_f		0,17 - 0,2	0,19
Coefficient de dilatation thermique :				
- radial	α_{rf}	10^{-6} C^{-1}	2,53 - 4	4,6 - 5
- longitudinal	α_{rl}	10^{-6} C^{-1}	2 - 5	4,6 - 5

* cette valeur concerne la fibre SCS-6

Ces fibres sont obtenues par un dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition). Elles se distinguent par la nature du substrat sur lequel est réalisé le dépôt de carbure de silicium (carbone ou tungstène), par la composition de ce dépôt et par la nature du revêtement de surface.

La technique CVD consiste à réaliser à partir d'une phase gazeuse, une réaction chimique hétérogène sur une surface chauffée donnant naissance à une phase condensée [FOLTZ, 1985]. La figure II.1 montre le principe de fabrication des fibres de carbure de silicium par cette technique. Le dépôt est réalisé par le passage d'une âme-substrat dans un réacteur sous pression réduite et température élevée (environ 1350 °C). L'introduction d'un mélange de gaz (hydrogène + vapeur de silane) dans le réacteur permet de réaliser la réaction nécessaire pour déposer les particules de SiC sur l'âme-substrat.

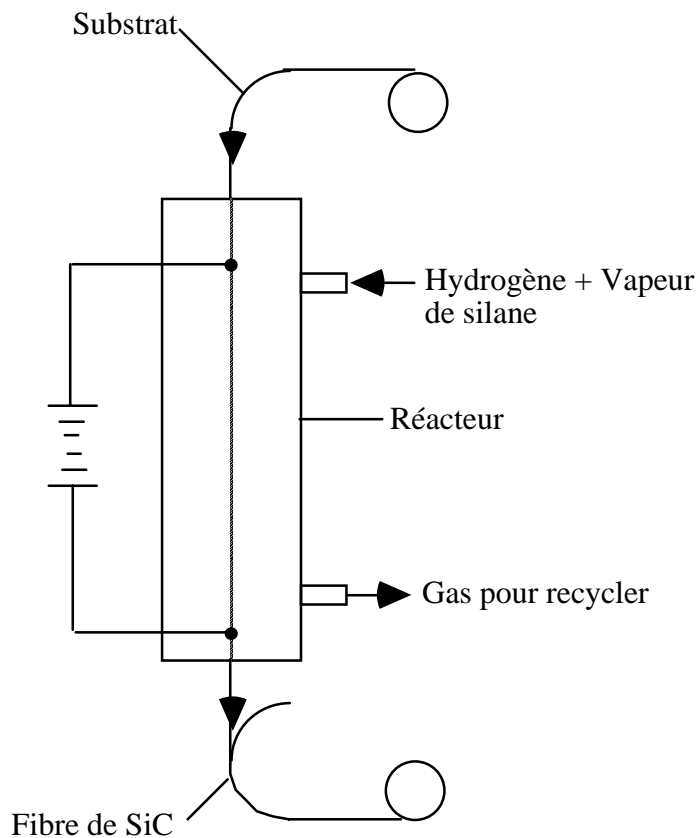


Fig. II.1 : Schéma du principe de fabrication des fibres SiC par la technique CVD.

Les fibres SCS-2 et SCS-6

Ces deux fibres sont fabriquées par la société Textron Speciality Materials (USA). Les deux fibres possèdent quasiment la même structure et diffèrent par l'épaisseur de la couche extérieure. Le

dépôt est réalisé sur une âme-substrat en carbone ayant un diamètre de 33 μm . La superposition de plusieurs couches de SiC et d'une couche de revêtement finale de carbone conduit à une fibre de diamètre de l'ordre de 140 μm (Fig. II.2). L'épaisseur de la couche finale de carbone est de 1 μm pour la fibre SCS-2 et de 3 μm la SCS-6.

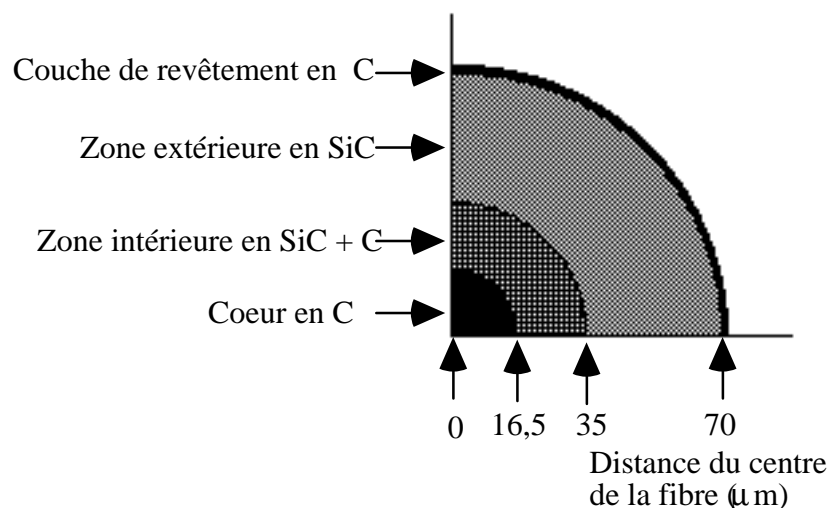


Fig. II.2 : Schéma de la microstructure des fibres SCS-2 et SCS-6.

Il faut noter que ces fibres sont particulièrement utilisées dans le domaine aéronautique pour leur bonne stabilité thermique, leurs propriétés mécaniques et leur diamètre important. Elles sont aussi destinées au renforcement des matrices céramiques ou métalliques, comme le renforcement du titane par SCS-6 et de l'aluminium par SCS-2 par exemple.

Fibre Sigma -BP

Cette fibre est produite par la société British Petroleum International (UK). Le dépôt de SiC est réalisé sur un cœur de tungstène de 13 μm de diamètre. L'utilisation du tungstène en tant que substrat permet d'éviter les contraintes résiduelles au sein de la fibre (le SiC et le tungstène ont pratiquement le même coefficient de dilatation).

Il faut noter que l'état de surface de ces trois fibres n'est pas le même. La fibre Sigma présente une rugosité assez importante, elle est de l'ordre de 0,45 μm [BHIHE 1992]. Par contre, les fibres SCS-2 et SCS-6 possèdent des rugosités moins importantes. L'amplitude moyenne de la rugosité est de l'ordre de 0,18 μm dans la fibre SCS-6 [JERO et al., 1991]. En ce qui concerne la fibre SCS-2, nous n'avons pas retrouvé dans la littérature la valeur de son amplitude de rugosité. Les figures II.3 et II.4 montre à deux échelles différentes, la différence de la rugosité entre les trois fibres utilisées. On constate à la grande échelle que la rugosité de la fibre SCS-6 est légèrement supérieure à celle de la fibre SCS-2.

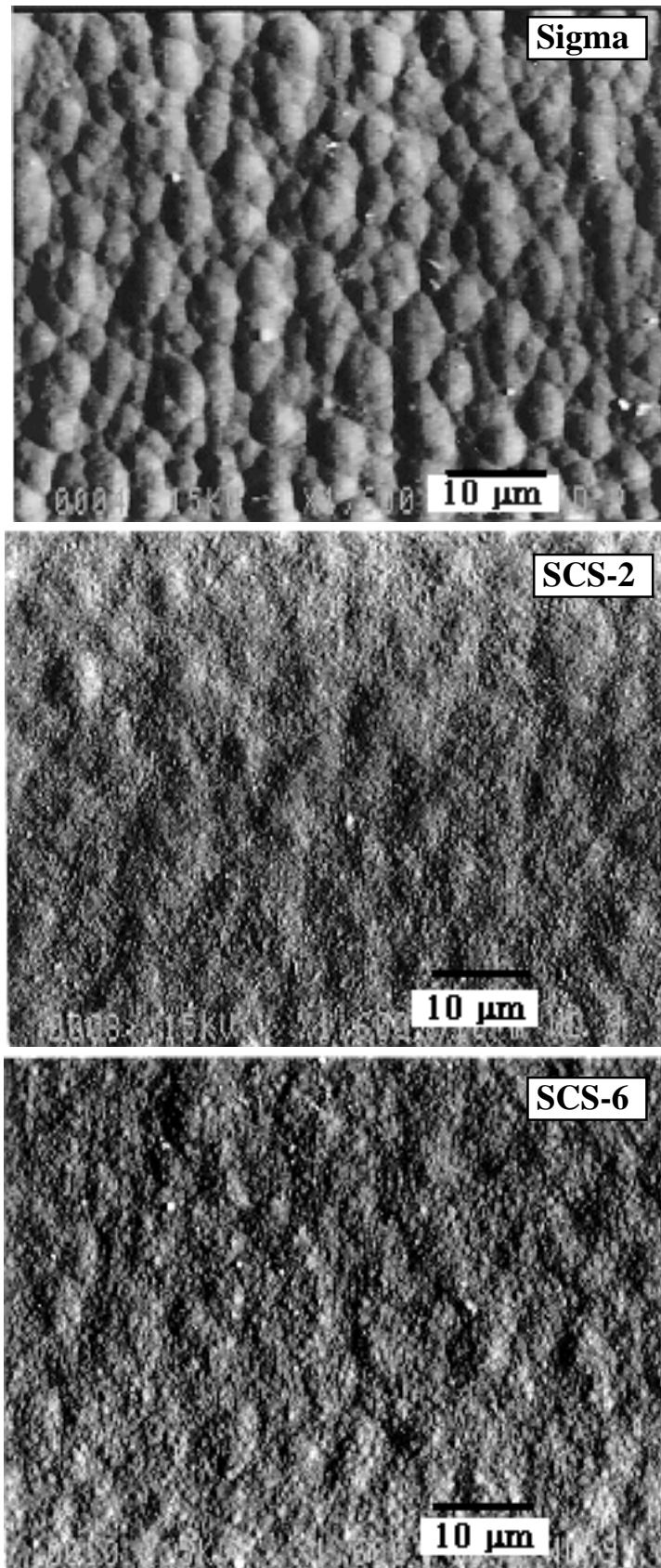


Fig. II.3 : Aspect de la rugosité de surface des fibres : Sigma, SCS-2 et SCS-6 (x1600).

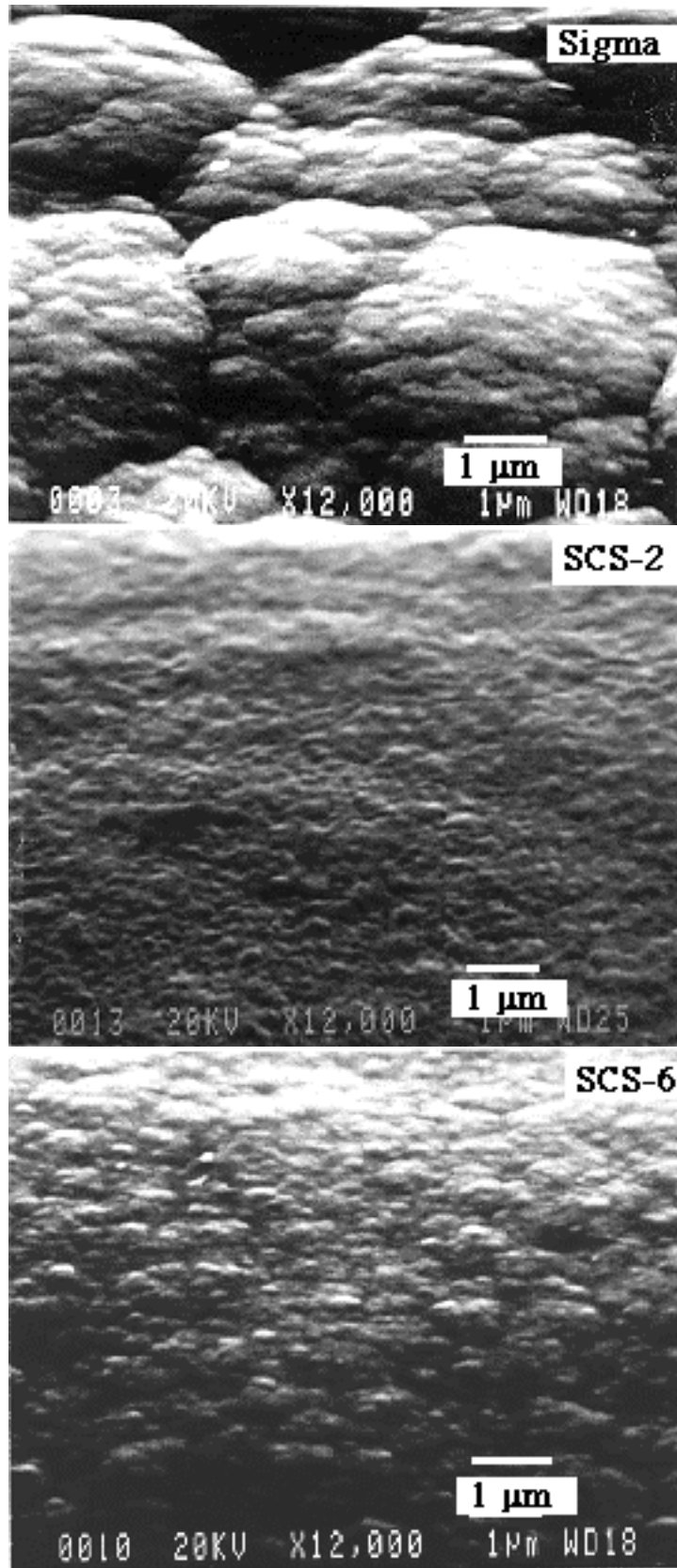


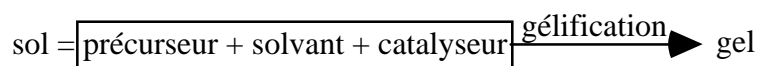
Fig. II.4 : Aspect de la rugosité de surface des fibres : Sigma, SCS-2 et SCS-6 (x12000).

II.2. PRODUITS UTILISES POUR PREPARER LA MATRICE

Les étapes nécessaires pour préparer un verre par le procédé sol-gel sont montrées par la figure I.23. Les produits chimiques qui sont à la base du procédé sol-gel peuvent être classés en trois familles principales :

- précurseur,
- solvant,
- catalyseur.

Ces composés chimiques sont nécessaires pour permettre d'obtenir le gel à partir du sol, comme schématisé ci-dessous :



Chaque composé joue un rôle bien défini dans le procédé sol-gel et dans la fabrication du verre.

Dans notre travail, nous avons utilisé les produits suivants pour élaborer le sol :

- Tétraméthoxysilane (TMOS) : comme précurseur, de formule brute $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$. Nous avons utilisé un TMOS produit par la société Aldrich avec une pureté de 98 %. Ses propriétés physico-chimiques sont les suivantes :

- masse volumique apparente en g/cm^3 : $\rho = 1,032$
- masse molaire en g : $M_m = 152,22$
- pH = 5

Le TMOS est bien soluble dans les alcools, surtout dans l'alcool parent : le méthanol.

- Le méthanol (CH_3OH) : comme solvant : ses propriétés physico-chimiques sont :

- densité apparente en g/cm^3 : $\rho = 0,79$
- masse molaire en g : $M_m = 32,04$
- pression critique en bar : $P_c = 79,3$
- température critique en $^\circ\text{C}$: $T_c = 240$

Nous avons utilisé un méthanol produit par la société Sds avec une pureté de 99,8 %.

- L'ammoniaque (NH_4OH) : comme catalyseur basique. Nous avons utilisé une solution commerciale d'ammoniaque à 28 % produite par la société Prolabo. En diluant cette solution dans l'eau distillée, nous avons préparé plusieurs concentrations. Les propriétés physico-chimiques de cet ammoniaque sont :

- densité apparente en g/cm^3 : $\rho = 0,892$
- masse molaire en g (pour NH_3) : $M_m = 17,03$

II.3. ELABORATION DES COMPOSITES

Le composite modèle élaboré pour cette étude est constitué essentiellement d'une fibre longue incorporée dans une matrice de verre de silice fabriquée par le procédé sol-gel. Lors de la première étape la solution (ou le sol) obtenue va se gélifier, puis se densifier dans les étapes ultérieures pour se transformer en verre, restant toujours sous la forme monolithique. Il faut donc incorporer la fibre dès la première étape.

La figure II.5 décrit le montage utilisé pour la préparation de nos échantillons. Dans ce montage, la fibre est maintenue dans l'axe d'un tube à essai en PVC dans lequel on verse le sol préparé auparavant. Après la gélification du sol, le gel contenant la fibre va subir les étapes nécessaires pour sa conversion en verre sans endommagement.

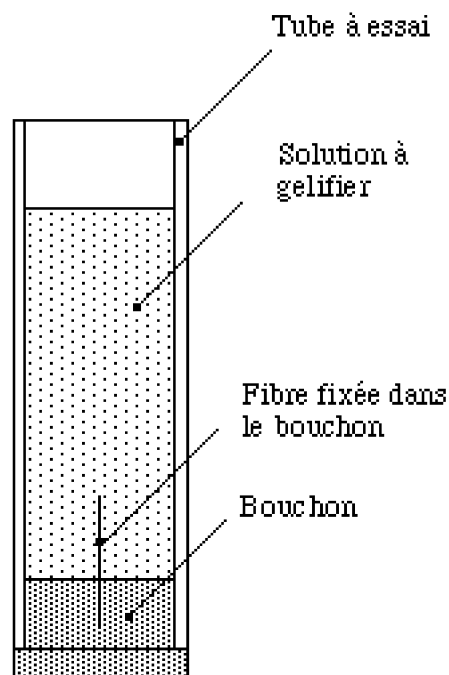


Fig. II.5 : Première étape du cycle de préparation du composite modèle.

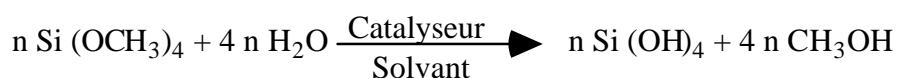
Deux méthodes de séchage ont été adoptées pour l'obtention d'un gel sec monolithique contenant une fibre :

- le séchage conventionnel qui donne un xérogel,
- le séchage supercritique qui donne un aérogel.

Les verres obtenus ultérieurement diffèrent par le type de traitement thermique subi et dépendent de la nature du gel et de sa composition .

Avant de détailler la méthode d'élaboration de chaque type de gel, il est important de rappeler les différents paramètres intervenant dans le procédé sol-gel.

En utilisant les produits précédemment mentionnés, les réactions chimiques du procédé sol-gel sont les suivantes :



Le monomère Si (OH)_4 est instable et se polycondense spontanément :



Au cours de la synthèse des gels plusieurs paramètres influencent la qualité du produit obtenu. Au cours de cette étude, un intérêt particulier sera accordé à la préparation des sols qui se gélifient au cours d'un temps relativement faible et permettent d'obtenir des gels monolithiques qui se transforment en verre sans aucune microfissuration. Ces deux critères sont conditionnés par un certain nombre de paramètres :

1- Le pourcentage volumique en TMOS : le précurseur doit être dilué dans le solvant (le méthanol) en pourcentage volumique défini comme suit :

$$\% V = \frac{\text{Volume de TMOS pur}}{\text{Volume de TMOS} + \text{volume de méthanc}} \quad (\text{II.1})$$

Ce pourcentage dépend de la courbe de miscibilité (Fig. I.25).

2- La quantité d'eau ajoutée : cette quantité dépend du rapport n choisi, ce rapport étant défini par :

$$n = \frac{\text{Nombre de moles d'eau}}{\text{Nombre de moles de TMOS}} \quad (\text{II.2})$$

3- La concentration du catalyseur : en général, avec une concentration plus forte dans un sol, la gélification est plus rapide. Elle joue aussi sur la densité du gel, les gels obtenus avec des concentrations fortes sont plus poreux que les gels obtenus avec des concentrations faibles [NICOLAON et TEICHNER, 1968; YAMANE et al., 1978].

II.3.1. ELABORATION DES COMPOSITES MODELES A PARTIR D'UN XEROGEL

II.3.1.1. Obtention d'un xérogel contenant une fibre

Dans ce type d'élaboration, le séchage après la gélification est conventionnel et peut s'effectuer à l'air et dans l'étuve aux faibles températures (qui ne dépassent pas 120 °C). Les travaux de VOLATIER [1992], nous ont permis d'optimiser nos conditions d'élaboration d'un xérogel sous forme monolithique et transparent .

Au cours de l'étape de séchage, un retrait important survient dans le gel. Pour estimer l'importance de ce retrait, nous avons placé 10 ml de solution TMOS à 20 % dans un tube à essai (diamètre intérieur 12,6 mm) et ajouté 2,4 ml de solution aqueuse de catalyseur. La figure II.6 montre la variation des dimensions du gel avant et après l'étape de gélification et de séchage.

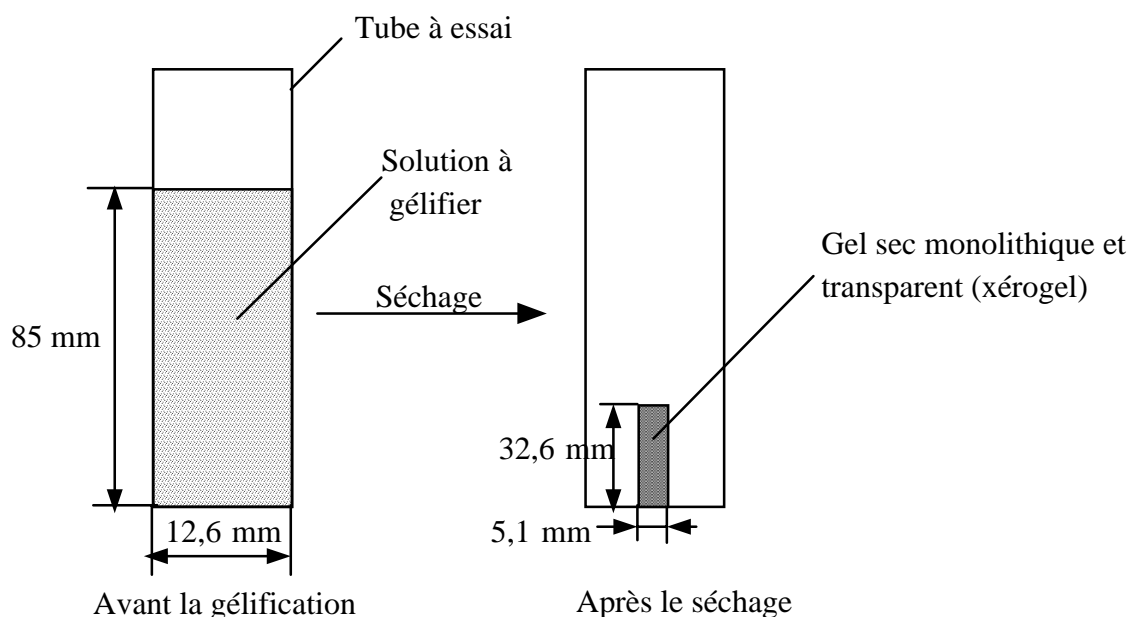


Fig. II.6 : Variation des dimensions du gel avant la gélification et après le séchage.

En présence de la fibre, des macro-fissures dans le gel apparaissent au voisinage de celle-ci après l'étape de gélification et pendant le séchage et qui causent l'invalidité de l'échantillon (Fig. II.7).

Pour éviter l'apparition de ces macro-fissures, une optimisation des conditions d'élaboration a été effectuée au cours de laquelle nous avons fait varier certains paramètres comme : le pourcentage volumique de TMOS, la quantité d'eau ajoutée (n), la longueur de fibre incorporée et en utilisant des tubes à essai plus petits (diamètre intérieur : 8 mm) que précédemment pour diminuer la contraction autour de la fibre. Les conditions d'élaboration et le mode opératoire pour avoir un xérogel sous forme monolithique non fissuré (macroscopiquement) contenant une fibre, sont les suivantes :

- pourcentage volumique en TMOS : 15 %,

- quantité d'eau ajoutée : $n = 10$,
- concentration de l'ammoniaque dans l'eau : $14,7 \cdot 10^{-2}$, (dans ces conditions, il faut 1,76 ml de solution aqueuse de catalyseur pour 10 ml de TMOS à 15 %),
- 3 ml de la solution de TMOS à 15 % sont placés dans un petit tube à essai contenant une fibre dans son axe, (la gélification a lieu après 30 mn à la température ambiante).

Le séchage doit être lent : 2 jours à la température ambiante et ensuite 4 jours à l'étuve à $40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

On obtient ainsi un xérogel monolithique sous la forme d'un barreau de 4 mm de diamètre. La partie de la fibre incorporée dans le gel est de 5 mm de longueur (Fig. II.8).

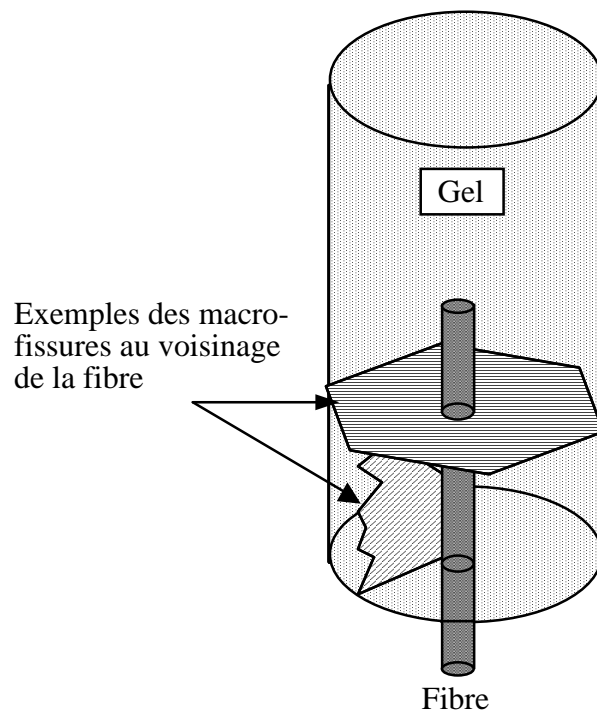


Fig. II.7 : Apparition des fissures au voisinage de la fibre pendant la gélification et au cours du séchage

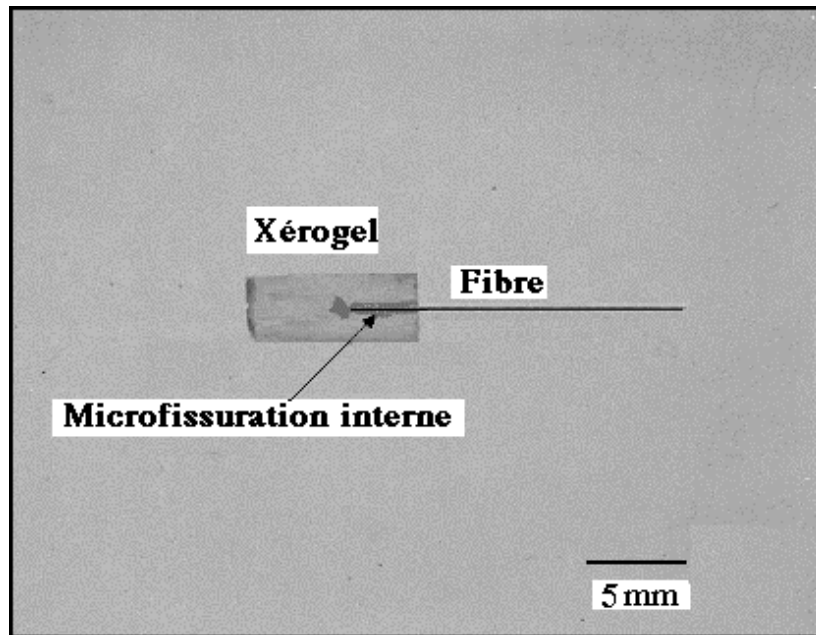


Fig. II.8 :Exemple de xérogel contenant une fibre de SiC.

La contraction du gel autour de la fibre immobile pendant l'étape de séchage a provoqué des microfissures internes (craquelures autour de la fibre) au niveau de l'interface fibre/gel.

II.3.1.2. Conversion du xérogel en verre

Cette transformation s'effectue au cours d'un traitement thermique qui peut être réalisé de différentes manières (cf. § I.2.4). La température nécessaire à la transformation d'un xérogel en verre dépend de sa composition. Les températures maximales des traitements thermiques utilisés doivent être inférieures à la température de fusion et la vitesse du chauffage doit être faible pour éviter toute formation de macrofissures.

Les traitements thermiques ont été effectués dans un four de type MULER dans une atmosphère naturelle. Après plusieurs essais de traitement, nous avons obtenu des échantillons qui ne présentent aucune macro-fissuration. Le programme utilisé est indiqué sur la figure II.9, il est caractérisé par une faible vitesse de chauffe.

La première partie (I) du programme correspond à l'augmentation de la température jusqu'à 900 °C à une vitesse de chauffe constante de 1 °C/mn; ensuite dans la deuxième partie (II) la température reste constante pendant 3 heures. La fin du programme (partie III) consiste en un refroidissement naturel des échantillons.

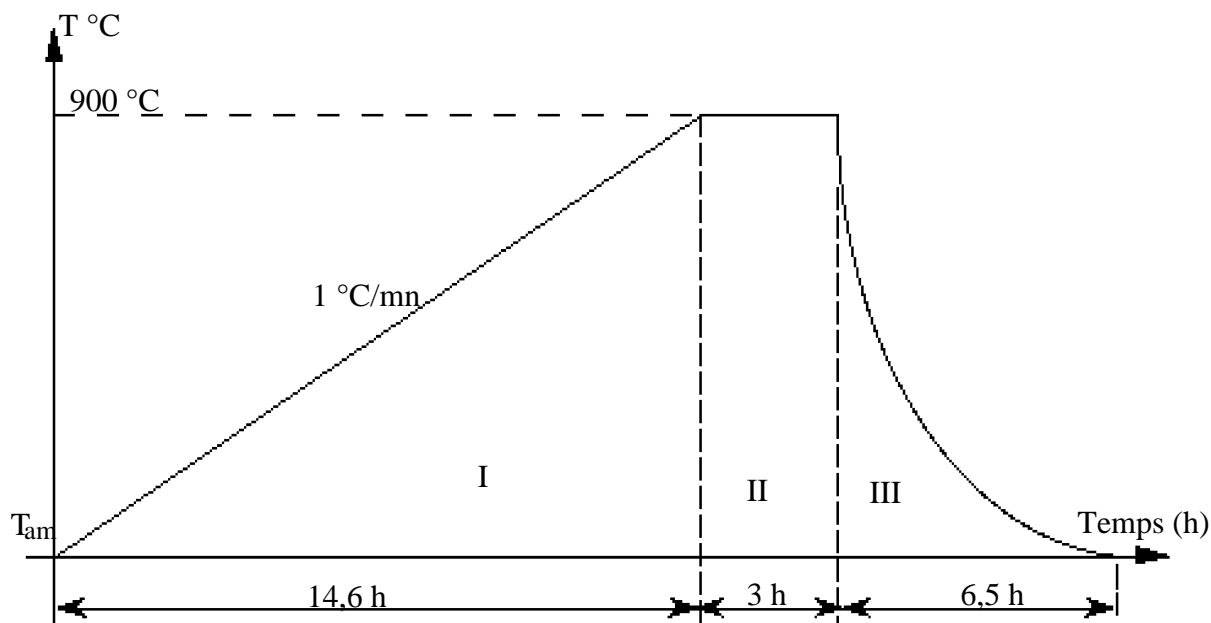


Fig. II.9 : Programme utilisé au cours des traitements thermiques permettant la transformation d'un xérogel en verre.

La procédure, décrite précédemment, nous a permis d'élaborer des composites modèles constitués d'une matrice de verre de silice renforcé par une seule fibre SiC. Mais nous n'avons pas pu éliminer les microfissures internes entre la fibre et la matrice en chauffant aux températures plus hautes. Cela a provoqué le phénomène de "bloating" : le gel devient comme une mousse et s'opacifie. Le problème n'est pas non plus résolu en chauffant les échantillons sous vide aux températures élevées.

II.3.2. ELABORATION DES COMPOSITES MODELES A PARTIR D'UN AEROGEL

II.3.2.1. Obtention d'un aérogel contenant une fibre

Dans ce type d'élaboration, après la gélification, le séchage est réalisé dans un autoclave dans les conditions supercritiques du solvant présent dans la porosité du gel (Fig. II.10). Le séchage supercritique du gel a été effectué au Laboratoire d'Application de la Chimie à l'Environnement, Université de Claude Bernard, Lyon I.

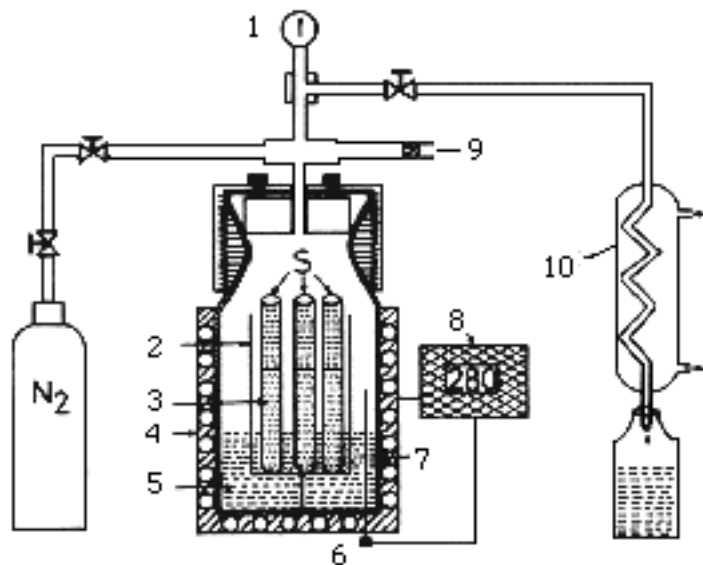


Fig. II.10 : Schéma de l'autoclave; jauge de mesure de pression (1), porte-échantillon (2), gel à sécher (3), four de chauffage (4), solvant (5), thermocouple (6), corps de l'autoclave (7), programmateur-régulateur de température (8), capuchon de fumée (9), réfrigérant (10).

Les conditions d'élaboration du sol, pour l'aérogel, ne sont pas les mêmes que pour le xérogel. En effet, après plusieurs essais de séchage, nous avons obtenu des aérogels non fissurés contenant des fibres avec les conditions suivantes :

- pourcentage volumique en TMOS : 50 %,
- quantité d'eau ajoutée : $n = 4$,
- concentration de l'ammoniaque dans l'eau : $4,4 \cdot 10^{-2}$,

Dans ces conditions, il faut 2,4 ml de solution aqueuse de catalyseur pour 10 ml de TMOS à 50 %.

Le mode opératoire est le suivant :

- nous avons placé 3 ml du mélange d'une solution de TMOS à 50 % + de l'eau dans un petit tube à essai (diamètre intérieur : 10 mm) contenant une fibre positionnée dans l'axe du tube,
- la gélification a lieu après 24 heures environ à la température ambiante,
- nous avons laissé l'échantillon 3 jours aux conditions ambiantes après la gélification pour permettre au gel de se détacher des parois du tube à essai (Fig. II.11),

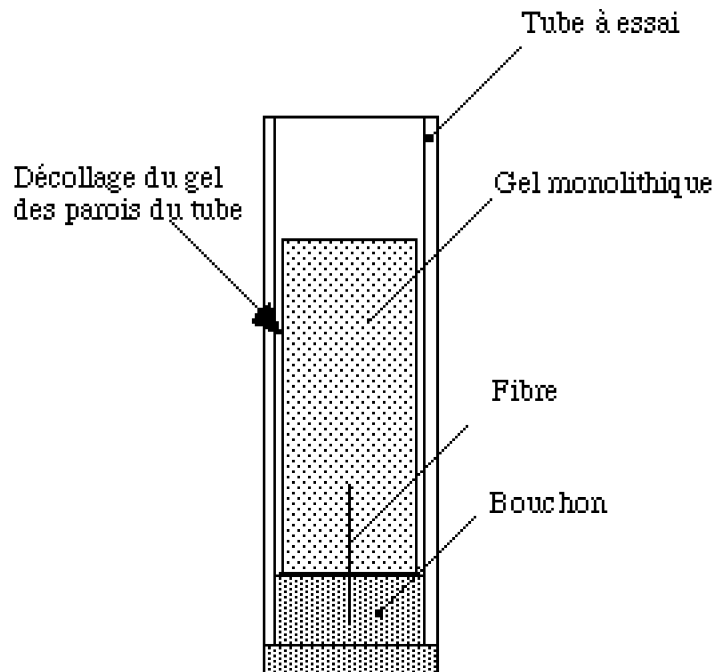


Fig. II.11 : Gel monolithique décollé des parois du tube à essai, en présence de la fibre après trois jours de gélification naturelle.

- pour effectuer le séchage supercritique, l'échantillon est placé au fond de l'autoclave avec une quantité de méthanol telle que le gel doit être complètement immergé dans le méthanol (Fig. II.10).

- le programme permettant d'obtenir un séchage supercritique (Fig. II.12) est le suivant : on fait circuler un courant d'azote sec (N_2) à l'intérieur de l'autoclave pour chasser l'air. Dans notre cas, la vitesse de montée en température doit être très faible pour permettre d'obtenir des aérogels non fissurés. Cette vitesse est fixée à $0,3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{mn}$ à l'aide d'un programmeur de température de type EURO THERM. Une fois la température critique du solvant dépassée (d'une dizaine de degrés), l'ensemble est stabilisé pendant une heure environ. Ensuite une détente très lente (une dépressurisation isotherme) est pratiquée jusqu'à la pression atmosphérique. Après quoi on balaye de nouveau à l'azote sous un faible débit (4 bars) pendant 5 minutes pour chasser le reste du solvant, et enfin on commence à refroidir l'autoclave.

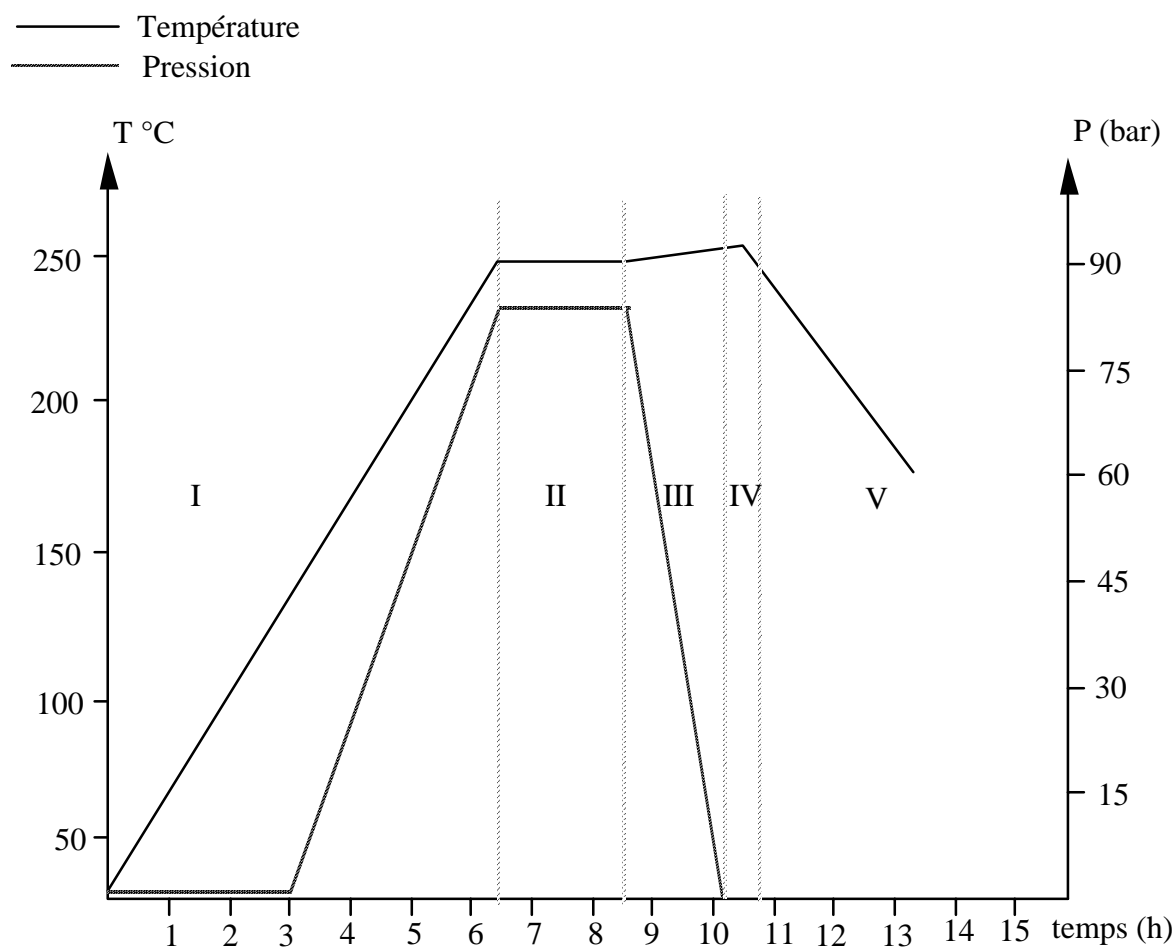


Fig. II.12 : Programme du séchage supercritique, chauffage et pression (I), stabilisation (II), évacuation (III), balayage à l'azote (IV), refroidissement (V).

Dans notre étude, le séchage supercritique des gels a été effectué dans les conditions supercritiques du méthanol (240 °C et 80 bars). Pour atteindre ces conditions, on est obligé d'ajouter une certaine quantité du méthanol (Q_s) dans l'autoclave. Cette dernière est en fonction de la densité critique de méthanol et du volume de l'autoclave ($Q_s = 540$ ml du méthanol pour un autoclave de 2 litres).

La période de stabilité est nécessaire pour installer un équilibre thermique de telle sorte que le fluide emprisonné au sein du gel soit à la température supercritique voulue. Cette période de stabilisation est suivie d'une phase de dépressurisation très lente pour éviter de créer une turbulence au sein de l'autoclave, susceptible de casser les échantillons.

On obtient ainsi un aérogel monolithique de forme cylindrique de 8 - 9 mm de diamètre , contenant une fibre de longueur variable (Fig. II.13).

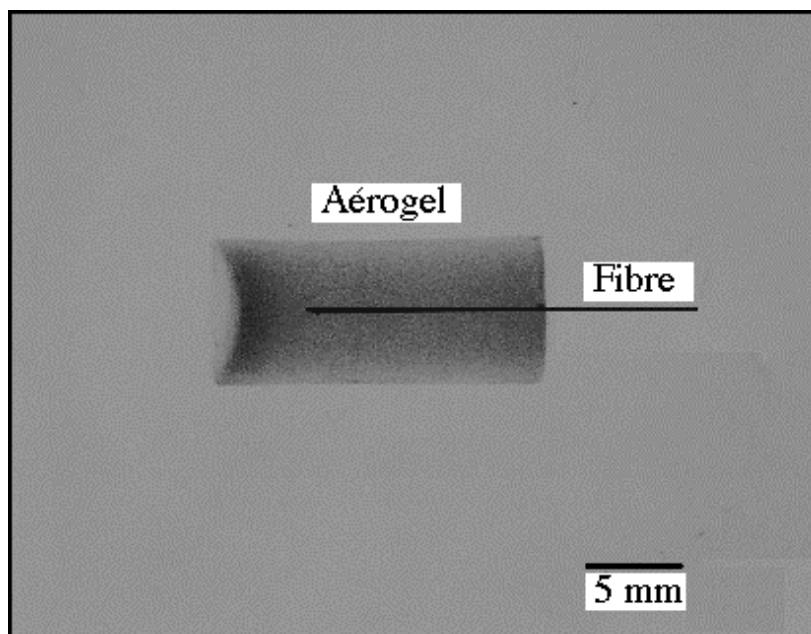


Fig. II.13 : Un aérogel contenant une fibre de SiC.

II.3.2.2. Conversion de l'aérogel en verre

Pour densifier les aérogels il est nécessaire de chauffer aux températures supérieures à celles nécessaires pour densifier les xérogels (à cause de la grande porosité des aérogels). La température finale du traitement dépend à la fois des conditions d'élaboration et de la composition du gel. En plus, le gel doit subir un traitement de densification et un traitement d'oxydation pour éliminer les résidus organiques et éviter le phénomène de carbonisation.

Dans une atmosphère naturelle, un dépassement de quelques degrés de la température de traitement conduit à des réactions chimiques à l'interface fibre/matrice. Pour éviter ce problème, le traitement thermique de densification a été effectué sous vide.

Les aérogels ont subi des traitements thermiques suivant les programmes présentés par les figures II.14 et II.15, pour les convertir en verre de silice transparent non fissuré autour de la fibre SiC. Ces traitements se déroulent selon la procédure suivante :

1- élimination des produits organiques contenus dans l'aérogel par un traitement thermique à 500 °C sous air, le traitement a été effectué dans four de MULER suivant le programme indiqué sur la figure II.14, la première partie (I) du programme correspond à une augmentation de la température jusqu'à 500 °C à une vitesse de chauffe constante de 1 °C/mn. La température reste constante pendant 10 heures dans la deuxième phase du programme (partie II). Lors de la dernière étape (partie III), un refroidissement naturel des échantillons est effectué.

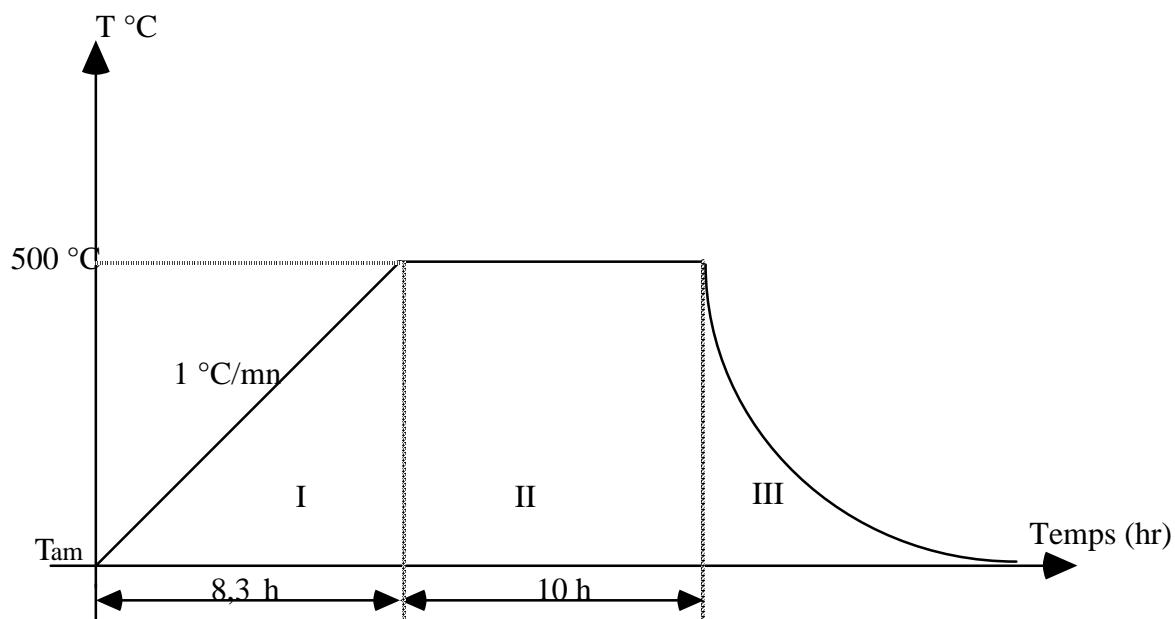


Fig. II.14 : Programme permettant l'élimination des produits organiques.

2- conversion de l'aérogel sec en verre : ce traitement a été effectué dans un four de type VM DI, permettant d'effectuer des traitements sous atmosphère contrôlée (vide ou argon) jusqu'à 2000 °C. Dans notre cas ces traitements thermiques ont été réalisés sous vide. La figure II.15 montre le programme retenu après optimisation du traitement : la partie A correspond à une augmentation de la température jusqu'à 500 °C à une vitesse de chauffe constante (3 °C/mn) suivie par une augmentation jusqu'à la température de densification T_D (entre 1275 et 1325 °C) avec une vitesse du chauffe de 1 °C/mn (partie B). La température T_D reste constante pendant une heure dans la partie C et à la fin, le refroidissement est effectué à une vitesse de 3 °C/mn (partie D).

Il faut noter deux choses :

- le chauffe avec des vitesses plus grandes de 1 °C/mn a provoqué des déformations et des microfissures dans le gel,
- la température finale du traitement ne doit pas dépasser 1325 °C. Sinon, un phénomène de gonflement est observé sur le gel qui finit par s'opacifier ; phénomènes signalés par PHALIPPOU [1987].

Cette procédure décrite précédemment nous a permis d'élaborer des composites modèles constitués d'une céramique (Verre de Silice) renforcée par une seule fibre SiC. La figure II.16 montre un échantillon traité suivant notre procédure : on constate une bonne adhésion entre la fibre et la matrice et au voisinage immédiat de la fibre aucune fissure n'a été observée.

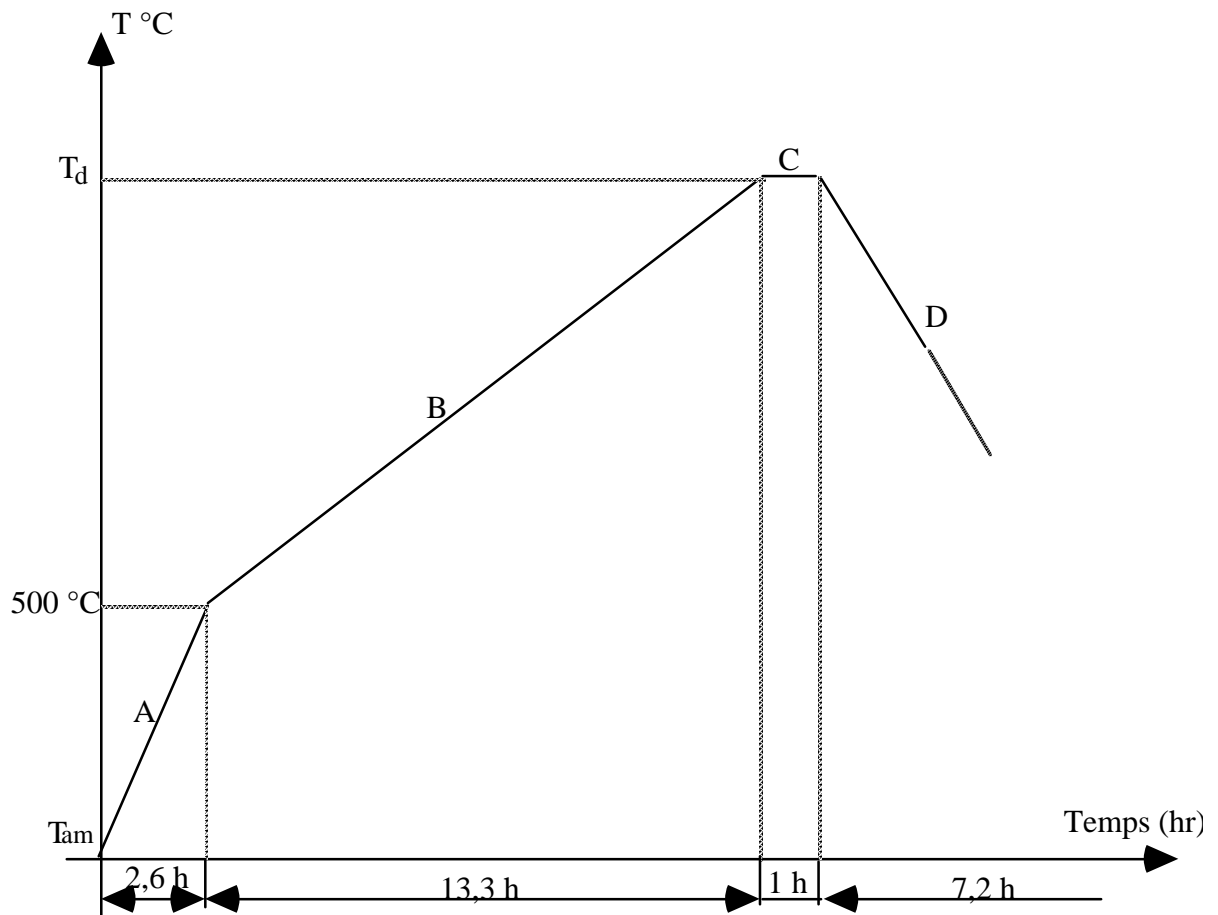


Fig. II.15 : Programme du traitement thermique sous vide permettant densifier un aérogel sec en verre contenant une fibre.

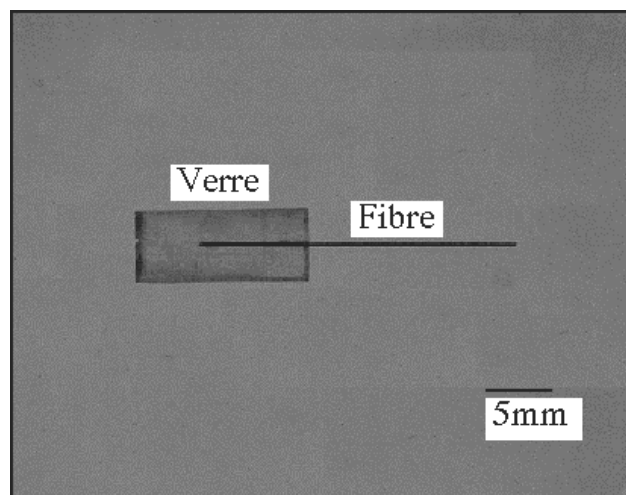


Fig. II.16 : Un échantillon de composite modèle : une matrice de verre de silice contenant une fibre de SiC.

II.4. PREPARATION DES ECHANTILLONS POUR LES ESSAIS MICROMECHANIQUES

Pour avoir les dimensions désirées pour permettre de réaliser les essais d'extraction et d'indentation du filament (Fig. II.17), nous avons découpé les échantillons avec une scie à fil diamanté (modèle Well 3023-4). La découpe est faite dans un bain contenant de la pâte diamantée fortement diluée dans l'eau. Cela nous permet d'avoir une surface polie après le découpage.

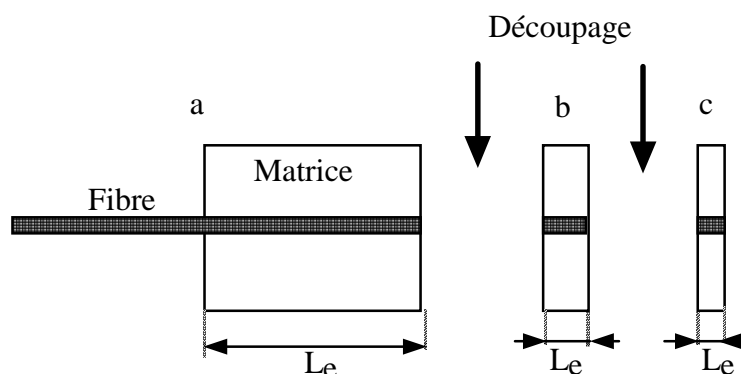


Fig. II.17 : Echantillons découpés pour les essais d'extraction (a) et d'indentation (b et c).

II.5. APPAREILLAGES UTILISES POUR LES ESSAIS MICROMECHANIQUES

Pour la caractérisation de l'interface fibre-matrice, deux techniques ont été utilisées : l'essai d'extraction de la fibre (pull-out) et d'indentation (push-out et push-back). Dans cette partie, nous allons décrire les différentes installations qui ont été conçues ou développées spécialement au laboratoire pour effectuer ces essais. La procédure expérimentale relative à chaque essai sera également décrite dans ce chapitre.

II.5.1. ESSAI D'EXTRACTION DU FILAMENT "PULL-OUT"

Les essais d'extraction ont été réalisés à l'aide d'une micromachine de traction que nous avons conçue au Laboratoire à cet effet (Fig. II.18). La machine est munie d'un dispositif spécial permettant à la fois d'aligner parfaitement la fibre suivant l'axe de traction et de la fixer au système de traction.

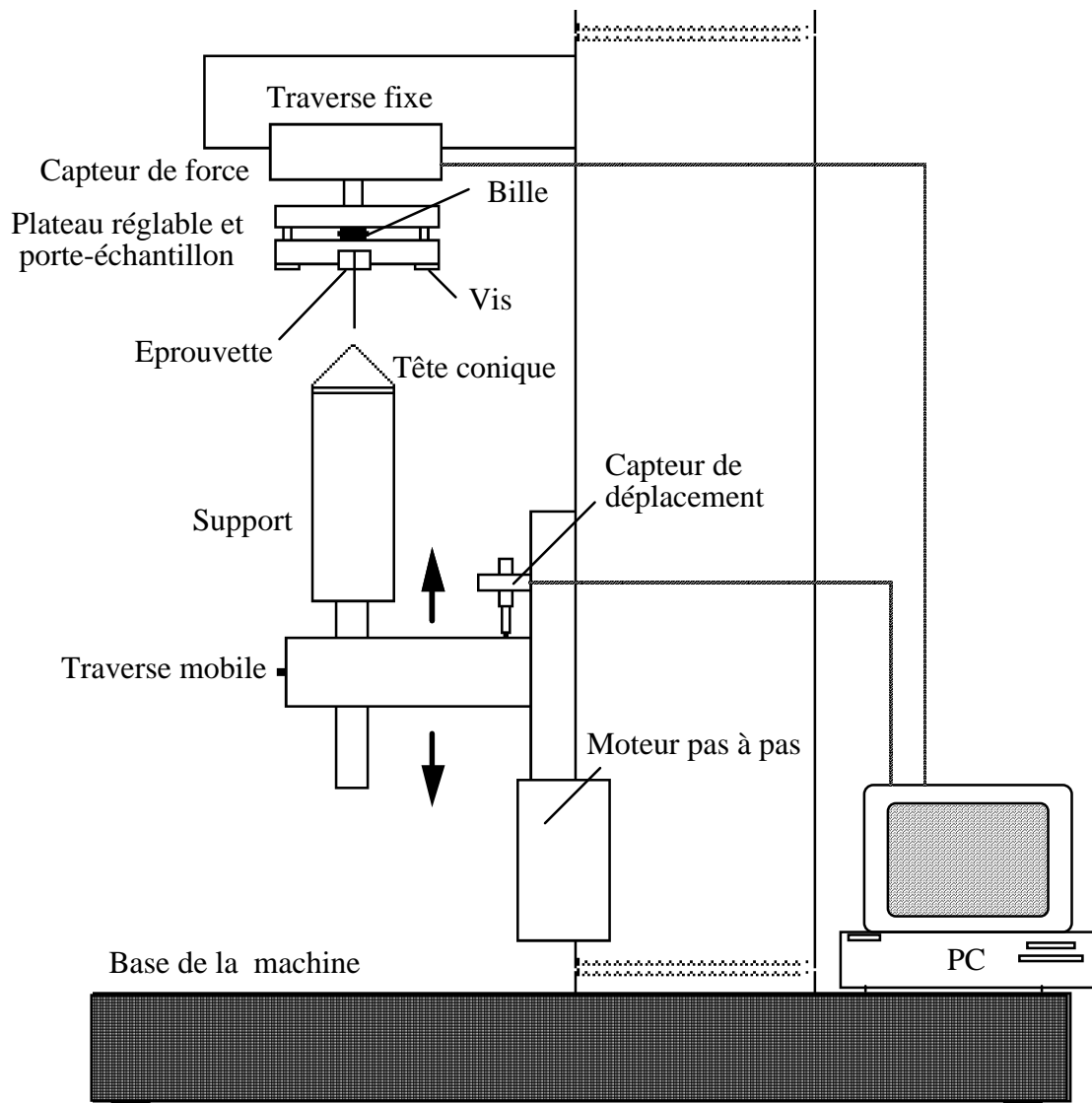


Fig. II.18 : Schéma de l'appareillage utilisé pour le test de l'extraction "pull-out".

On colle la base de l'éprouvette sur le porte-échantillon par une colle de type cyanoacrylique. A l'aide de la tête conique qui ne sert que de pointeur, on peut régler l'alignement de la fibre avec l'axe de sollicitation par l'intermédiaire des trois vis. En effet, le serrage ou le desserrage de l'une des trois vis du plateau réglable (disposées à 120° l'une de l'autre) permet, à l'aide d'une bille située au centre, d'aligner la fibre suivant l'axe de traction.

Ensuite on remplace le support contenant la tête conique par un autre support qui a été préparé pour tirer sur la fibre pendant l'essai. Ce support est approché de l'éprouvette de manière à ce que la fibre se loge dans une rainure pratiquée suivant l'axe de celui-ci (Fig. II.19). La même colle est utilisée pour fixer la fibre dans la rainure.

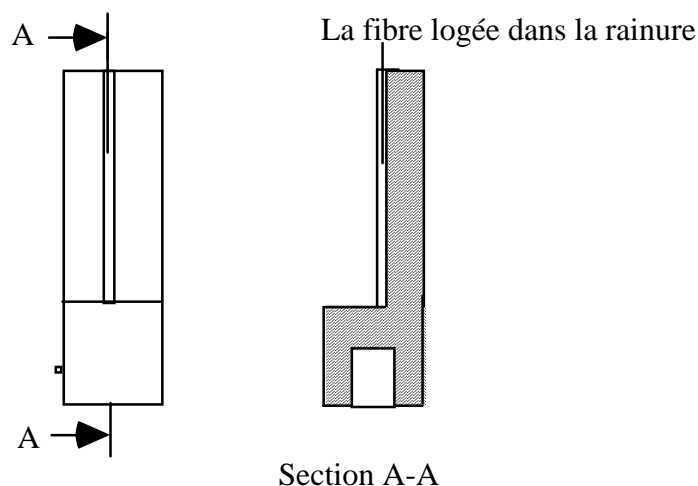


Fig. II.19 : Support cylindrique permettant de solliciter la fibre pendant l'essai de traction.

Une fois la fibre fixée dans la rainure du support, l'effort de traction sur la fibre peut être appliqué par le mouvement vers le bas de la traverse mobile à l'aide d'un moteur pas à pas. La vitesse de déplacement de la traverse mobile peut varier de 0,05 à 0,3 mm/min.

A l'aide d'un capteur de force d'une capacité de 120 N, fixé sur la traverse fixe, et d'un capteur de déplacement, positionné sur la traverse mobile, un système d'acquisition permet la sauvegarde en temps réel de la charge et du déplacement. A la fin de l'essai, la fibre et la matrice sont récupérées pour mesurer la longueur enchâssée et pour procéder aux observations microscopiques.

II.5.2. TESTS D'INDENTATION

Les tests d'indentation sont réalisés sur un microindenteur instrumenté que nous avons adapté pour faire les essais de push-out et push-back. La figure II.20 présente le schéma de principe de l'appareillage. Le système est piloté par un ordinateur qui permet d'acquérir les données (charge/déplacement) et de commander le moteur à l'aide d'une carte d'interface implantée dans l'ordinateur. Nous avons modifié le programme de pilotage et d'acquisition pour qu'il s'adapte à nos essais.

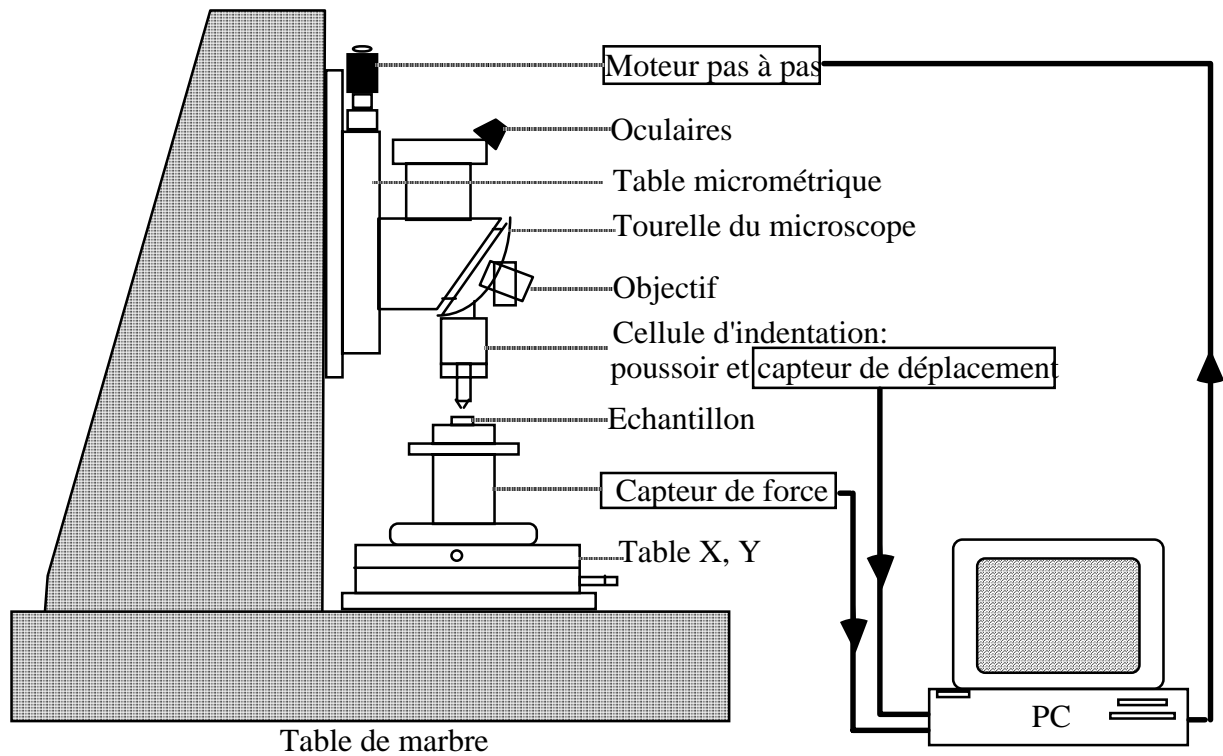


Fig. II.20 : Schéma du montage utilisé pour effectuer les tests d'indentation.

Le dispositif est construit sur la base d'un microscope optique (Olympus). Ce dernier est équipé d'une tourelle multi-objectifs sur laquelle est positionnée la cellule d'indentation, de la même façon qu'un objectif. Cette cellule comprend un poussoir et un capteur de déplacement capacitif (Fig. II.21).

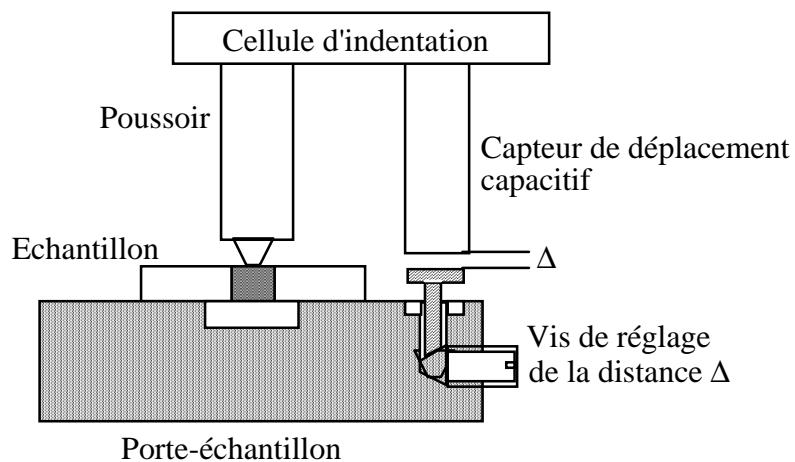


Fig. II.21 : Schéma de la cellule d'indentation avec le porte-échantillon.

Le poussoir cylindrique (diamètre : 6 mm) dont une extrémité est conique est en cermet carbure de tungstène/cobalt (WC/Co). Nous avons utilisé deux formes de pointe pour pousser la fibre : une pointe du cône est aplatie jusqu'à un diamètre d'environ 50 μm (Fig. II.22, a), et une pointe du cône qui se termine avec un cylindre de 80 μm de diamètre et 0,5 mm en hauteur (Fig. II.22, b).

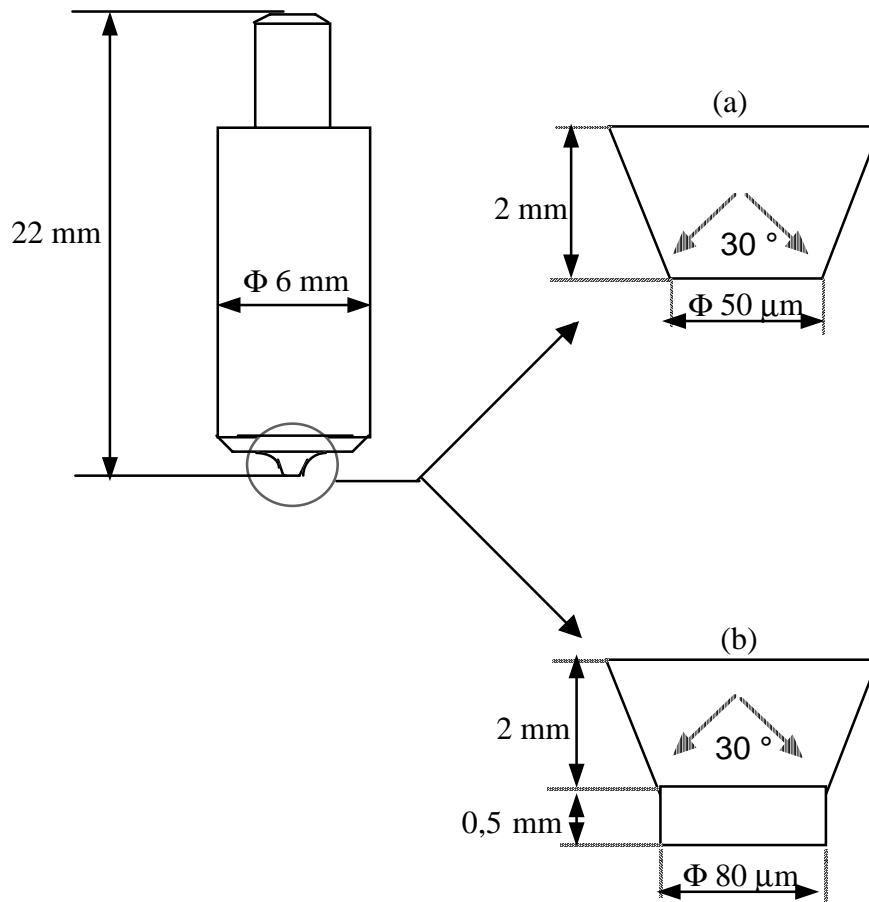


Fig. II.22 : Poussoir d'indentation utilisé et son extrémité

Le capteur de déplacement capacitif est situé très près du poussoir et permet d'enregistrer le déplacement de l'extrémité de la fibre par rapport à la matrice. Ce capteur de type capacitif a l'avantage de fonctionner sans contact. La mesure de déplacement nécessite une certaine distance minimale (Δ) entre son extrémité et la cible (Fig. II.21). Pour cette raison, le porte-échantillon a été muni d'un système permettant le réglage de la distance minimale (Δ) du capteur à l'aide d'une vis de réglage (Fig. II.21). Le porte-échantillon comporte une rainure de dégagement de largeur 300 μm , permettant d'éviter tout contact de l'extrémité de la fibre au

cours de l'essai de push-out. L'ensemble est monté sur une table X-Y permettant le centrage du poussoir par rapport à l'axe de la fibre.

Le microscope et sa tourelle sont fixés sur une table micrométrique (Microcontrôle) verticale commandée par un moteur pas à pas pour assurer le déplacement vertical du poussoir.

L'ensemble du dispositif est fixé sur une table de marbre. Cette table dispose d'un système anti-vibration pour une plus grande stabilité de l'ensemble.

La procédure d'essais est la suivante :

- placer l'échantillon sur le porte-échantillon et l'ensemble sur le capteur de force,
- régler la position du capteur de déplacement (réglage de la distance Δ),
- viser l'échantillon et la fibre par les oculaires du microscope (à l'aide de deux objectifs : 10 et 80 fois), et centrer la fibre par rapport aux axes de l'oculaire (l'axe optique étant confondu avec celui du poussoir),
- régler le zéro électrique des capteurs à l'aide d'un programme de contrôle,
- lancer le programme d'indentation qui permet de choisir les paramètres de l'essai et affiche en continu les valeurs déplacement et charge appliquée, ce qui permet un contrôle permanent du bon déroulement de l'essai.

Les données charge/déplacement sont enregistrées après l'essai et traitées ultérieurement.

II.6. ANALYSES COMPLEMENTAIRES

Nous avons élaboré des composites modèles dont la matrice est en verre de silice qui a été préparée par deux méthodes : la première à partir d'un xérogel et la deuxième à partir d'un aérogel. Pour connaître les caractéristiques de ces matrices et les comparer avec les verres élaborés par les méthodes traditionnelles, nous avons utilisé différentes techniques permettant la mesure de la densité, du module d'Young et l'analyse microstructurale ou dilatométrique.

II.6.1. MESURE DE DENSITE

Nous avons utilisé la méthode d'Arthur. Cette méthode permet à la fois de déterminer la densité hydrostatique et les pourcentages des diverses porosités (porosité ouverte et porosité fermée). Le mode opératoire est le suivant :

On pèse à l'air l'échantillon dégraissé. Ensuite, il est immergé dans un bêcher contenant du xylène. L'ensemble est placé dans un dessiccateur sous vide pour que le xylène pénètre aisément dans les porosités ouvertes. L'échantillon imprégné de xylène est essuyé et pesé à nouveau dans l'air et puis dans l'eau.

Les formules de calcul de la densité et de des porosités sont les suivantes :

$$d \text{ (g/cm}^3\text{)} = \frac{m_{ea}}{m_{exa} - m_{exe}} \cdot d_{eau} \quad (\text{II.3})$$

$$\text{P.O. en \%} = 100 \cdot \left[\frac{m_{exa} - m_{ea}}{m_{exa} - m_{exe}} \cdot \frac{d_{eau}}{d_{xy}} \right] \quad (\text{II.4})$$

$$\text{P.T. en \%} = 100 \cdot \left[1 - \frac{m_{ea}}{m_{exa} - m_{exe}} \cdot \frac{d_{eau}}{d_{th}} \right] \quad (\text{II.5})$$

$$\text{P.F. en \%} = \text{P.T. en \%} - \text{P.O. en \%} \quad (\text{II.6})$$

où :

m_{ea} : masse de l'échantillon dans l'air,

m_{exa} : masse de l'échantillon imprégné dans l'air,

m_{exe} : masse de l'échantillon imprégné dans l'eau,

d_{eau} : densité de l'eau (0,997 à 25°C),

d_{xy} : densité du xylène (0,8802),

d_{th} : densité théorique absolue du verre,

P.O., P.F. et P.T. sont respectivement les taux des porosités ouverte, fermée et totale.

II.6.2. MESURE DU MODULE D'YOUNG

Le module d'Young E est mesuré par deux méthodes :

- Mesure par la technique de nanoindentation,
- Mesure par la technique ultrasonore.

II.6.2.1. Mesure par la technique de nanoindentation

Cette technique permet de déterminer localement les propriétés mécaniques d'un matériau pour une pénétration en profondeur de quelques dizaines de nanomètres dans une surface soigneusement polie du matériau.

Pratiquement, il s'agit de quantifier la déformation plastique provoquée par l'application ponctuelle d'une faible charge à l'aide d'un indenteur Berkovich (Fig. II.23).

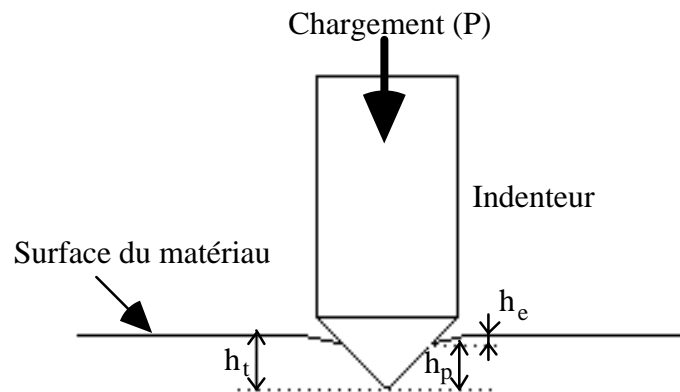


Fig. II.23 : Représentation schématique du processus d'indentation; profondeur totale de pénétration (h_t), déplacement élastique (h_e) et déplacement plastique (h_p) : ($h_t = h_e + h_p$).

La mesure continue de la charge et de la profondeur de pénétration permet d'accéder à l'évolution de la dureté et du module élastique (module d'Young). Cette technique permet de donner une courbe d'indentation, qui représente la variation de la charge en fonction de la profondeur. La figure II.24 montre que pour un matériau élastoplastique, la courbe de chargement cumule les enfoncements élastique et plastique. La courbe de décharge quant à elle représente le retour élastique du matériau.

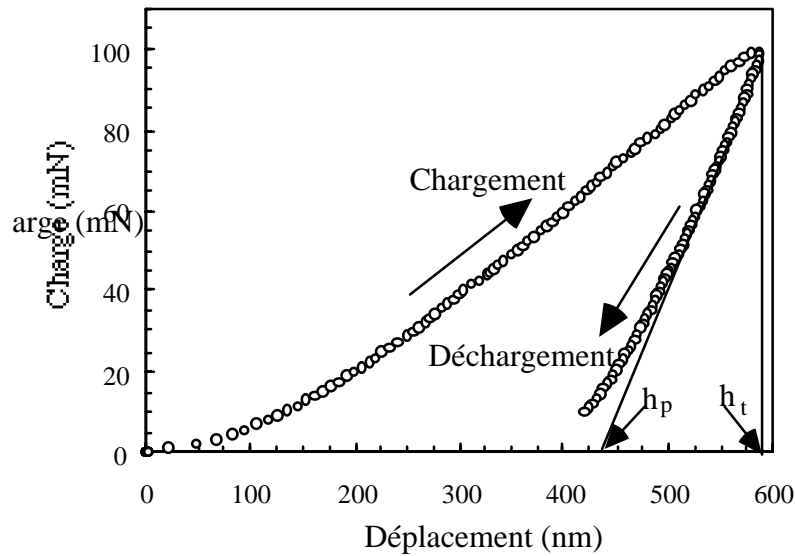


Fig. II.24 : *Courbe expérimentale charge-déplacement, comportement élasto-plastique [BOUDOUKHA, 1996].*

Les mesures ont été réalisées sur un nanoindenteur NANO INDENTER™ II. Cet appareil est composé de trois parties importantes : l'indenteur, un microscope optique et une table de précision qui déplace les échantillons entre le microscope et l'indenteur. L'indenteur est un diamant en forme de pyramide à base triangulaire de type Berkovich. Ce type d'indenteur donne exactement la même relation entre l'aire de l'indenteur et la profondeur de pénétration que le pyramide Vickers traditionnel. L'appareil est piloté par un système informatique dont le logiciel permet de faire le dépouillement de données de façon automatique.

La méthode utilisée pour déterminer E est celle d'OLIVER et PHAR [1992]. En exploitant la courbe de décharge, on détermine la rigidité S du contact qui est liée à la géométrie de l'empreinte par :

$$S = \frac{dP}{dh} = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (\text{II.7})$$

Où :

P : la charge appliquée,

h : la profondeur sur le matériau étudié,

β : facteur géométrique,

E_r : module d'Young réduit issu du contact entre les deux matériaux,

A : l'aire de contact projetée, liée à la profondeur plastique h_p par la relation :

$$A = 24,5 h_p^2 \quad (\text{II.8})$$

Le coefficient 24,5 est lié à la géométrie de l'empreinte.

En tenant compte de la déformation de l'indenteur dont le module d'Young et le coefficient de Poisson sont respectivement E_i et ν_i , on obtient :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (\text{II.9})$$

En remplaçant les constantes élastiques de l'indenteur : $E_i = 1141 \text{ GPa}$ et $\nu_i = 0,07$, on peut calculer le module d'Young du matériau, en connaissant son coefficient de Poisson.

II.6.2.2. Mesure par la technique ultrasonore

La caractérisation par ultrasons des matériaux anisotropes est basée sur la mesure des vitesses de propagation des ondes ultrasonores pour différentes directions de propagation. Les mesures ultrasonores sont alors effectuées sous incidence en transmission (Fig. II.25).

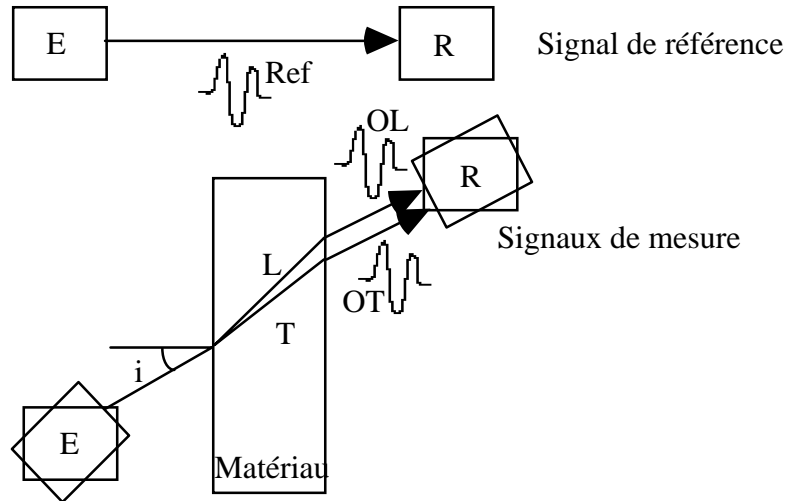


Fig. II.25 : Mesure de la vitesse en immersion sous incidence; émetteur (E), récepteur (R), onde longitudinale (OL) et onde transversale (OT).

Les vitesses de propagation des ondes longitudinales et transversales sont déterminées par mesure du temps de vol par intercorrélation entrée (signal de référence)-sortie (signaux de mesure) (Fig. II.25) [EL GUERJOURA et al., 1992].

L'acquisition des données, la mise sous incidence et les mesures de vitesses sont entièrement automatisées [DUBUGET et al., 1996]. Les essais sont effectués à 10 MHz de manière à satisfaire l'hypothèse de milieu homogène équivalent vis-à-vis de la propagation ultrasonore.

Dans le cas d'un matériau isotrope, deux constantes d'élasticité (le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν) caractérisent mécaniquement le matériau. Pour cela, deux vitesses de propagation (une longitudinale et l'autre transversale) suffisent alors à identifier les paramètres mécaniques du matériau.

En effet le module d'Young et le coefficient de Poisson d'un matériau isotrope s'expriment simplement en fonction des vitesses de propagation longitudinale notée V_L et transversale notée V_T , qui ne dépendent plus de la direction de propagation :

$$E = \rho V_T^2 \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{V_L^2 - V_T^2} \quad (\text{II.10})$$

$$\nu = \frac{1}{2} \frac{V_L^2 - 2V_T^2}{V_L^2 - V_T^2} \quad (\text{II.11})$$

où ρ est la masse volumique du matériau.

Une autre méthode bien adaptée aux matériaux isotropes de petites dimensions est celle dite "au contact". Un seul transducteur mis en contact direct avec l'échantillon moyennant un couplage est utilisé (Fig. II.26). Le temps de propagation est déterminé par intercorrélation sur deux échos successifs. La vitesse de propagation est alors déterminée en divisant l'épaisseur de l'échantillon (e) par ce temps. Les moyens d'acquisition et de traitement sont les mêmes que ceux utilisés en immersion. Nos échantillons étant de petites tailles, les mesures ont donc été effectuées par cette méthode.

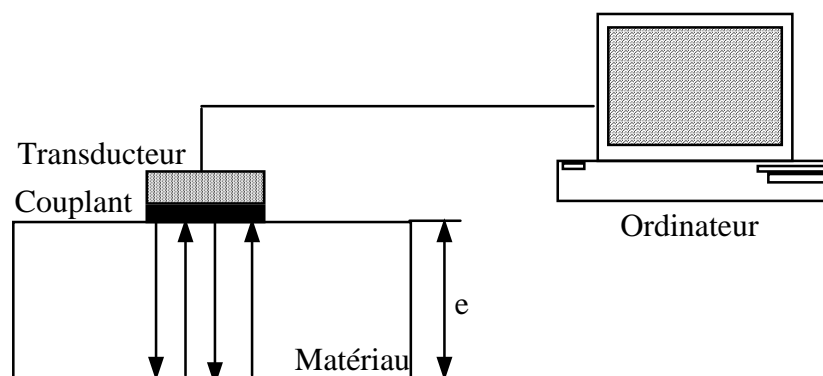


Fig. II.26 : *Méthode adaptée pour mesurer les vitesses de propagation des ondes ultrasonores dans les matériaux isotropes de petites dimensions.*

II.6.3. CARACTERISTIQUES MICROSTRUCTURALES

II.6.3.1. Microscopie optique

Nous avons utilisé un microscope optique type ZEISS. Cet appareil est équipé d'un système d'éclairage permettant de réaliser des observations en lumière réfléchie (épiscopes), de modules optiques, d'un équipement photo et avec une capacité de grandissement maximale de 1250 fois.

Cet appareil nous a permis de réaliser les observations concernant l'état de l'interface entre la fibre et la matrice.

II.6.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Pour les observations plus fines comme l'état de surface des fibres (la rugosité), nous avons utilisé un microscope électronique à balayage (MEB). Ce dernier est de type Jeol J.S.M. 840A LGS dont les principales caractéristiques sont :

- résolution garantie : 4 nm
- tension d'accélération : 0,2 Kv à 40 Kv
- grandissement : 10 à 300 000.

Les observations sont faites en électrons secondaires après métallisation sous vide à l'or des échantillons.

II.6.4. ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

Un diffractomètre Siemens D500 est utilisé pour l'obtention des spectres de diffraction des verres obtenus. Il est couplé à un micro-ordinateur (Digital PDP 11-23) qui permet un pilotage automatique de la rotation du goniomètre, l'acquisition et le traitement des données.

Le matériau est bombardé par des électrons émis par une anticathode de cuivre. Leur longueur d'onde est celle de la raie $\lambda_{K\alpha 1} = 1,5418 \text{ \AA}$. La mesure des intensités diffractées est effectuée en réflexion à l'aide d'un compteur linéaire (méthode de Bragg-Brentano).

II.6.5. ANALYSES DILATOMETRIQUES

Les expérimentations ont été réalisées par la société SETARAM en utilisant l'analyseur thermomécanique TMA 92 qui est équipé d'un four à résistance de graphite. Il permet d'effectuer des investigations dans une gamme de températures allant de l'ambiante à 1750°C sous toutes les atmosphères. Le système est piloté par ordinateur qui permet par l'intermédiaire d'un contrôleur CS 92 d'assurer les fonctions suivantes :

- programmation et régulation de la température du four,
- acquisition et digitalisation des signaux température - dilatation (TMA) et dérivée de la courbe dilatation - température (DTMA),
- transfert des signaux au micro-ordinateur.

L'échantillon est en contact avec un palpeur plan en alumine qui transmet la variation de la longueur de l'échantillon au cours de l'essai. Après acquisition des données, le système permet d'avoir les courbes du déplacement, après correction TMA par le blanc, en fonction de la température.

Nous avons réalisé les analyses dilatométriques sur les aérogel et les verres obtenus à l'aide de cet analyseur (TMA 92).