

Résumé

Outil d'analyse de la dynamique de la matière, la diffusion Raman sous microscope a été utilisée pour caractériser des fibres SiC "oxygénées" (NLM-NicalonTM, TyrannoTM), "carbonées" (Hi-NicalonTM, SCS-6TM) ou "stœchiométriques" (Hi-Nicalon-STM, SATM et SylramicTM).

- Nous avons étudié l'effet de la taille des nanoprecipités de SiC et de leur désordre structural sur les modes optiques du carbure de silicium (les courbes de dispersion étant déduites du spectre des polytypes).

- Nous avons étudié la résonance des raies du carbone (premier, deuxième et troisième ordres) et proposé une attribution de la raie "D" permettant de corriger la loi empirique de Tuinstra et Koenig en deçà de 5 nm.

- Nous avons montré que l'histoire thermique, les propriétés mécaniques (résistance à rupture, module d'Young et micro-dureté) et les "gradients radiaux de microstructure" des différentes fibres pouvaient se déduire des spectres Raman.

- Du fait de l'anharmonicité des potentiels chimiques, le nombre d'ondes $\bar{\nu}$ associé à chaque mode de vibration des liaisons obéit à une relation $\bar{\nu} = \bar{\nu}_0 + S^{\epsilon} \times \epsilon^{\%}$. Nous avons étalonné S^{ϵ} dans toutes les fibres (les premières mesures pour les fibres stœchiométriques) et en avons proposé une modélisation dans les fibres carbonées. Le passage de S^{ϵ} à son homologue S^{σ} (mesure des contraintes à partir de $\bar{\nu}$) et la non réversibilité de $S^{\epsilon/\sigma}$ en tension/compression sont également discutés dans le manuscrit. Les S^{ϵ} ont finalement permis de mesurer les déformations résiduelles dans des composites de la NASA (Hi-Nicalon / celsian, avec et sans interphase BN/SiC) et de l'ONERA (SCS-6 / Ti6242). L'analyse quantitative tenait compte :

- de la résonance des liaisons C-C (effet de la longueur d'onde, effet d'échauffement).
- des entités chimiques sondées par les raies utilisées (les carbonés sp^2 et sp^3 ont ainsi une sensibilité différente à la contrainte).
- des réactions chimiques d'interface/phase.

Summary

Micro-Raman scattering, the perfect tool for dynamics analysis, was used to characterize "Oxygen-rich" (NLM-NicalonTM, TyrannoTM), "carbon-rich" (Hi-NicalonTM, SCS-6TM) and "stoichiometric" (Hi-Nicalon-STM, SATM et SylramicTM) SiC fibers.

- We studied the size and structural disorder effect on the optical modes of silicon carbide nano-precipitates, the dispersion curves being deduced from polytypes spectra.

- We also studied carbon resonance (first, second and third order bands) and proposed a new band assignment for band "D" allowing for a correction of the so-called "Tuinstra and Koenig relationship" below 5 nm.

- We evidenced that thermal history, mechanical properties (strength, Young's Modulus and micro-hardness) and microstructure "radial gradients" could all be derived from the Raman spectra for the fibers.

- On account of potential well anharmonicity, the wavenumber $\bar{\nu}$ associated with any of the vibration modes of a bond obeys a $\bar{\nu} = \bar{\nu}_0 + S^{\epsilon} \times \epsilon^{\%}$ law. We measured S^{ϵ} in the fibers (the first ever measurement in stoichiometric grades) and proposed modeling of S^{ϵ} in all carbonaceous fibers. The transformation of S^{ϵ} into its S^{σ} counterpart ($\bar{\nu}$ -based stress measurement) and the non-reversibility of $S^{\epsilon/\sigma}$ in tension/compression are discussed in the manuscript. S^{ϵ} coefficients finally allowed residual strain assessment in NASA (Hi-Nicalon / celsian, with and without BN/SiC interphase) and ONERA (SCS-6 / Ti6242) composites. Quantitative results depended on :

- carbon bond resonance (wavelength and heating effects).
- the chemical moieties probed with any given band (sp^2 and sp^3 carbons behave differently under stress).
- interface/phase reactions.