

Application de la microsonde Mole à l'étude de matériaux composites carbone-carbone

par Michel Couzi et Francis Cruège

(Laboratoire de spectroscopie infrarouge, L.A. CNRS 124, Université de Bordeaux 1, 33405 Talence Cedex)

Application of the Mole in studies of carbon-carbon composite materials

Carbon-carbon composite materials are constituted from graphite fibers of high mechanical resistance, and from a carbon matrix which joins the fibers. The thermal and mechanical resistance properties of the material depend on the degree of graphite formation amongst the fibers and amongst the matrix. It is also well known that the Raman spectrum of carbon is greatly dependent on the degree of the structural

organisation. It was relatively simple to obtain spectra. With the Raman microprobe it was possible to measure *in situ* spectra of the carbon fibers and matrices in different composites. The object was to establish correlations between carbon molecular structure and the mechanical and thermal properties of the material. The recent progress obtained will be presented.

Introduction

Les matériaux composites carbone-carbone sont constitués par des fibres de carbone enrobées dans une matrice qui elle aussi est en carbone. Les fibres peuvent avoir des propriétés mécaniques différentes selon la texture du carbone qui les constitue : on distingue les fibres de haut module (haute résistance mécanique) constituées de carbone bien graphité, et les fibres de bas module dont le taux de graphitisation est moins élevé. Les propriétés mécaniques d'un composite carbone-carbone dépendent, bien entendu, à la fois des caractéristiques des fibres et de celles de la matrice, mais aussi de l'adhésion entre fibres et matrice. En fait, si la résistance mécanique d'une fibre augmente avec son degré de graphitisation, son adhésion avec la matrice diminue lorsque le taux de graphitisation augmente. Afin d'élaborer un composite ayant les propriétés mécaniques désirées, il est donc nécessaire de trouver la meilleure combinaison possible entre fibres et matrice.

Il est maintenant bien établi que les spectres Raman des carbones sont très sensibles à leur degré d'organisation (voir par exemple réf. 1 à 4). De plus dans les composites carbone-carbone, les dimensions des fibres et des espaces entre fibres occupés par la matrice sont tout à fait accessibles à la microscopie optique. Grâce à la conjonction de ces deux faits, la microsonde à effet Raman semble, *a priori*, être une technique de choix pour la caractérisation *in situ* des carbones de ces matériaux ; on devrait ainsi pouvoir établir des corrélations entre la texture des carbones et les propriétés macroscopiques d'un composite élaboré.

Afin d'illustrer les possibilités de la sonde Raman dans ce domaine, nous présenterons ici nos premiers résultats obtenus sur des composites carbone-carbone industriels. Ces expériences doivent être considérées comme des essais préliminaires, et leur analyse sera donc très succincte.

Résultats et discussion

La figure 1 représente les spectres Raman de fibres et matrices de carbone enregistrés *in situ* sur des matériaux composites industriels, grâce à la microsonde à effet Raman. Comme l'on pouvait s'y attendre (1), ces spectres sont très différents selon la nature du carbone intervenant dans le composite. On remarque, sur tous les spectres, la présence de trois bandes à 1 350, 1 580 et 1 620 cm^{-1} (cette dernière apparaissant en épaulement de la raie à 1 580 cm^{-1}), dont l'intensité relative varie d'un échantillon à l'autre. Pour une fibre de bas-module (figure 1 a), c'est la raie à 1 350 cm^{-1} qui est la plus intense, alors qu'elle devient très faible sur le spectre d'une fibre de haut-module (figure 1 c). On remarque également des différences notables entre les intensités relatives de ces raies pour le carbone des fibres et pour celui de la matrice d'un même composite (figure 1 b et 1 c). On note aussi l'influence très importante d'un traitement de

surface sur le spectre de la fibre de ce composite (figure 1 d). Enfin, signalons la présence vers 2 700 cm^{-1} d'un massif moins intense, mais dont l'allure dépend également de la nature du carbone (figure 1).

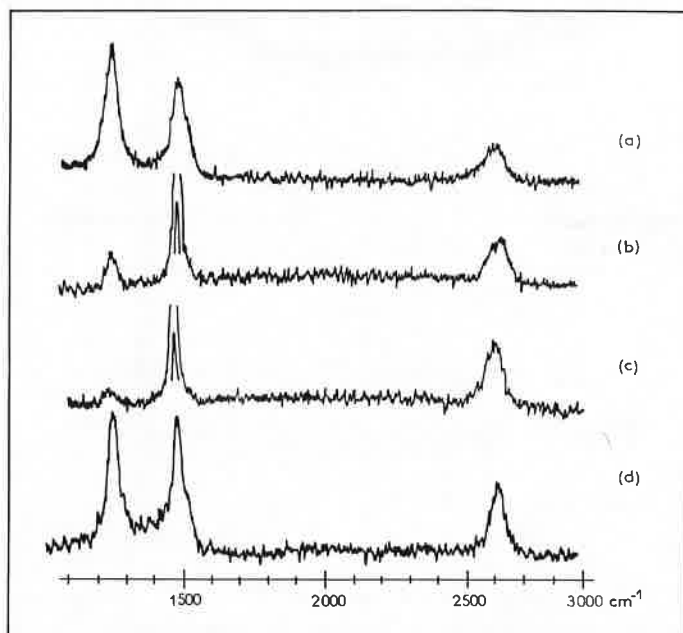


Figure 1. Spectres Raman de carbones enregistrés *in situ* sur des matériaux composites carbone-carbone industriels.

- a) Composite n° 1 : spectre d'une fibre de bas-module
- b) Composite n° 2 : spectre de la matrice
- c) Composite n° 2 : spectre d'une fibre (haut-module)
- d) Composite n° 2 : spectre d'une fibre après traitement de la surface.

Il est clair, sur ce résultat brut, que la spectroscopie Raman est un moyen pour caractériser *in situ* les composites carbone-carbone. Il reste néanmoins à bien comprendre les spectres de ces carbones, afin de pouvoir tirer un maximum d'informations.

Si l'on se réfère à des données antérieures tirées de la littérature (1 à 3), le spectre Raman d'un monocristal de graphite naturel ou d'échantillons de HOPG (highly oriented pyrolytic graphite) présente deux raies fines à 42 et 1 581 cm^{-1} . Dans ces carbones très bien organisés, les dimensions des cristaux qui les constituent sont très grandes devant celles de la maille élémentaire, de sorte que les règles de sélection, dans l'approximation du vecteur d'onde nul ($\vec{K} = 0$), sont ici applicables. A partir de la structure bien connue du graphite

(groupe d'espace D_{6h}^4 , avec $Z = 4$ atomes par maille), la théorie des groupes permet de prévoir le nombre et l'activité des phonons optiques du graphite à $\vec{K} = 0$:

$$\Gamma = 2 B_{2g} + 2 E_{2g} + A_{2u} + E_{1u}$$

Seuls sont actifs en Raman les deux modes E_{2g} , ce qui est en parfait accord avec l'expérience. Ils correspondent à des vibrations en phase (42 cm^{-1}) et en opposition de phase (1581 cm^{-1}) des atomes de carbone dans les plans graphitiques (1, 2). Les bandes observées sur le spectre Raman à plus hautes fréquences, entre 2400 et 3300 cm^{-1} , sont attribuées à des processus multiphonons (spectre Raman du deuxième ordre), correspondant à des harmoniques et combinaisons (2).

Lorsqu'on examine des carbones moins organisés, on note sur les spectres Raman la présence de la raie à 1581 cm^{-1} du graphite cristallisé, plus ou moins élargie et déplacée vers les hautes fréquences, mais aussi celle de nouvelles bandes vers 1350 et 1620 cm^{-1} , dont l'intensité augmente avec le désordre de la structure (2, 3). Nous retrouvons ces caractéristiques sur les spectres des composites carbone-carbone (figure 1). L'interprétation, actuellement admise, est que ces nouvelles raies sont dues à un effet Raman du premier ordre, induit par le désordre, et correspondraient aux maximums de la densité d'états à un phonon. Ainsi, dans les graphites mal organisés, les dimensions des cristallites ne peuvent plus être considérées comme étant infinies devant celles de la maille élémentaire, et l'on a une relaxation des règles de sélection. Maintenant sont actifs en Raman non seulement les modes de centre de zone correspondant à un vecteur d'onde nul, mais aussi des phonons à $\vec{K} \neq 0$, de sorte que le spectre Raman reflète la distribution de fréquence des phonons sur toute la zone de Brillouin (2, 3).

D'autre part, une relation empirique (3) a été établie entre la valeur du rapport d'intensité des raies à 1350 et 1580 cm^{-1} , et la dimension des cristallites constituant le carbone. Il faut noter, toutefois, que

cette relation n'exploite que très partiellement les données fournies par le spectre Raman puisqu'elle est basée sur l'intensité d'une seule raie nouvelle. Or, d'autres informations telles que les largeurs de raies, l'observation de vibrations harmoniques, etc., n'ont pu encore être exploitées. Par exemple, on peut noter que certains carbones très mal organisés (carbones vitreux) présentent des raies très nettes entre 2400 et 3300 cm^{-1} (2, 3) alors qu'elles sont complètement absentes pour d'autres échantillons (3). Ces observations n'ont pas encore trouvé d'explication et n'ont donc pu être exploitées.

Conclusion

Si l'on revient à nos résultats présentés sur la figure 1, on peut dire d'ores et déjà que la sonde Raman est un outil précieux pour la caractérisation *in situ* des carbones de matériaux composites. D'après nos spectres et les données antérieures tirées de la littérature, on peut, dans le cas présent (figures 1 b et 1 c), conclure que le carbone de la matrice est moins bien graphité que celui des fibres. Les dimensions des cristallites constituant ces carbones peuvent aussi être évaluées à partir de la relation empirique précédemment établie (3). On constate, d'autre part, qu'un traitement de la surface du composite dégrade considérablement l'organisation superficielle des carbones le constituant. Il est donc clair que les techniques d'analyse nécessitant un tel traitement vont donner des renseignements erronés quant à la texture des carbones de ces matériaux. Il apparaît enfin qu'une étude systématique des spectres Raman des carbones est nécessaire afin d'aboutir à une meilleure interprétation de ces spectres et par conséquent à une caractérisation plus précise des composites carbone-carbone.

Bibliographie

- (1) R. J. Nemanich, G. Lucovsky et S. A. Solin, « Lattice Dynamics », M. Balkanski Ed., Flammarion, Paris 1977, p. 619.
- (2) R. J. Nemanich et S. A. Solin, *Phys. Rev. B*, 1979, **20**, 392.
- (3) F. Tuinstra et J. L. Koenig, *J. Chem. Phys.*, 1970, **53**, 1126.
- (4) R. Vidano et D. B. Fischbach, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1978, **61**, 13.

Sample preparation and handling techniques for microanalysis with the Raman microprobe

by Mark E. Andersen (Walter C. McCrone Associates, Inc., Chicago, Illinois)

Techniques de préparation et de maniement des échantillons pour la microanalyse à l'aide de la microsonde Raman

Avec la venue du micro-Raman, une nouvelle technique pour l'analyse de petites particules nous est offerte. Le maniement de particules dont la taille se situe dans la gamme de 1 à $100 \mu\text{m}$ exige une précision rendue possible par les techniques développées pour d'autres instruments de microanalyse. Avec ces techniques, des particules de

dimensions inférieures à un micron peuvent être extraites de n'importe quel substrat et examinées, par exemple, au microscope polarisant, à la Mole, au SEM, au microscope électronique et à la microsonde ionique. Des adaptations spécifiques de cette technique, et d'autres, à la Mole, seront discutées.

With the introduction of micro-Raman instruments, Raman spectroscopists now have the capability of analyzing micrometer sized particles. Particle handling techniques and microscopy in general have not been widely utilized by most Raman are applicable to micro-Raman instruments especially the Mole. The purpose of this paper is to discuss microscopic techniques which are applicable to micro-Raman instruments especially the Mole.

Microscope illumination

The Leitz Orthoplan microscope, which is used in the Mole for focusing the laser beam and collecting the Raman scattered light, is a

flexible high quality instrument in itself. For analysis of small ($< 2 \mu\text{m}$) particles, high magnification and resolution are necessary to identify and position a particle with respect to the focused laser. Proper Köhler illumination of the specimen is necessary in order to achieve optimum resolution and contrast. This illumination set up is achieved by following a few simple alignment procedures specified in the Leitz User's Manual or standard references (McCrone and Delly, 1973).

Among the advantages of this illumination is an evenly illuminated field of view with variable depth of field. This is particularly useful when studying thick samples.

The incident illuminator of the microscope has been altered to allow