

Méthode quantitative et résolue en espace d'estimation de l'anisotropie optique des carbones graphitiques

A.-P. GILLARD - G. COUÉGNAT - O. CATY - A. ALLEMAND - P. WEISBECKER - G. L. VIGNOLES / Laboratoire des composites thermostrostructuraux (LCTS), Unité mixte de recherche 5801 CNRS – CEA – Université de Bordeaux – Safran Herakles

Cet article présente une méthode de caractérisation quantitative des carbones graphitiques à l'aide de microscopie optique en lumière polarisée. Elle permet l'obtention de cartographies d'orientation locale et d'anisotropie. Elle peut être appliquée à toute région observable avec un microscope, quel que soit le grossissement, et nécessite seulement une série de quelques micrographies à différentes combinaisons d'angle du polariseur et de l'analyseur. Différentes applications sont présentées et discutées.

Carbones graphitiques, défauts et anisotropie

Les composites constitués de fibres et matrice de carbone graphitique sont des matériaux à très hautes performances utilisés dans les domaines aéronautique (freins, propulsion) et spatial (rentrée atmosphérique). Les propriétés physiques de tels matériaux sont liées à l'organisation locale (texture, anisotropie, orientation). Il existe une grande variété de carbones graphitiques (**figure 1**), du graphite idéal au matériau amorphe, en passant par les pyrocarbones, les fibres, etc. Tous ces matériaux présentent des structures et textures différentes. L'enjeu est ici de pouvoir les différencier et d'en établir une classification. Pour cela, un modèle a été développé qui, grâce à la microscopie sous lumière polarisée, permet d'estimer l'anisotropie et l'orientation locale. Cette méthode donne accès à de vastes cartographies là où d'autres outils se restreignent à une analyse ponctuelle ou moyennée sur une zone (p. ex. diffraction des rayons X).

L'angle d'extinction : de la mesure traditionnelle à la méthode globale et quantitative

Expérimentalement, la méthode se fonde sur une mesure de l'angle d'extinction A_e au microscope optique [2]. Ce dernier est, dans le cas des carbones graphitiques, de 0° pour un matériau amorphe et peut aller jusqu'à 25° pour le graphite. Celui des autres variétés se trouve entre ces deux valeurs extrêmes. La mesure requiert simplement une source lumineuse polarisée et un analyseur. Elle s'obtient par une lecture de l'intensité lumineuse sur un point de la région observée sous certaines conditions. Si l'angle d'extinction est

théoriquement une mesure fiable de l'anisotropie du matériau, il n'en demeure pas moins qu'elle est fortement dépendante de l'opérateur (jusqu'à plusieurs degrés d'incertitude). De plus, la connaissance a priori de l'orientation du matériau sur la zone d'analyse est prérequis ; le plus souvent, on utilise des dépôts plans ou sur fibre, pour lesquels l'orientation locale est bien connue. Enfin, la mesure est unique et moyennée sur la zone visée, et laisse des interrogations sur la taille de cette zone ou sur la composition du voisinage.

Afin d'améliorer la fiabilité de la mesure et de l'étendre à des régions plus larges, une méthode fondée sur les modèles fondamentaux issus de l'étude des graphites [3] a été développée. Cette méthode permet d'exprimer l'intensité lumineuse et l'angle d'extinction en fonction des propriétés locales et de l'orientation. Par approche inverse, elle permet aussi d'estimer les orientations et l'angle d'extinction en fonction des intensités aux différents angles des polariseurs. Ainsi, à partir de micrographies à différentes combinaisons d'angles

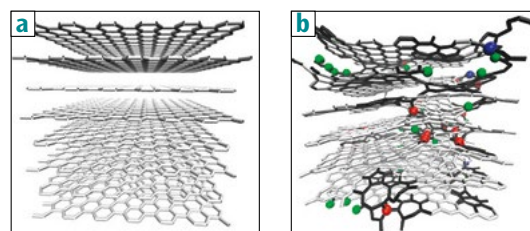


Figure 1. Modèles moléculaires illustrant la différence entre le graphite cristallin (a) et un carbone dense réel avec ses défauts (b) [1].

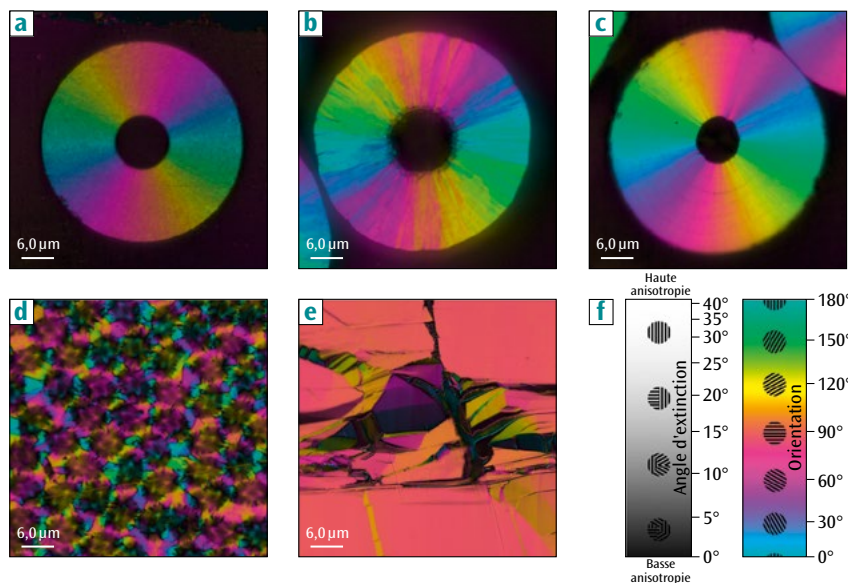


Figure 2. Illustration de la méthode globale et quantitative sur différents carbones graphitiques : cartographies d'anisotropie et d'orientation obtenues pour des pyrocarbones laminaires lisse (a), rugueux (b) et régénéré (c), un composite à matrice ex-brai THT (d) et un pyrographite HOPG (e).

du polariseur et de l'analyseur, il est possible d'obtenir l'angle d'extinction et l'orientation en chaque pixel de l'image.

Applications sur divers carbones graphitiques

La **figure 2** présente des cartographies d'anisotropie et d'orientation locale obtenues à partir de micrographies de différents carbones graphitiques (**figures 2a à 2e**). Elles sont représentées respectivement par l'intensité et la couleur, selon la légende (**figure 2f**). Les **figures 2a, 2b** et **2c** sont issues de pyrocarbones laminaires, dits lisse (LL), rugueux (LR) et régénéré (LRe) [4]. Les mesures d'anisotropie donnent des angles d'extinction de $9 \pm 1^\circ$ pour le LL, $14 \pm 1^\circ$ pour le LR et $17,0 \pm 0,4^\circ$ pour le LRe. La cartographie fait apparaître l'aspect granulaire du LL, les colonnes du LR et les petits cônes du LRe. La **figure 2d** présente une coupe d'un composite composé de fibres de carbone et d'une matrice ex-brai graphitée à 2700 °C. Les domaines cohérents de la matrice sont marqués par une orientation unique et un Ae de $15,4 \pm 0,7^\circ$. Ils sont délimités par des joints de grains apparaissant comme de fins traits sombres. Les fibres présentent une texture complexe avec un cœur orienté et un Ae de $11,2 \pm 0,3^\circ$, et une périphérie moins anisotrope avec un Ae de $4,1 \pm 0,3^\circ$. La **figure 2e** est localisée autour d'une cassure dans un pyrographite HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite). Cependant, là où l'Ae devrait se rapprocher de la valeur théorique du graphite (Ae = 25°), il n'est ici que de $17,2 \pm 0,4^\circ$: c'est un effet du polissage ionique. Néanmoins, les domaines cohérents sont nettement visibles, bien marqués par leurs orientations respectives et délimités par des fissures ou des joints de grains.

Conclusion et perspectives

L'originalité de ce travail consiste dans le développement d'un modèle permettant la fiabilisation de la mesure de l'angle d'extinction des carbones graphitiques et une meilleure exploitation. On peut caractériser localement l'anisotropie et l'orientation sur de vastes régions observables au microscope. Les cartographies produites permettent au « premier coup d'œil » de caractériser finement le dépôt de carbone. De plus, l'outil ne se limite pas qu'aux carbones graphitiques, mais peut être appliqué à une vaste gamme de matériaux (carbures, nitrures, borures, métaux, polymères, silicates, etc.). Il pourrait également permettre de faire le lien entre la microstructure et ses défauts, la texture à l'échelle micrométrique et les propriétés aux échelles supérieures.

Références

- [1] G. L. VIGNOLES, P. WEISBECKER, J.-M. LEYSSALE, S. JOUANNIGOT, G. CHOLLON, « Carbones pyrolytiques ou pyrocarbones : des matériaux multiéchelles et multiperformances », *Techniques de l'ingénieur*, réf. NM3150, mis en ligne le 10/04/2015 sur <http://www.techniques-ingenieur.fr>.
- [2] X. BOURRAT, B. TROUVAT, G. LIMOUSIN, G. L. VIGNOLES, F. DOUX, "Pyrocarbon anisotropy as measured by electron diffraction and polarized light", *J. Mater. Res.*, **15**, p. 92-101 (2000).
- [3] D. GREENAWAY, G. HARBEKE, F. BASSANI, E. TOSATTI, "Anisotropy of the optical constants and the band structure of graphite", *Phys. Rev.*, **178**, p. 1340-1348 (1969).
- [4] A.-P. GILLARD, G. COUÉGNAT, O. CATY, A. ALLEMAND, P. WEISBECKER, G. L. VIGNOLES, "A quantitative, space-resolved method for optical anisotropy estimation in bulk carbons", *Carbon*, **91**, p. 423-435 (2015).