



HAL
open science

Fonctionnement en oxydation de matériaux composites céramiques (CMC) dans des environnements aéronautiques

Florence Nualas

► **To cite this version:**

Florence Nualas. Fonctionnement en oxydation de matériaux composites céramiques (CMC) dans des environnements aéronautiques. Autre. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2013. Français. NNT : 2013BOR14956 . tel-00993488

HAL Id: tel-00993488

<https://theses.hal.science/tel-00993488v1>

Submitted on 20 May 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 4956

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Florence NUALAS**

Ingénieur ENSIL

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ: Physico-chimie de la matière condensée

**Fonctionnement en oxydation de matériaux composites
céramiques (CMC) dans des environnements aéronautiques**

Soutenue le 16 Décembre 2013

Devant la commission d'examen formée de :

M. Francis TEYSSANDIER	Directeur de Recherche au CNRS	Président du Jury
Mme. Michèle PIJOLAT	Professeur à l'ENSM SE	Rapporteur
M. Pascal REYNAUD	Chargé de recherche au CNRS	Rapporteur
M. Pascal TRISTANT	Professeur à l'Université de Limoges-ENSIL	Examineur
M. Francis REBILLAT	Professeur à l'Université de Bordeaux	Examineur
M. Eric PHILIPPE	Ingénieur Herakles	Invité

Remerciements

S'il est parfois facile de résoudre une équation ou de réaliser une manip', il n'est pas forcément évident d'exprimer sa gratitude et de dire merci. J'espère alors trouver les mots justes pour tous ceux qui ont apporté leur contribution à ce travail, de près ou de loin ; à tous ceux qui m'ont conseillée et encouragée ; pour tous ceux qui ont été là pour moi...

Je tiens alors à exprimer ma gratitude à Francis Teyssandier, Directeur du LCTS pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.

Je remercie Francis Rebillat, mon directeur de thèse, Professeur à l'Université de Bordeaux, pour son encadrement et les conseils avisés qu'il a pu me donner tout au long de ces trois années.

Merci également à Eric Philippe, Ingénieur Herakles (Safran), pour sa disponibilité, son implication dans l'avancement de mes travaux de thèse et sa bonne humeur communicative (même au téléphone !).

J'adresse aussi mes remerciements à Michèle Pijolat, Professeur à l'ENSM SE et à Pascal Reynaud, Chargé de Recherches au CNRS, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je souhaite également remercier Pascal Tristant, Professeur à l'ENSIL pour sa participation à mon jury de thèse (il faut dire que je suis en thèse un peu à cause de vous !).

J'exprime aussi ma gratitude à tous ceux qui ont participé à l'avancée de ces travaux : Patrick Weisbecker, merci pour ta disponibilité et ton aide, j'ai appris beaucoup de chose grâce à toi ; Christine Labrugère pour toutes les caractérisations XPS et nos discussions enrichissantes sur la matrice ; Michel Lahaye pour la cinquantaine de lots de fibres analysés en Auger en un temps record ; ; Marie-Anne Dourges, pour tous ses conseils ; Bruno Humez pour la réalisation des essais de pré-endommagements ; Muriel Alrivie et Christine Picard pour leur disponibilité et leur implication respective dans la préparation de mes échantillons et de mes essais d'oxydation ; Fabien Barrot pour la réalisation des essais de vieillissement haute pression, Sebastien Couthures et Pierre Bordenave, merci pour votre aide pour tous les petits tracas techniques du quotidien.

J'adresse une pensée particulière aux 3 stagiaires que j'ai pu encadrer et qui m'ont beaucoup apporté d'un point de vue scientifique mais également humain : Thomas, Angélique et Maud.

Je salue également l'ensemble du personnel du LCTS, chercheurs, techniciens, doctorants, secrétaires et stagiaires que j'ai croisé au cours de ces trois dernières années.

Je remercie chaleureusement mes collègues de bureau, Florian, Aurelia et Patxi. Florian, pour te rassurer, j'ai bien pris soin de ton bureau pendant ces trois ans. Aurelia en arrivant dans le bureau tropical, je ne pensais pas rencontrer une collègue de bureau aussi attentionnée que toi, mais ce que j'ai surtout découvert c'est une amie. Juste pour te répondre, tu es également un petit boulet !!

Patxi, mon collègue de fin de thèse, merci pour ta patience et ton écoute. Cette dernière année en ta compagnie fut très agréable, je me souviendrai toujours de nos compétitions pour faire le plus de manip' dans une semaine !! Je remercie également personnellement Camille pour ses conseils de thésarde « référent » à l'époque, mais aussi pour son soutien permanent et ses encouragements. J'adresse enfin une pensée particulière à Elodie (la didie) pour tous ces bons moments, mojito power !! Les Embiez resteront pour moi un souvenir mémorable !! Christian Duhau et Thierry Malard, je ne vous oublie pas également !

De manière un peu plus personnelle, je remercie maintenant ma belle-famille. Merci pour votre accueil, pour l'affection que vous me portez... Yaya, Patrice, je ne pense pouvoir trouver les mots justes pour vous exprimer toute ma gratitude... Merci d'être là. A mes grands-parents « d'adoption », René et Christiane, vous me gâtez trop !! Merci pour tout !

Je remercie maintenant ma famille, mes parents Jacky et Sophie, qui même à 10 500 km réussissent à trouver les mots justes pour me soutenir. Même d'aussi loin, vous me portez toujours plus haut. Merci de m'avoir laissé choisir ma voie malgré la distance... Une pensée pour tous mes frères et sœurs, Cédric, je me débarrasse enfin de l'anneau de pouvoir, Johanna, je crois en toi, Avérick et Morgan la route est encore longue... mais sachez que je suis fière de vous !!

Je remercie enfin celui qui partage ma vie depuis sept ans, Guillaume. Si pour certains il est difficile de travailler avec sa moitié au quotidien, dans mon cas, cela a été ma force. Merci pour toutes nos discussions scientifiques mais surtout pour ton soutien, tu as toujours su trouver les mots pour me motiver. Cela n'a pas été facile tous les jours, mais j'espère que tu es fier de moi...

« La connaissance s'acquiert par l'expérience, tout le reste n'est que de l'information »

Albert Einstein

Introduction générale

L'évolution constante des normes environnementales oblige les industriels de l'aéronautique et du spatial à redoubler d'efforts dans le développement de nouveaux moteurs plus performants et plus propres. Avec la grande expansion du trafic aérien, il est primordial de diminuer l'impact des rejets de l'aviation sur l'environnement en réduisant les émissions atmosphériques et la pollution sonore. La nouvelle génération d'avions civils s'inscrit dans cet objectif et une des solutions envisagées passe par l'allègement des éléments de structure.

De nouveaux matériaux tels que les composites à matrice céramique (CMC) à base de SiC de type SiC/SiC ou C/SiC sont pour cela développés. Le SiC possède des propriétés chimiques et physiques très intéressantes, il est réfractaire, dur, résistant au fluage, avec une faible densité et il offre de très bonnes propriétés mécaniques à rupture [Chermant1989]. Le SiC possède néanmoins la particularité d'être fragile, rendant impossible son utilisation comme élément de structure. Les CMC permettent de trouver un juste compromis entre propriétés intrinsèques du SiC et comportement mécanique. Bien qu'ils soient constitués de matériaux (matrice, fibre, interphase) intrinsèquement fragiles, les CMC sont des matériaux tenaces, cette caractéristique est le résultat de leur structure et architecture. En effet, les interphases déposées sur les fibres confèrent au composite un comportement endommageable non linéaire grâce à son rôle de déviateur de fissures (fusible mécanique). Les fibres fragiles sont ainsi protégées d'une fissuration précoce. Quant à la matrice, elle doit garantir la protection des fibres et des interphases. En conditions d'utilisation, sous chargement mécanique, elle présente l'inconvénient de se multi-fissurer. Ces fissures matricielles deviennent un réseau de diffusion privilégié des espèces oxydantes (O_2 , H_2O) au sein du matériau. Ces espèces oxydantes diffusent au sein du matériau et peuvent alors le dégrader par oxydation/corrosion dans le temps [Fillipuzzi1991, Lamouroux2001]. Pour lutter contre cette dégradation par oxydation/corrosion, le SiC reste un élément de choix puisqu'il possède la particularité de s'auto-protéger par la formation d'une couche de silice à sa surface (importante expansion volumique). L'oxyde produit comble peu à peu les fissures matricielles et limite ainsi la diffusion des espèces oxydantes/corrosives au sein du composite. Ce mécanisme d'autoprotection est la clé de fonctionnement des composites à matrice autocatrisante.

Le processus d'autocicatrisation par le SiC n'est efficace que pour des températures supérieures à 1100°C, puisque la vitesse d'oxydation du SiC est trop faible pour assurer une cicatrisation rapide des fissures matricielles du composite. Or, les fibres et les interphases de carbone se dégradent sous l'effet de l'oxydation dès les basses températures (environ 500°C), il est alors primordial d'apporter une capacité d'autoprotection du CMC afin d'éviter sa ruine prématurée.

Une nouvelle matrice séquencée dans le système [Si-B-C] a donc été développée pour assurer l'autocicatrisation du matériau pour les températures modérées [Goujard1994]. L'introduction d'éléments borés au sein de la matrice permet par oxydation/corrosion la formation d'un oxyde liquide dans ces conditions de températures. Ce processus d'autocicatrisation présente néanmoins des limites, particulièrement en présence de la vapeur d'eau du milieu environnant. En fonction des conditions de températures et de $P_{H_2O(g)}$, les oxydes formés peuvent se volatiliser en espèces hydroxydes par réaction chimique avec $H_2O(g)$. La volatilisation des oxydes protecteurs réduit l'autocicatrisation des fissures dans le temps. Elle diminue alors l'efficacité du processus de protection et peut même conduire à une récession continue dans le temps des couches matricielles.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, le comportement en oxydation/corrosion d'un CMC de type SiC/[Si-B-C] est étudié. L'objectif est d'identifier les mécanismes de dégradation du matériau par oxydation/corrosion dans les conditions environnementales représentatives des applications recherchées :

- Température : 450 à 1000°C,
- Pression totale : 0,5 à 2 atm,
- P_{H_2O}/P_{O_2} : de 0, 0,2 et 0,5 correspondant respectivement aux mélanges Air/ H_2O 100/0, 96/4, 90/10.

Le matériau de l'étude est le Cerasep®A40C élaboré par Herakles (Le Haillan, France). Il est constitué d'une matrice céramique [Si-B-C] séquencée, renforcée par des fibres de SiC Nicalon 207 et consolidée par une résine polysilazane.

Afin d'identifier et de déterminer les phénomènes physico-chimiques de dégradation par oxydation/corrosion du Cerasep®A40C, la démarche d'étude choisie est une démarche multi-échelle. Cette approche se scinde en deux parties distinctes.

Une première partie est consacrée au comportement en oxydation/corrosion des constituants du Cerasep®A40C : le renfort fibreux de Nicalon®207, sa consolidation par voie liquide (la matrice ex-résine) ainsi que la stabilité thermochimique des oxydes cicatrisants. La deuxième partie est dédiée au comportement du matériau dans son ensemble.

Ce mémoire de thèse se présente sous la forme d'une synthèse des résultats obtenus pendant ces 3 années.

Le premier chapitre est une analyse bibliographique sur les CMC à matrice autocicatrisante de type SiC/[Si-B-C]. Un état des lieux du comportement en oxydation des différentes couches matricielles est réalisé, ainsi qu'une description des différents oxydes protecteurs. Une présentation du Cerasep®A40C est aussi réalisée.

Le deuxième chapitre présente la démarche « multi-échelle » utilisée dans la description de l'approche « multi-constituant » (étude de la fibre et de la consolidation voie liquide du Cerasep®A40C) et de l'approche « globale » (étude du Cerasep®A40C). Les outils théoriques et pratiques utilisés sont également développés.

Dans le troisième chapitre, les comportements en oxydation/corrosion de la fibre Nicalon 207 et de la matrice ex-résine sont décrits. Des cinétiques d'oxydation/corrosion qui ont pu être établies dans les conditions environnementales considérées sont proposées.

Le quatrième chapitre est consacré à la stabilité thermochimique des oxydes cicatrisants (volatilisation, mouillabilité et les interactions chimiques pouvant exister entre les oxydes protecteurs et les constituants du Cerasep®A40C).

Dans le cinquième et dernier chapitre le comportement en oxydation/corrosion du Cerasep®A40C est étudié. Les dégradations chimiques du composite sont détaillées ainsi que les propriétés mécaniques post-vieillessement. Les domaines de fonctionnement critique/non critique correspondant respectivement aux domaines de cicatrisation/non-cicatrisation du composite sont ensuite résumés.

Sommaire

I. Synthèse bibliographique : Les composites à matrice autocicatrisante

I.1. La matrice séquencée [Si-B-C]	4
I.1.1. La couche SiC	5
I.1.2. La couche B-C.....	9
I.1.3. La couche Si-B-C	14
I.2. Description des oxydes cicatrisants	18
I.2.1. Description structurale des oxydes cicatrisants.....	18
I.2.2. Viscosité	19
I.2.3. Mouillabilité	20
I.2.4. Diffusion des espèces oxydantes/corrosives dans les oxydes formées	23
I.3. Le renfort fibreux	27
I.3.1. Elaboration	28
I.3.2. Microstructure et composition de la fibre	28
I.3.3. Propriétés chimiques et mécaniques	29
I.3.4. Comportement en oxydation/corrosion des fibres SiC	30
I.4. Réactivité des constituants d'un composite SiC/PyC/[Si-B-C] en présence de B₂O₃	31
I.5. Les composites SiC/PyC/[Si-B-C]	32
I.6. Conclusion	34

II. Démarche, matériaux de l'étude et techniques expérimentales

II.1.	La démarche « multi-échelle » et matériaux de l'étude.....	35
II.2.	L'approche « constituants élémentaires ».....	37
II.2.1.	Description du comportement en oxydation/corrosion de la fibre Nicalon 207.	37
II.2.2.	Description du comportement en oxydation/corrosion de la matrice ex-résine..	37
II.2.3.	Stabilité thermochimique des oxydes cicatrisants B ₂ O ₃ et B ₂ O ₃ -SiO ₂	38
II.2.4.	Effets de synergie : comportement en oxydation/corrosion de la fibre Nicalon 207 et de la matrice ex-résine en présence de verres borés.....	41
II.2.5.	Ecriture des lois cinétiques d'oxydation/corrosion.....	42
II.3.	L'approche « globale ».....	42
II.3.1.	Description des éprouvettes de Cerasep®A40C et pré-endommagement	42
II.3.2.	Choix des conditions de sollicitation des essais résiduels post vieillissement ...	44
II.3.3.	Exploitations des courbes de comportement mécaniques des éprouvettes de Cerasep®A40C	46
II.3.4.	Conditions de vieillissement des éprouvettes de Cerasep®A40C	49
II.3.5.	Caractérisations morphologiques et physico-chimiques post-vieillessement.....	50
II.4.	Techniques de caractérisation.....	51
II.4.1.	La microscopie optique (MO).....	51
II.4.2.	La microscopie électronique à balayage (MEB).....	51
II.4.3.	La spectroscopie d'électrons Auger (AES).....	52
II.4.4.	La spectroscopie de photons X (XPS)	52
II.4.5.	La microsonde de Castaing	53
II.5.	Bancs de vieillissement.....	53
II.5.1.	Banc de vieillissement sous pression atmosphérique	53
II.5.2.	Banc de vieillissement sous haute pression	55
II.5.3.	L'analyse thermogravimétrique (ATG)	56
II.6.	Conclusion.....	58

III. L'approche « constituants élémentaires »

III.1. Les fibres Nicalon 207	59
III.1.1. Comportement en oxydation des fibres Nicalon 207 sous air sec.....	59
III.1.2. Comportement en oxydation/corrosion des fibres Nicalon 207 sous air humide	61
III.1.3. Bilan et Discussion.....	64
III.2. La consolidation voie liquide du Cerasep®A40C : la matrice ex-résine	65
III.2.1. Etudes préliminaires : caractérisations physico-chimiques post-élaboration.....	66
III.2.2. Comportement en oxydation/corrosion des blocs de matrice ex-résine.....	68
III.2.3. Des blocs à la poudre de matrice ex-résine	71
III.2.4. Bilan et discussion.....	77

IV. Stabilité thermochimique des oxydes cicatrisants

IV.1.	Modélisation thermodynamique	79
IV.1.1.	Quantification de la volatilisation du B_2O_3	80
IV.1.2.	Expressions théoriques des pressions partielles des espèces gazeuses $H_xB_yO_z(g)$	81
IV.1.3.	Premier cas d'étude : le système ternaire B-O-H.....	82
IV.1.4.	Deuxième cas d'étude : le système quaternaire Si- B-O-H.....	88
IV.1.5.	Conclusion.....	92
IV.2.	Mouillabilité des borosilicates	92
IV.2.1.	Mouillabilité du B_2O_3 seul	93
IV.2.2.	Mouillabilité d'un borosilicate B_2O_3 - SiO_2 89-11 %molaire	95
IV.2.3.	Cinétique d'étalement des borosilicates.....	97
IV.2.4.	Conclusion et discussion	99
IV.3.	Les effets de synergie : oxydes protecteurs, fibres et matrice ex-résine..	100
IV.3.1.	Etudes préliminaires théoriques : le système Si-B-C-O.....	100
IV.3.2.	Comportement des fibres Nicalon®207 en présence de B_2O_3	101
IV.3.3.	Comportement de la matrice ex-résine en présence de B_2O_3	116

V. Comportement en oxydation/corrosion du Cerasep®A40C

V.1.	Méthodologie	121
V.1.1.	Vieillissements réalisés	121
V.1.2.	Description des éprouvettes	122
V.2.	Comportement en oxydation/corrosion du Cerasep®A40C à 550°C	123
V.2.1.	Suivi des variations de masse des éprouvettes pendant leur vieillissement... ..	123
V.2.2.	Caractérisations mécaniques post-vieillissement et discussion des résultats	126
V.2.3.	Caractérisations morphologiques, physico-chimiques et discussion des résultats	135
V.3.	Comportement en oxydation/corrosion du Cerasep®A40C dans un mélange Air/H₂O 96/4 à pression atmosphérique	143
V.3.1.	Suivi des variations de masse des éprouvettes pendant leur vieillissement	143
V.3.2.	Propriétés mécaniques post-vieillissement.....	145
V.3.3.	Caractérisations morphologiques, analyses physico-chimiques et discussion des résultats.....	149
V.4.	Conclusion	156

Conclusion générale	158
Références bibliographiques	163
Annexe 1	169
Annexe 2	173

I. Synthèse bibliographique :

Les composites à matrice

autocicatrisante

I. Synthèse bibliographique : Les composites à matrice autocicatrisante

I.1. La matrice séquencée [Si-B-C].....	4
I.1.1. La couche SiC	5
I.1.2. La couche B-C.....	9
I.1.3. La couche Si-B-C	14
I.2. Description des oxydes cicatrisants	18
I.2.1. Description structurale des oxydes cicatrisants.....	18
I.2.2. Viscosité	19
I.2.3. Mouillabilité.....	20
I.2.4. Diffusion des espèces oxydantes/corrosives dans les oxydes formées	23
I.3. Le renfort fibreux.....	27
I.3.1. Elaboration	28
I.3.2. Microstructure et composition de la fibre	28
I.3.3. Propriétés chimiques et mécaniques	29
I.3.4. Comportement en oxydation/corrosion des fibres SiC	30
I.4. Réactivité des constituants d'un composite SiC/PyC/[Si-B-C] en présence de B₂O₃	31
I.5. Les composites SiC/PyC/[Si-B-C]	32
I.6. Conclusion.....	34

Les composites à matrice céramique CMC tels que les SiC/PyC/SiC sont des matériaux de choix pour le secteur aéronautique. Leur introduction comme éléments de structure des parties chaudes de moteurs présente de gros avantages. La faible densité des CMC représente un gain de masse considérable par rapport aux superalliages actuellement utilisés. Leur utilisation permet également d'augmenter le rendement moteur par l'élévation des températures de combustion, limitant alors les émissions des espèces polluantes NO_x ... [Naslain2003, Christin2001]. Néanmoins, les CMC présentent l'inconvénient de se microfissurer lors de leur élaboration et surtout sous sollicitations mécaniques. Ces fissures matricielles deviennent le réseau de diffusion privilégié des espèces oxydantes (O_2 , H_2O) au sein du matériau. Ces espèces oxydantes peuvent alors dégrader le matériau par oxydation/corrosion dans le temps. Lors de son oxydation, le SiC possède la particularité de s'auto-protéger par la formation d'une couche de silice à sa surface. L'oxyde produit comble peu à peu les fissures matricielles et limite ainsi la diffusion des espèces oxydantes/corrosives au sein du composite (Figure I-1). Ce mécanisme d'autoprotection marque le principe de fonctionnement des composites à matrice autocicatrisante.

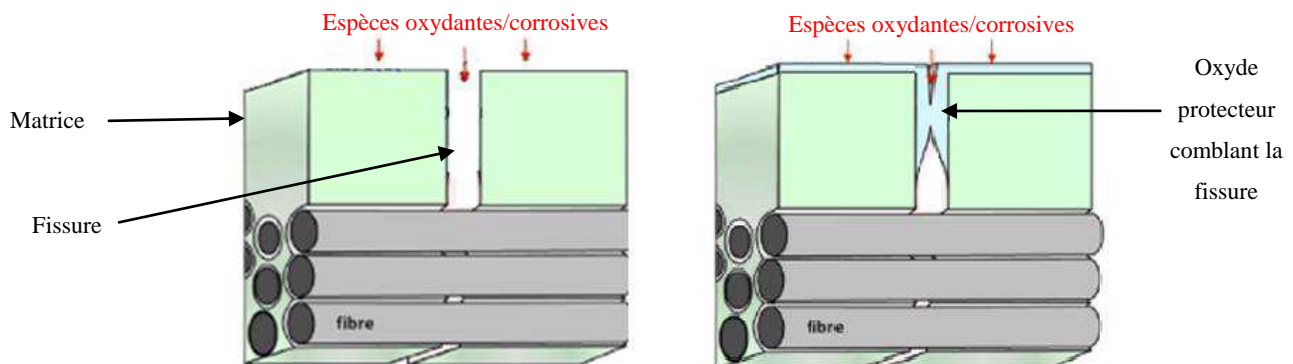


Figure I-1 : Mécanisme de protection dans un CMC à matrice autocicatrisante

Ce processus d'autocicatrisation n'est cependant effectif que pour des températures supérieures ou égales à 1000°C [Filipuzzi1994]. Or, les températures d'applications visées à l'heure actuelle sont bien inférieures ($T < 1000^\circ\text{C}$). Un nouveau système matriciel a donc été élaboré pour permettre la mise en place du processus d'autocicatrisation pour ces plus faibles températures : le système [Si-B-C] [Goujard1994].

I.1. La matrice séquencée [Si-B-C]

La matrice [Si-B-C] permet la formation d'oxyde protecteur sur une large gamme de température et principalement sur le domaine d'application visé de 450 à 1000°C .

A partir de 460°C, la couche B-C produit, par oxydation, du B₂O₃ liquide capable de s'écouler et de combler les fissures matricielles. A partir de 800°C, la couche Si-B-C donne par oxydation un oxyde mixte B₂O₃-SiO₂ en quantité significative pour participer au processus de cicatrisation du matériau.

Ce processus de protection présente néanmoins des limites, particulièrement en présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère. En fonction des conditions de températures et de P_{H₂O(g)}, les oxydes formés peuvent se volatiliser sous forme d'espèces hydroxydes par réaction chimique avec H₂O(g). La volatilisation des oxydes protecteurs limite l'autocicatrisation des fissures dans le temps. Une récession des couches matricielles est observable.

I.1.1. La couche SiC

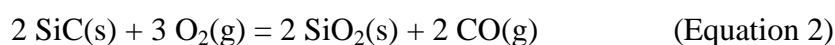
Le SiC des couches matricielles est de variété β cristallisé (réseau cubique). Il se caractérise par deux pics à 980 et 780 cm⁻¹ en spectroscopie Raman respectivement attribués aux modes de vibrations longitudinales et transversales optiques [Martin1998].

Comportement en oxydation du SiC sous air sec

Sous air sec, l'oxydation du SiC n'est significative que pour des températures supérieures ou égales à 1000°C. Néanmoins, il est primordial de considérer la pression partielle en O₂ du milieu, ce paramètre détermine le régime d'oxydation du SiC (passif ou actif). Ainsi, pour des pressions partielles inférieures à 100 Pa, le régime d'oxydation du carbure de silicium est actif. Du SiO(g) est formé, ne permettant pas la protection du SiC (Equation 1).



Pour des pressions partielles supérieures à 100 Pa, le régime d'oxydation est passif. Une couche de silice protectrice se forme à la surface du SiC (Equation 2 et 3). Cet oxyde diffère en fonction de sa température de formation : ainsi, à faibles températures, la silice formée se présente sous forme amorphe, alors que pour des températures supérieures à 1200°C, la silice cristallise sous forme de cristobalite-β.



La pression partielle en oxygène est donc un paramètre primordial dans le comportement en oxydation/corrosion du carbure de silicium. Une transition théorique entre domaine actif et passif d'oxydation a pu être établie par Singhal (Figure I-2).

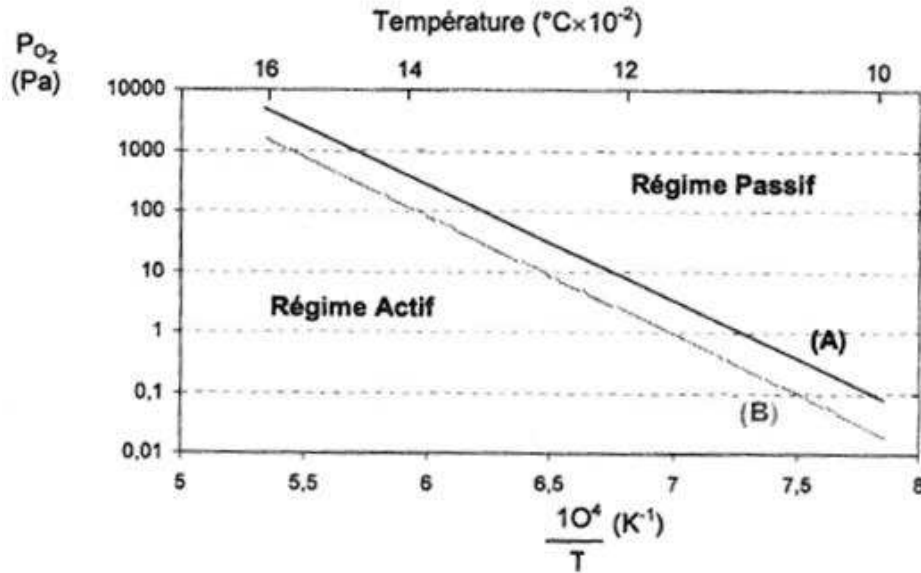


Figure I-2 : Transition théorique entre le régime d'oxydation actif et passif du SiC [Singhal1976]

Courbe A : Pression partielle de SiO(g) à l'interface SiC/SiO₂

Courbe B : Pression partielle en O₂(g) minimale nécessaire à l'établissement de l'oxydation passive du SiC

La formation de la silice par oxydation du SiC est contrôlée par la diffusion de O₂(g) au travers de l'oxyde, elle se caractérise alors par des vitesses d'oxydation parabolique k_p ($mg^2 SiO_2.cm^{-4}.h^{-1}$) et/ou k_p' ($\mu m^2 SiO_2.cm^{-4}.h^{-1}$). La loi globale d'oxydation s'exprime ainsi par un modèle parabolique (Equation 4 et 5) :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = k_p \cdot t \quad \text{(Equation 4)}$$

$$e^2 = k'_p \cdot t \quad \text{(Equation 5)}$$

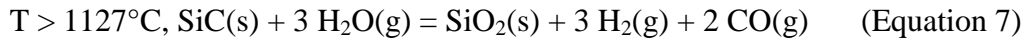
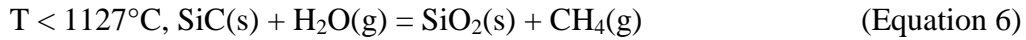
Avec e l'épaisseur de silice formée (μm),

$\frac{\Delta m}{S}$ La variation de masse spécifique ($mgSiO_2.cm^{-2}$),

Et t la durée d'oxydation (h).

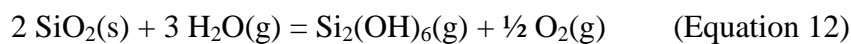
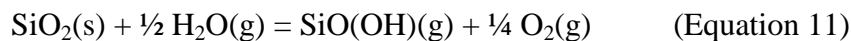
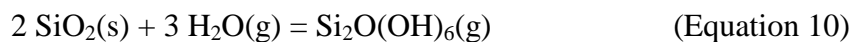
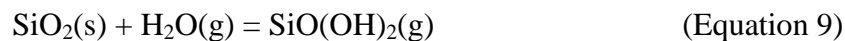
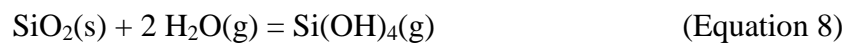
Comportement en oxydation/corrosion du SiC sous air humide

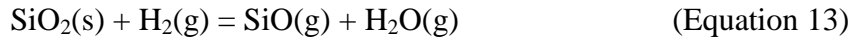
En présence de H₂O(g), la vitesse d'oxydation/corrosion du SiC est augmentée comparativement à la vitesse d'oxydation relevée sous air sec [Opila1999]. Sous air humide, H₂O(g) intervient, en plus de O₂(g), comme une espèce oxydante. Les réactions chimiques possibles entre le SiC(s) et H₂O(g) dépendent de la température (Equation 6 et 7).



La croissance de la couche de SiO₂(s) est limitée par la diffusion des espèces gazeuses oxydantes/corrosives. Or, en présence de H₂O(g), des liaisons Si-OH se forment au sein de la couche de silice [Doremus1976]. La structure de la silice alors modifiée entraîne des évolutions des propriétés chimiques de l'oxyde. Il devient de densité plus faible et moins visqueux, ce qui augmente la perméation des espèces gazeuses oxydantes/corrosives. L'étape limitante de l'oxydation sous air humide serait la diffusion des molécules de H₂O(g) et des ions OH⁻ à travers la couche de silice [Opila1999].

En plus d'intervenir comme espèce oxydante, en fonction de la température du milieu, H₂O(g) réagit également avec la silice pour former des espèces hydroxydes gazeuses H_xSi_yO_z(g) (Equation 8 à 13). Au-dessus de 1100-1200°C, SiO₂ se volatilise de manière significative (principalement sous la forme de Si(OH)₄). Ce phénomène concurrence directement la formation de silice par oxydation du SiC et entraîne la consommation de ce dernier dans le temps. Des constantes linéaires de volatilisation k₁ (en mg SiO₂.cm⁻².h⁻¹) et k₁' (en µm SiO₂.cm⁻².h⁻¹) peuvent être estimées. Ces dernières augmentent significativement avec la température, P_{H₂O}(g) et la vitesse des gaz oxydants/corrosifs.





Lorsqu'il y a oxydation du carbure de silicium avec formation et volatilisation de la silice formée, l'évolution de la couche d'oxyde dans le temps est décrite par un modèle paralinéaire (Equation 14) impliquant la contribution des deux vitesses explicitées précédemment, k_p' et k_l' [Tedmon1996, Opila1997].

$$t = \frac{k_p'}{2k_l'^2} \left[-\frac{2k_l'.e}{k_p'} - \ln \left(1 - \frac{2k_l'.e}{k_p'} \right) \right] \quad (\text{Equation 14})$$

avec x l'épaisseur d'oxyde (μm),

et t la durée d'oxydation (h).

Au cours du temps, la couche d'oxyde augmente, le matériau se protège alors de plus en plus, et la vitesse d'oxydation du matériau diminue (Figure I-3). Au bout d'un temps t^* et d'une épaisseur limite d'oxyde, cette vitesse d'oxydation devient égale à la vitesse de volatilisation de l'oxyde. Ce temps t^* marque le début de la récession stable du matériau caractérisée par une perte de masse linéaire dans le temps et une diminution de l'épaisseur globale du matériau (Figure I-4). Il y a alors compétition entre la formation et volatilisation de l'oxyde formé. Au bilan, l'épaisseur d'oxyde reste constante, mais le matériau est consommé ce qui conduit à sa ruine.

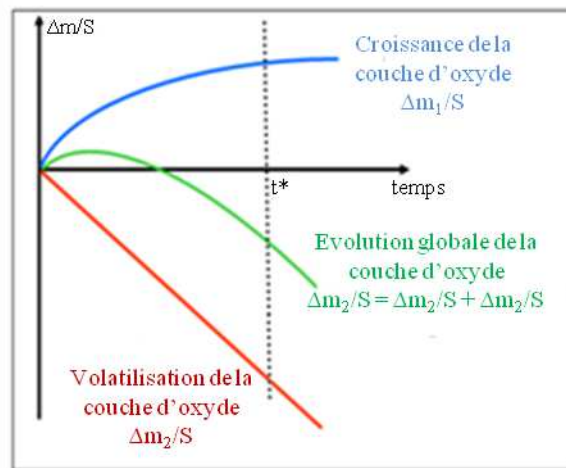


Figure I-3 : Evolution schématique de la variation de masse d'un échantillon suivant le modèle paralinéaire [Tedmon1996]

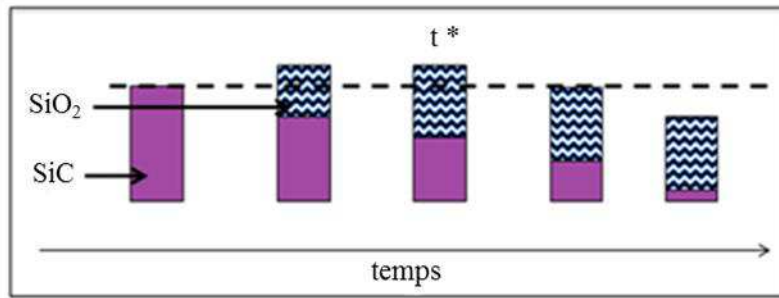


Figure I-4 : Illustration de l'évolution de l'épaisseur d'oxyde au-dessus du SiC dans le temps

I.1.2. La couche B-C

Les analyses par spectroscopies Raman sur des dépôts de B-C obtenus par CVI ne révèlent que deux bandes très larges situées entre $900\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ et $400\text{-}700\text{ cm}^{-1}$. Ces résultats attestent de la structure peu ordonnée de ces dépôts, corroborés par des analyses par diffraction des rayons X et microscopie électronique en transmission. Néanmoins, il est possible d'observer une réorganisation du matériau après traitement thermique à partir de 1300°C sous argon. Les caractérisations DRX et Raman du dépôt post-traité permettent alors de mettre en évidence la présence et la cristallisation du B_4C (Figure I-5 à Figure I-7) [Farizy2002, Martin2003, Berjonneau2006, Pallier2013].

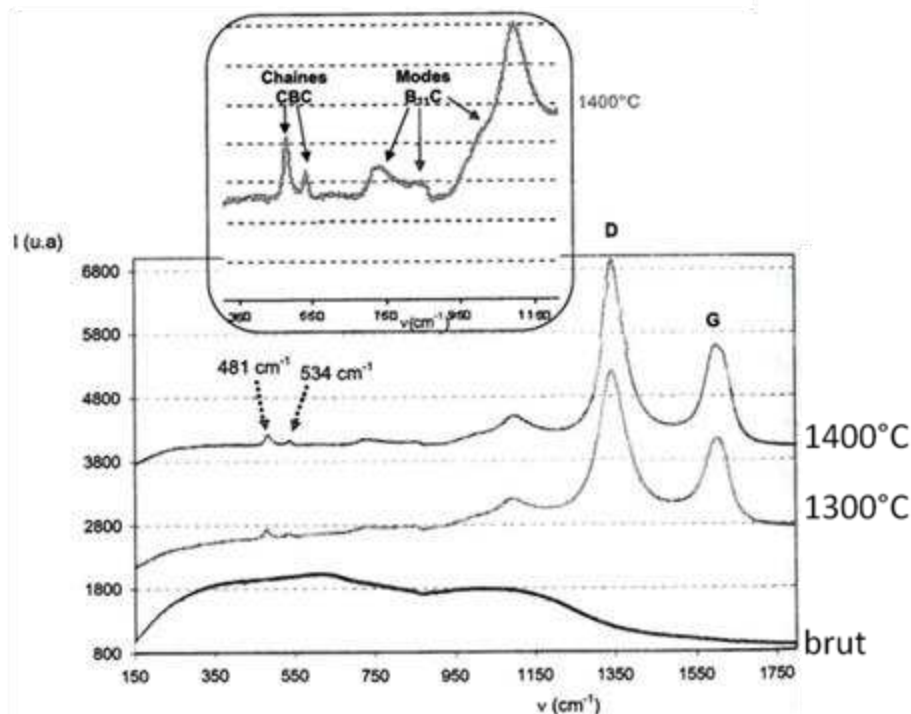


Figure I-5 : Spectres Raman des dépôts B-C brut et traités thermiquement à 1300°C et 1400°C pendant 10 heures sous argon [MARTIN 2003]

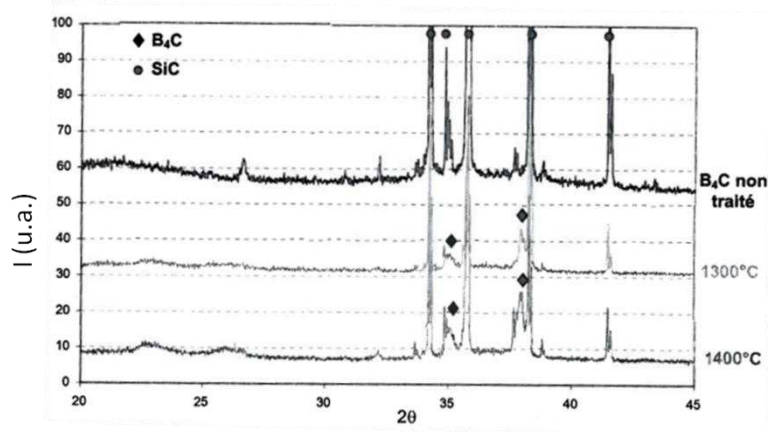


Figure I-6 : Diffractogrammes RX de matériaux B-C brut et traités thermiquement à 1300 et 1400°C 10 heures sous argon (le substrat étant du SiC) [MARTIN 2003]

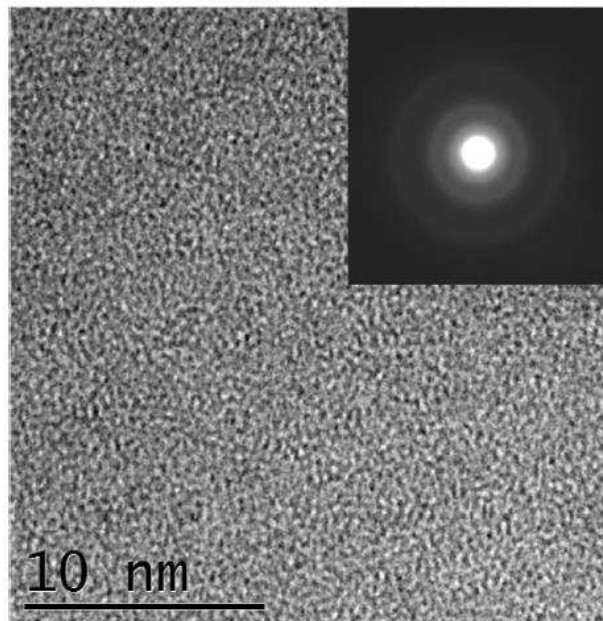


Figure I-7 : Micrographie MET d'un matériau B-C (diffraction électronique et cliché haute résolution) [PALLIER2013]

Comportement en oxydation du B-C sous air sec

Sous air sec, l'oxydation du B-C débute dès 460°C. Des analyses Raman de la couche d'oxyde formée à la surface du matériau ont permis de mettre en évidence la présence de carbone libre pour des températures égales ou supérieures à 600°C. Des caractérisations complémentaires en spectroscopie Auger couplées à un décapage ionique révèlent également la présence d'un gradient en concentration de carbone libre dans la couche d'oxyde avec un maximum à l'interface B-C/B₂O₃. En revanche, aucun gradient n'a été observé pour la couche d'oxyde formée à 550°C sous une P_{O₂}(g) de 10 kPa (Figure I-8) [Garitte2007].

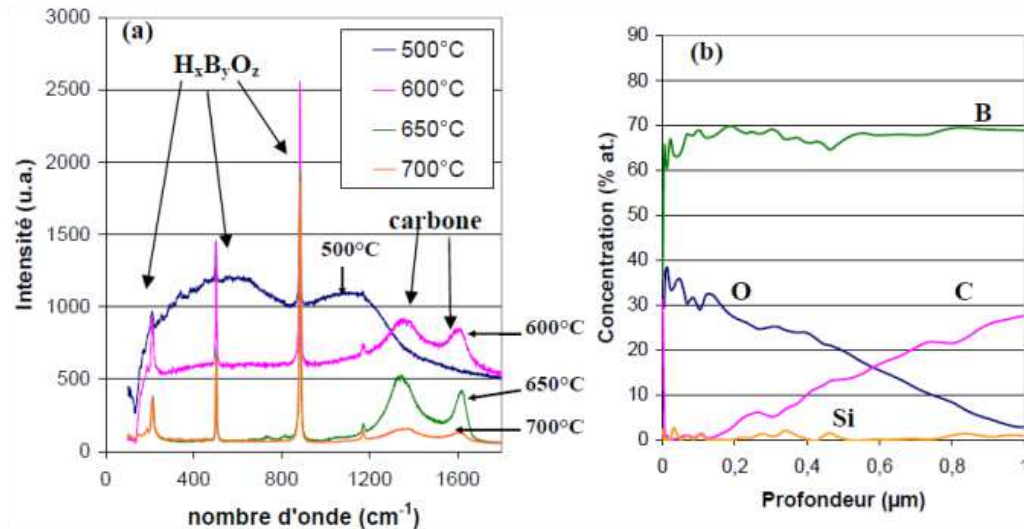
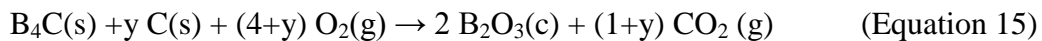


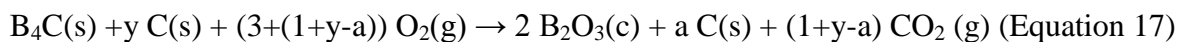
Figure I-8 : Oxydation de B-C à 750°C à pression atmosphérique sous $P_{O_2}(g) = 10 \text{ kPa}$ [(a) Spectres Raman de la couche d'oxyde formée ; (b) Profil de concentration AES associé à un décapage ionique dans la couche d'oxyde formée

De plus, sur les diagrammes d'Arrhenius, lors de la détermination des énergies d'activation associées à l'oxydation du B-C, une rupture de pente a pu être observée pour une température proche de 600°C, témoignant alors d'un changement de mécanisme d'oxydation. Ainsi, pour une pression partielle en oxygène supérieure à 10 kPa et des températures inférieures à 600°C, la couche d'oxyde ne contient pas de carbone libre (il est donc entièrement consommé). Les réactions chimiques globales d'oxydation/corrosion du B-C sont les suivantes (la couche B-C est ici décomposée en $B_4C(s) + y C(s)$, Equation 15, 16):



Avec y la quantité de carbone libre initialement présent.

A l'inverse, pour des températures égales ou supérieures à 600°C, le gradient de carbone mis en évidence par les analyses Raman et AES indique que le carbone libre présent initialement n'est pas entièrement consommé (Equation 17).



Avec y la quantité de carbone libre initialement présent,

Et a la quantité de carbone restant à l'état solide.

La valeur de a peut-être déterminée à l'aide du diagramme ternaire B-C-O (Figure I-9) [Martin2003].

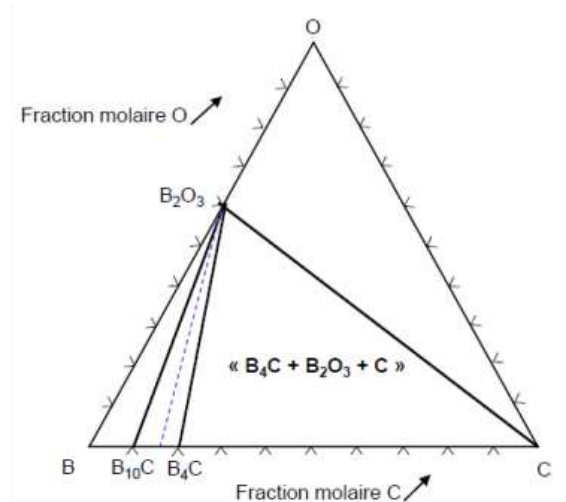


Figure I-9 : Diagramme ternaire du système chimique B/C/O à pression atmosphérique à 600°C [Martin2003]

Comme pour le SiC, la formation du trioxyde de bore par oxydation du B-C est contrôlée par la diffusion de $O_2(g)$ au travers de l'oxyde et se caractérise par des vitesses d'oxydation parabolique k_p (en $mg^2 B_2O_3 \cdot cm^{-4} \cdot h^{-1}$) et/ou k_p' (en $\mu m^2 B_2O_3 \cdot cm^{-4} \cdot h^{-1}$). Les réactions globales d'oxydation du B-C établies précédemment (Equation 15 à 17) se caractérisent par des énergies d'activation différentes induisant l'écriture de lois cinétiques d'oxydation directement dépendantes de la température [Garitte2007].

Pour des températures comprises entre 460 et 600°C et des $P_{O_2}(g)$ comprises entre 10 et 80 kPa, les constantes paraboliques d'oxydation k_p , k_p' en épaisseur de B-C consommée et en B_2O_3 formée sont données par les équations :

$$k_p (mg^2 / cm^4 \cdot h) = 1,4 \cdot 10^7 \cdot \exp\left(\frac{-204000}{RT}\right) \cdot P_{O_2}^{0,9} \quad (\text{Equation 18})$$

$$k'_p (\mu m^2 B_4C / h) = 1,71 \cdot 10^8 \cdot \exp\left(\frac{-204000}{RT}\right) \cdot P_{O_2}^{0,9} \quad (\text{Equation 19})$$

$$k'_p (\mu m^2 B_2O_3 / h) = 2,07 \cdot 10^9 \cdot \exp\left(\frac{-204000}{RT}\right) \cdot P_{O_2}^{0,9} \quad (\text{Equation 20})$$

Avec R la constante des gaz parfaits,

T la température.

Pour des températures égales ou supérieures à 600°C (550°C pour les faibles $P_{O_2}(g)$), l'ordre réactionnel moyen associé à l'oxygène a été estimé à $0,6 \pm 0,2$, et les constantes paraboliques d'oxydation/corrosion sont décrites par les équations suivantes :

$$k_p (\text{mg}^2 / \text{cm}^4 \cdot \text{h}) = 119,60 \cdot 10^7 \cdot \exp\left(\frac{-98000}{RT}\right) \cdot P_{O_2}^{0,6} \quad (\text{Equation 21})$$

$$k'_p (\mu\text{m}^2 \text{B}_4\text{C} / \text{h}) = 8,60 \cdot 10^6 \cdot \frac{1}{(6 \cdot M(O) - (1 + y - a) \cdot M(C))^2} \exp\left(\frac{-98000}{RT}\right) \cdot P_{O_2}^{0,6} \quad (\text{Equation 22})$$

$$k'_p (\mu\text{m}^2 \text{B}_2\text{O}_3 / \text{h}) = 1,04 \cdot 10^8 \cdot \frac{1}{(6 \cdot M(O) - (1 + y - a) \cdot M(C))^2} \exp\left(\frac{-98000}{RT}\right) \cdot P_{O_2}^{0,6} \quad (\text{Equation 23})$$

Avec R la constante des gaz parfaits,

T la température,

M(X) la masse molaire de l'espèce chimique X,

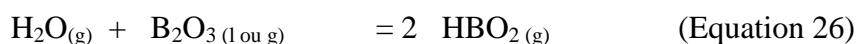
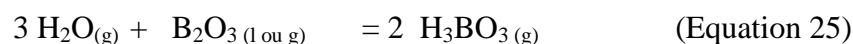
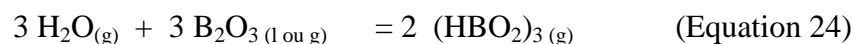
y la quantité de carbone libre initialement présent,

Et a la quantité de carbone restant à l'état solide donnée par l'équation 17).

Le principal avantage de l'oxydation de la couche B-C est de permettre une augmentation considérable du volume occupé par la formation de B_2O_3 (volume multiplié environ par 4). Cette caractéristique confère au trioxyde de bore de bonnes aptitudes de comblement des fissures matricielles.

Comportement en oxydation du B-C sous air humide

Le processus de cicatrisation par B_2O_3 issu de l'oxydation de la couche B-C présente des limites en fonction de la température et de la teneur en humidité du milieu. En présence de vapeur d'eau, le trioxyde de bore peut se volatiliser de manière réactive dès la température ambiante et devient significative au-dessus de 450°C. Trois réactions (Equation 24 à 26) peuvent rendre compte de ces réactions :



En fonction de la température, les espèces hydroxydes formées majoritairement varient. Des études thermodynamiques via Chemsage et Gemini2 ont permis de constater que les espèces $H_3B_3O_6(g)$ et $H_3BO_3(g)$ sont majoritairement formées entre 400 et 1000°C. Pour les températures supérieures à 1000°C, l'espèce hydroxyde majoritaire est le $HBO_2(g)$ [Martin2003, Quémard2005, Wery2008]. Ce processus associé aux réactions interfaciales entre l'oxyde et le milieu gazeux environnant est caractérisé par des vitesses de volatilisation k'_1 (en $\mu mB_2O_3.h^{-1}$) ou k_1 (en $mgB_2O_3.cm^{-2}.h^{-1}$) linéaires en fonction du temps. Ces vitesses traduisent une consommation de la couche d'oxyde. D'après les expérimentations ATG réalisées par Martin et Quémard, ces constantes linéaires augmentent avec (i) la température, (ii) la pression partielle de vapeur d'eau et (iii) la vitesse des gaz dans le milieu environnant. Il est aussi à noter que le domaine de température inférieure à 600°C est critique pour l'oxyde de bore. Il correspond en effet à une vitesse de formation lente du B_2O_3 , mais à une vitesse de volatilisation élevée de ce dernier. A l'inverse, les températures comprises entre 600 et 950°C correspondent à une diminution de la volatilisation du B_2O_3 conduisant alors à un régime d'oxydation passif du B-C (pour un taux d'humidité maximal de 20% de la pression totale) (Figure I-10).

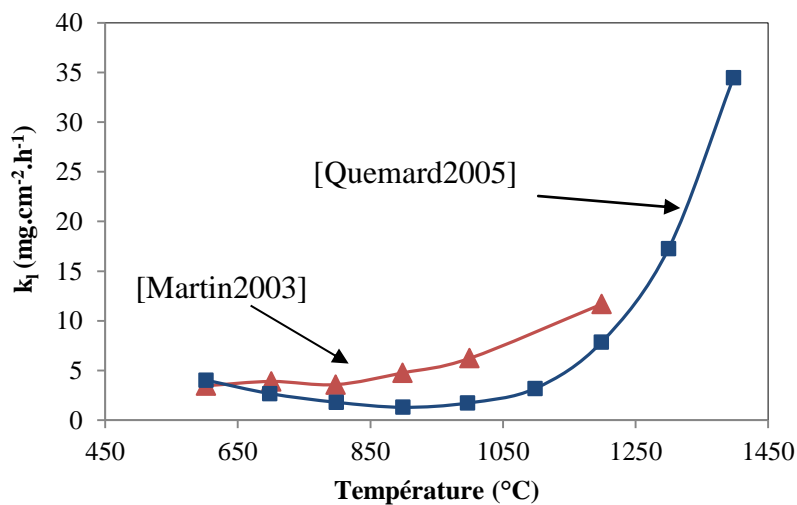


Figure I-10 : Evolution de la constante linéaire de volatilisation du trioxyde de bore théorique (en considérant un processus limité par la convection) et expérimentale à pression atmosphérique pour $P_{H_2O} = 10$ kPa ($\pm 5\%$) pour $V_{gaz} = 0,2$ cm.s⁻¹ [Martin2003, Quémard2005]

I.1.3. La couche Si-B-C

En spectroscopie Raman, les matériaux Si-B-C ne révèlent aucune organisation structurale cristalline et présentent des spectres similaires aux couches B-C.

Ils se caractérisent par une large bande entre 350 et 800 cm^{-1} et deux pics à 1334 et 1579 cm^{-1} respectivement dus à la présence d'une phase amorphe de B_4C et de carbone libre. Des analyses DRX et des observations au MET indiquent que les matériaux Si-B-C seraient composés de clusters/nanocristallites de SiC au sein d'une phase de carbure de bore amorphe $\alpha\text{-B}_x\text{C}$ [Carrere1996, Chollon2001, Farizy2002, Berjonneau2006].

Comportement en oxydation de Si-B-C sous air sec

L'oxydation de la couche matricielle Si-B-C permet la formation d'oxyde dès 600°C sous air sec pour des températures intermédiaires entre celles du B-C et du SiC [Viricelle1997, Martin2003].

L'oxydation des couches de Si-B-C conduit à la formation d'un oxyde mixte de $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (borosilicate). La formation de silice à des températures aussi basses s'explique par la faible taille des cristallites de SiC. Zang indique que la réactivité du SiC en présence d'espèces oxydantes augmente considérablement pour des faibles tailles de cristallites (vitesse d'oxydation $\propto 1/r^2$) [Zang1998]. Garitte a proposé un scénario d'oxydation du Si-B-C et donne une description de la couche d'oxyde formée à sa surface (Figure I-11) :

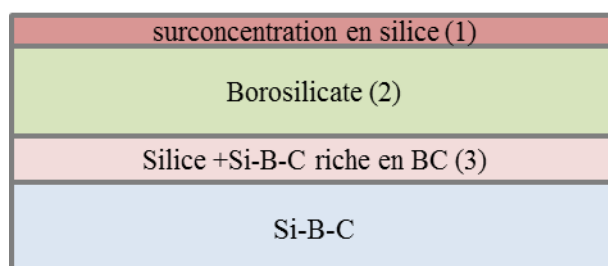


Figure I-11 : Illustration de la couche d'oxyde formée au-dessus d'un échantillon de Si-B-C sous air sec [Garitte2007]

- En extrême surface, le borosilicate présente une surconcentration en silicium expliquée par une volatilisation du B_2O_3 lors des essais d'oxydation (même si elle est très faible pour les températures inférieures à 900°C). L'oxyde de bore étant de plus très hygroscopique, des espèces $\text{H}_x\text{B}_y\text{O}_z$ ont pu se former à la surface par adsorption de l'eau présente dans l'air ambiante à la sortie du four d'oxydation et se volatiliser lors des analyses physico-chimiques.
- La couche d'oxyde borosilicaté au-dessous de la surface présente une composition équivalente à la composition du liquidus du diagramme binaire $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ (Figure I-12) à la température considérée [Rockett1965].

De plus, le rapport Si/B dans le Si-B-C est moindre que dans la couche d'oxyde. La valeur de ce rapport indique donc que la réactivité du SiC est plus grande que celle de B-C (oxydation préférentielle des phases SiC dans Si-B-C).

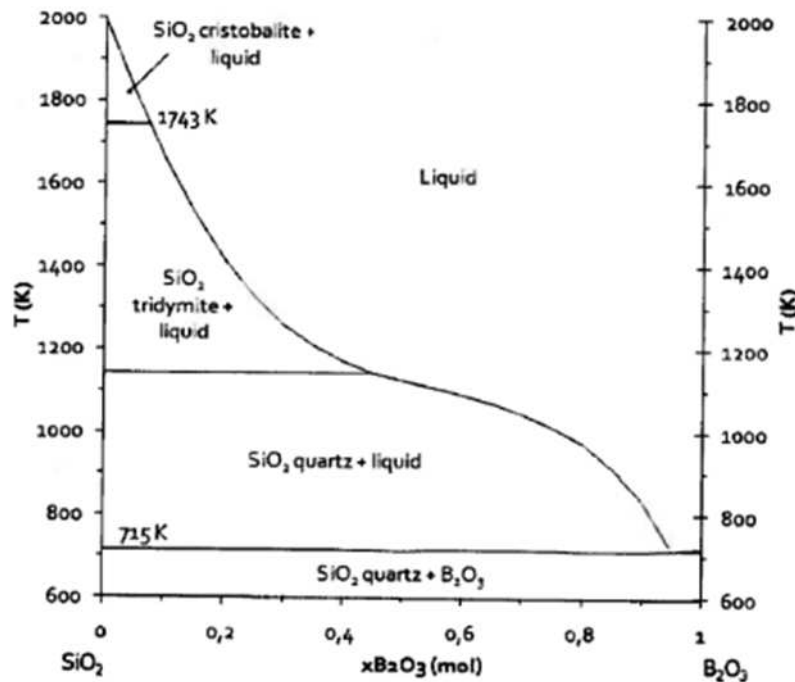


Figure I-12 : Diagramme de phase SiO₂-B₂O₃ [Rockett1965]

- En dessous du borosilicate, il existe une zone mixte de silice et de Si-B-C. Cette couche est obtenue par la précipitation de la silice dès lors que le borosilicate atteint la composition fixée par le liquidus du diagramme de phase (Figure I-12).

La description des différentes couches formées au-dessus du Si-B-C permet de mieux appréhender le modèle d'oxydation de ce dernier. Martin avait établi que le modèle d'oxydation/corrosion de Si-B-C ne pouvait être un simple modèle linéaire ou parabolique. Garitte confirme ses résultats, et explique la complexité de ce modèle par la formation de la couche mixte de silice et de Si-B-C [Martin2003, Garitte2007].

Le comportement en oxydation du Si-B-C est comparable au cas d'oxydation sélective pour les alliages métalliques [Landolt1997]. Ainsi, pour un alliage AB avec B plus réactif que A vis-à-vis de l'oxydation/corrosion et dans le cas où A et B s'oxydent en formant un oxyde mixte stable, il y a formation de BO dans le substrat (alliage AB) sous une couche en surface d'oxyde mixte. La diffusion de l'oxygène au sein de la couche d'oxyde BO (plus protecteur) devient alors l'étape limitante.

Ce type de comportement est aussi comparable au cas de formation de bicouches avec la couche extérieure moins protectrice que la couche intérieure [Sarrazin2000]. Le mécanisme de croissance dans ce cas est décrit par un modèle mixte paralinéaire. Ce modèle combine une évolution parabolique dans les premiers temps d'oxydation suivi d'une évolution linéaire lorsque la vitesse de formation de la couche la moins protectrice devient égale à celle de la couche la plus protectrice.

Ainsi, lors de l'oxydation du Si-B-C sous air sec, deux phénomènes doivent être considérés pour former le borosilicate : la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde la plus protectrice (Silice + Si-B-C) et l'oxydation/dissolution de cette couche par le borosilicate formé à sa surface. Un modèle paralinéaire (Equation 27 et 28) a donc été développé [Garitte2007].

$$\frac{d\Delta m}{dt} = \frac{k_p^*}{2 \cdot \Delta m} + k_i^* \quad (\text{Equation 27})$$

$$t = \frac{k_p^*}{2 \cdot k_i^*} \cdot \left(\frac{2 \cdot k_i^* \cdot \Delta m}{k_p^*} - \ln \left(1 + \frac{2 \cdot k_i^* \cdot \Delta m}{k_p^*} \right) \right) \quad (\text{Equation 28})$$

Avec Δm la variation de masse globale,

k_p^* la constante cinétique d'oxydation parabolique,

et k_i^* la constante cinétique d'oxydation linéaire.

Sous air sec, pour des températures comprises entre 650 et 900°C et une $P_{O_2}(g)$ comprise de 3,1 à 80 kPa (Equation 29 et 30):

$$k_p^* (\text{mg}^2 / \text{cm}^4 \cdot \text{h}) = 279,70 \cdot \exp\left(\frac{-135000}{RT}\right) \cdot P_{O_2}^{0,8} \quad (\text{Equation 29})$$

$$k_i^* (\text{mg} / \text{cm}^2 \cdot \text{h}) = 13,30 \cdot \exp\left(\frac{-88000}{RT}\right) \cdot P_{O_2}^{0,5} \quad (\text{Equation 30})$$

Comportement en oxydation de Si-B-C sous air humide

Sous air humide, le B_2O_3 formé par oxydation du Si-B-C se volatilise. Garitte propose un scénario d'oxydation en présence de vapeur d'eau et indique alors que dans ces conditions, le mécanisme d'oxydation du Si-B-C diffère peu de celui rencontré sous air sec. En revanche, la volatilisation de B_2O_3 devenue beaucoup plus élevée entraîne la formation rapide d'un

borosilicate ayant la composition du liquidus du diagramme de phase B_2O_3 - SiO_2 à la température considérée.

Plus l'oxyde de bore se volatilise, et plus le borosilicate s'enrichit en silice. Cette couche plus protectrice limite la diffusion de l'oxygène. En outre, cette présence de silice diminue la réactivité de B_2O_3 vis-à-vis d' $H_2O(g)$ par la formation de liaison Si-O-B, abaissant peu à peu la vitesse de volatilisation de l'oxyde boré.

I.2. Description des oxydes cicatrisants

I.2.1. Description structurale des oxydes cicatrisants

Le trioxyde de bore, B_2O_3

Un verre est un solide non cristallin. Il est obtenu en figeant le désordre structural d'un liquide. B_2O_3 est un oxyde formateur de verre.

Au sein du borate, le bore peut être en coordinence 3 et/ou 4 en fonction des conditions d'élaboration du verre. Le verre contient (i) des groupements B_3O_6 dit anneaux boroxols, composés de 3 groupements BO_3 et (ii) des groupements BO_4 , d'oxygènes non pontant [Takada1995]. Le verre de B_2O_3 possède la particularité d'être hygroscopique. Ainsi, la vapeur d'eau présente dans le milieu environnant affecte certaines propriétés du verre. La solubilité de $H_2O(g)$ dans le verre entraîne la formation de liaisons B-O-H-O-B à la place des liaisons B-O-B présentes initialement. C'est pourquoi il est très difficile d'avoir la formation de B_2O_3 pur. Sa forme hydratée est caractérisée en spectroscopie RAMAN par deux bandes à 808 et 880 cm^{-1} respectivement dues au mode de vibration des anneaux boroxols et de la phase H_3BO_6 (hydratation à température ambiante du B_2O_3). Une troisième bande caractéristique à 470 cm^{-1} peut également être détectée lorsque le verre n'a pas été encore totalement hydraté.

Le dioxyde de silicium, SiO_2

Le dioxyde de silicium ou silice est un matériau polymorphe et se présente sous forme amorphe ou cristallisée. On considère généralement que la silice contient 50% de liaisons covalentes et 50% de liaisons ioniques. Son réseau peut se décrire par 3 modèles :

- Le plus ancien modèle, proposé par Zachariasen, pose 4 hypothèses essentielles : (i) toutes les positions sont énergiquement équivalentes pour l'ensemble des atomes O et Si ; (ii) il n'y a pas d'ordre parmi les tétraèdres SiO_4 ; (iii) les atomes d'oxygène situés au coin du

tétraèdre sont partagés avec les tétraèdres voisins et (iv) la structure est interconnectée de manière tridimensionnelle [Zachariasen1932],

- Le modèle de la structure pseudo-cristalline, qui suppose la présence de zones cristallisées,
- Le modèle des unités structurales co-existantes de Vuchevitch qui suggère la coexistence de plusieurs structures dans un verre. Cette théorie expliquerait alors les propriétés irrégulières de SiO₂.

I.2.2. Viscosité

La mesure de viscosité des verres fondus contenant du trioxyde de bore est assez délicate, puisque la viscosité de cet oxyde dépend fortement de la teneur en humidité du milieu environnant. Comme l'a remarqué Napolitano, en raison de la forte affinité entre le trioxyde de bore et la vapeur d'eau, il est nécessaire de réaliser des relevés de viscosité sur des verres de borate déshydratés et protégés de toute réhydratation ultérieure. Il a ainsi pu établir l'évolution de la viscosité de l'oxyde de bore sur une large gamme de température (de 320°C à 1400°C) (Figure I-13).

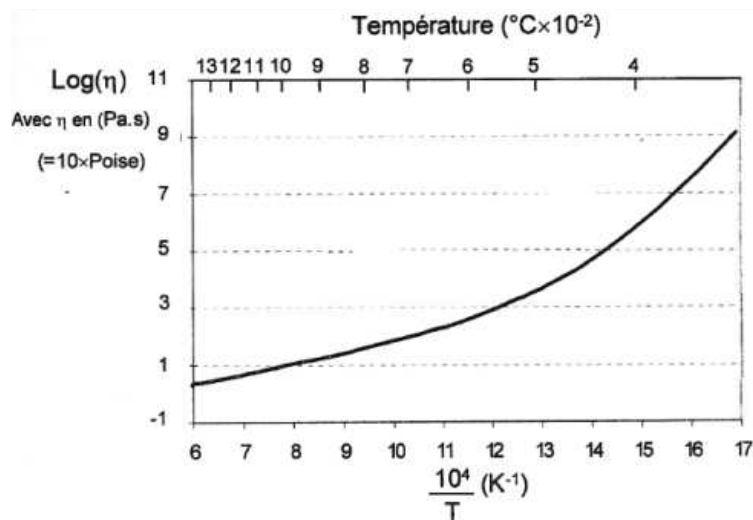


Figure I-13 : Evolution de la viscosité (η) du B₂O₃ en fonction de la température [Napolitano1965]

Pour les températures supérieures à 800°C, il est possible d'exprimer la viscosité du B₂O₃ par une loi de type Arrhenius avec une énergie d'activation de 71,9 kJ.mol⁻¹ (Equation 31) [Mackenzie1959, Napolitano1965].

$$\eta(\text{poise}) = 210 \cdot \exp\left(-\frac{71900}{RT}\right) \quad (\text{Equation 31})$$

Dans la littérature, la viscosité de la silice est donnée sur la gamme de température 900-1400°C. Cette viscosité s'avère étroitement liée à sa teneur en groupement OH.

Pour un verre de silice commercial (0,12% massique de groupement OH, sans impuretés métalliques), Hetherington a établi une expression de sa viscosité sous la forme d'une loi de type Arrhenius (Equation 32) [Hetherington1964].

$$\eta(\text{poise}) = 1,9 \cdot 10^{-7} \cdot \exp\left(-\frac{510000}{R \cdot T}\right) \quad (\text{Equation 32})$$

Dans le cas d'un borosilicate, la viscosité est dépendante de sa composition (Figure I-14). A température fixée, plus le borosilicate est riche en silice, et plus il sera visqueux. Pour une composition donnée, l'augmentation de la température entraîne une chute de la viscosité [Riebling1964, Brückner1966].

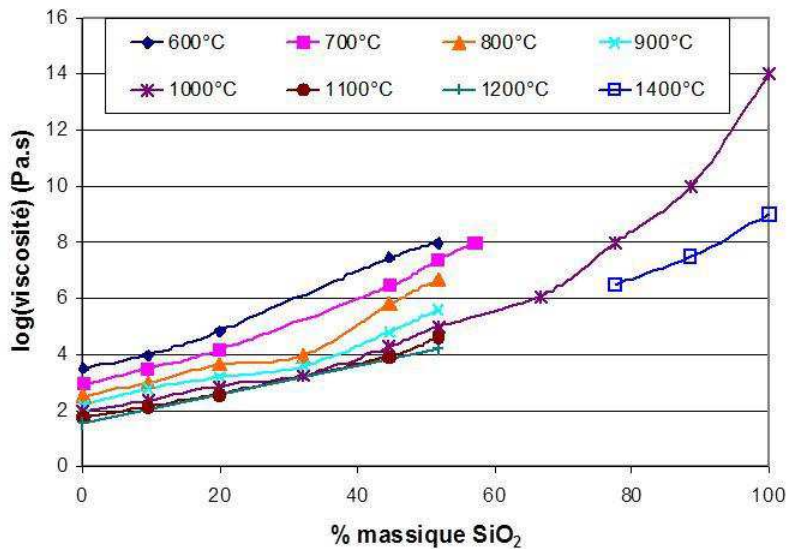


Figure I-14 : Evolution de la viscosité (η) d'un borosilicate en fonction de la teneur en SiO₂ et de la température [Riebling 1964, Napolitano 1965, Brückner 1966, Yoshimi 2002]

I.2.3. Mouillabilité

La mouillabilité définit l'aptitude d'un liquide à s'étaler à la surface d'un substrat solide. Ce mécanisme est directement lié à la tension superficielle de surface. La tension superficielle traduit la force existant à la surface d'un liquide liée à l'attraction entre les molécules s'opposant à la rupture de la surface. Elle est donnée par la loi de capillarité de Laplace (Equation 33).

$$\Delta P = \gamma \cdot \left(\frac{1}{R1} + \frac{1}{R2} \right) \quad (\text{Equation 33})$$

Avec ΔP la pression de capillarité,

γ la tension superficielle,

Et R1 et R2 les rayons principaux de courbures à la surface du liquide.

Le mouillage d'un liquide sur une surface plane est caractérisé par la mesure d'un angle de contact entre la goutte du liquide et la surface solide. Ainsi, lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide plane, elle peut adopter des configurations particulières définissant sa capacité au mouillage (Figure I-15).

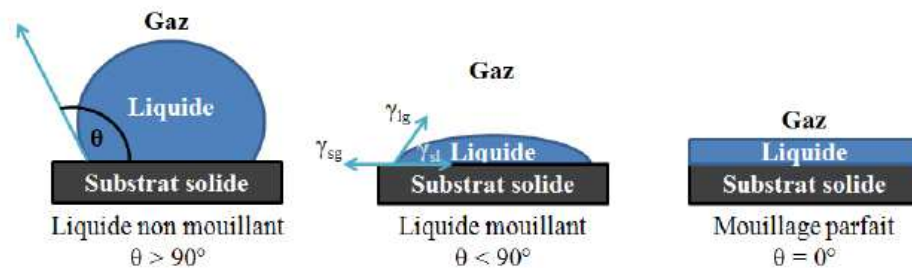


Figure I-15 : Configurations possibles de la goutte de liquide sur un substrat solide plan

La mouillabilité des verres cicatrisants sur les constituants du composite apparaît comme un critère important dans le processus de cicatrisation du matériau.

Dans ses travaux de thèse, Wery a établi la mouillabilité de borosilicates sur différents carbures pour les températures de 500, 700, 900 et 1100°C dans un mélange gazeux Ar/O₂ [Wery2008].

Dans le cas du B₂O₃ pur, il convient de distinguer deux domaines. Le premier domaine, pour les températures inférieures à 700°C, correspond à une faible mouillabilité du verre sur le SiC, moyenne sur le Si-B-C et excellente sur le B₄C. Le second, pour des températures supérieures à 700°C, marque un mouillage parfait du B₂O₃ sur l'ensemble des substrats testés (Figure I-16). Wery explique cette tendance par le fait que le mouillage est directement à relier à la vitesse de formation de la phase oxyde à la surface du substrat. Ainsi, pour des températures inférieures à 700°C, le B₄C est beaucoup plus réactif vis-à-vis de l'oxydation, et se recouvre plus rapidement d'une couche d'oxyde et le verre liquide mouille mieux sa surface oxydée. A l'inverse, à ces températures le SiC est très peu réactif vis-à-vis de l'oxydation. Le Si-B-C, mélange de SiC et de B₄C, présente une cinétique d'oxydation intermédiaire expliquant un angle de contact intermédiaire.

Au-dessus de 700°C, la cinétique d'oxydation des substrats est telle que tous les substrats sont recouverts d'une couche d'oxyde améliorant l'affinité verre-substrat.

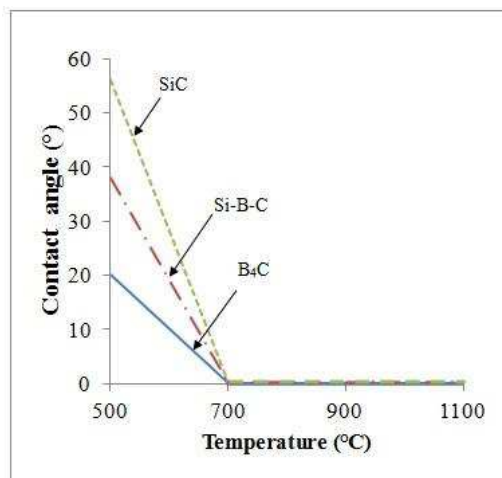


Figure I-16 : Evolution de l'angle de contact d'un verre de B_2O_3 en fonction du substrat et de la température dans un mélange gazeux Ar/ O_2 78/22 [Wery2008]

Le mouillage de différents borosilicates sur les mêmes substrats sous air a été également étudié(Figure I-17). Ainsi, quel que soit le substrat considéré, à une température fixée, l'augmentation de la quantité de silice dissoute dans le borosilicate conduit à une augmentation de l'angle de contact. Cette augmentation entraîne une élévation de la viscosité du borosilicate diminuant sa capacité au mouillage. Les valeurs d'angle de contact les plus grandes sont constatées pour le borosilicate de composition B_2O_3 - SiO_2 50-50% massique.

Pour tous les borosilicates, et pour tous les substrats testés, l'augmentation de la température conduit à une meilleure mouillabilité du verre liquide. L'augmentation des cinétiques d'oxydation des substrats améliore l'affinité chimique oxyde liquide-substrat. De plus, l'élévation de la température conduit en parallèle à un abaissement de la viscosité du verre favorisant les phénomènes de diffusion et donc le mouillage des surfaces.

Enfin, pour une teneur de moins de 25% massique de SiO_2 , le borosilicate possède de très bonnes capacités de mouillage sur le SiC, B_4C et Si-B-C dès 600°C. En revanche, pour un borosilicate B_2O_3 - SiO_2 50-50% massique la mouillabilité ne devient acceptable que pour des températures supérieures à 900 – 1000°C.

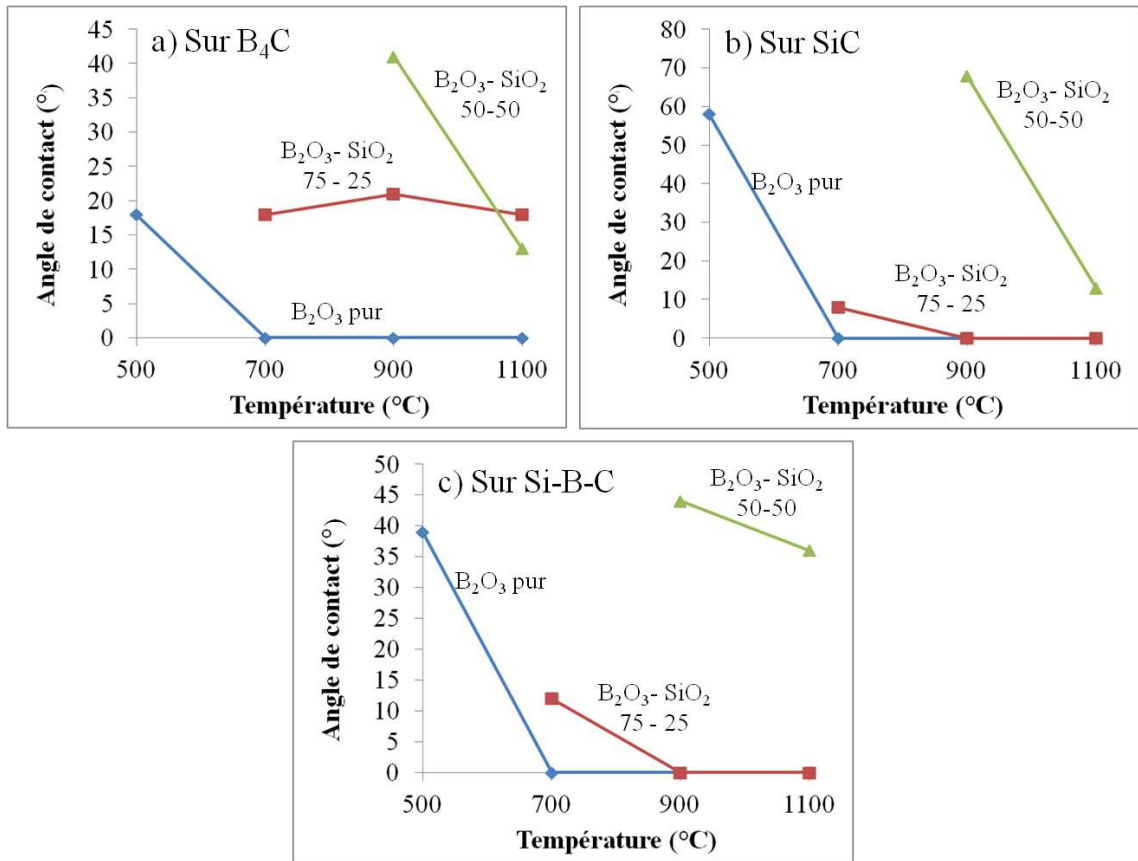


Figure I-17 : Evolution de l'angle de contact de différents borosilicates (en %massique) en fonction de la température, du substrat dans un mélange gazeux Ar/O₂ 78/22 [Wery2008]

I.2.4. Diffusion des espèces oxydantes/corrosives dans les oxydes formées

Pour des temps suffisamment longs, la vitesse d'oxydation d'un carbure est limitée par la diffusion des espèces oxydantes/corrosives au travers de la couche d'oxyde formée à sa surface. La constante parabolique k_p exprimant alors la vitesse d'oxydation du matériau est directement proportionnelle au coefficient de diffusion D des espèces oxydantes au sein de l'oxyde (Equation 34).

$$k_p = \frac{2.D.C_{ox}}{N} \quad (\text{Equation 34})$$

Avec k_p la constante parabolique,

D le coefficient de diffusion des espèces oxydantes,

C_{ox} la concentration des espèces oxydantes à la surface de l'oxyde,

N le nombre de moles des espèces oxydantes incorporées dans l'oxyde.

Ce coefficient de diffusion D donne la capacité de ces espèces chimiques à diffuser au travers de cette couche d'oxyde. Il est fonction de la température, de l'oxyde considéré et de son état chimique [Shlichting1982, McKee2000].

Diffusion d'O₂ dans un verre de B₂O₃

Grigorev a mesuré les valeurs du coefficient de diffusion de l'oxygène moléculaire dans du B₂O₃ pour des températures comprises entre 710 et 1200°C (Tableau I-1). Il a exprimé le coefficient de diffusion de l'oxygène dans B₂O₃ en fonction de la température par une loi de type Arrhenius (Equation 35)

T (K)	710	960	1040	1100	1200
D (cm ² .s ⁻¹)	5,51.10 ⁻⁸	1,5.10 ⁻⁶	4,6.10 ⁻⁶	1,3.10 ⁻⁵	3,2.10 ⁻⁵

Tableau I-1 : Valeurs du coefficient de l'oxygène dans du B₂O₃ en fonction de la température [Grigorev1973]

$$D(cm^2.s^{-1}) = 2,12.10^{-1}.exp\left(-\frac{90700}{R.T}\right) \quad (\text{Equation 35})$$

Diffusion de H₂O dans un verre de B₂O₃

Le verre de trioxyde de bore très sensible à la présence de vapeur d'eau se volatilise en sa présence. Des espèces hydroxydes borées gazeuses sont formées par réaction chimique avec H₂O_(g). La diffusion de H₂O dans un verre de B₂O₃ a pour cette raison été peu étudiée.

Diffusion d'O₂ dans un verre de SiO₂

Les mécanismes de diffusion de l'oxygène diffèrent en fonction de la silice formée qui peut-être amorphe ou cristallisée en fonction de la température. Ainsi, le processus de diffusion peut être respectivement moléculaire ou ionique [Ramberg2001] (Tableau I-2).

Pour les températures inférieures à environ 1300°C, une énergie d'activation de l'ordre de 114 kJ.mol⁻¹ est observée indiquant alors un mécanisme de diffusion moléculaire, proche de celui déterminé par Norton (environ 113 kJ.mol⁻¹) [Norton1961]. Pour les températures plus élevées, lors de la cristallisation de la silice en cristobalite, une énergie d'activation d'environ 316 kJ.mol⁻¹ est constatée. Proche de celle évaluée par Ramberg, elle traduit alors la diffusion ionique de l'oxygène dans le verre.

Température (°C)	D ₀ (facteur pré-exponentiel) (cm ² .s ⁻¹)	Energie d'activation (J.mol ⁻¹)	
950-1080	2,8.10 ⁻⁴	113000	Norton1961
850-1250	2,8.10 ⁻⁹	121000	Williams1965
815-1010	2,8.10 ⁻¹⁰	110000	Yinnon1977
900-1250	4,3. 10 ⁻⁶	234000	Haul1962
925-1125	1,6.10 ⁻²	298000	Sucov1963
1200-1400	2,60	450000	Mikkelson1984
900-1200	2,8.10 ⁻¹³	280000	Cawley1988

Tableau I-2 : Comparaison des expressions du coefficient de diffusion de O₂ dans du SiO₂ de la littérature

Diffusion de H₂O dans un verre de SiO₂

Moulson et al. expliquent qu'au sein du verre de silice, les molécules de H₂O(g) se dissocient et réagissent avec les groupements Si-O-Si pour former des groupements hydroxyles Si-OH. La modification de la structure du verre entraîne alors des variations de ses propriétés chimiques [Moulson1961, Doremus1995]. Doremus a établi une expression du coefficient de diffusion de H₂O au sein de la silice en fonction de la température entre 150 et 1200°C (Equation 36) [Doremus2004].

$$D(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}) = 1,85 \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left(-\frac{73000}{RT}\right) \quad (\text{Equation 36})$$

Diffusion d'O₂ dans un borosilicate

La diffusion de l'oxygène au sein d'un borosilicate est directement liée à la composition de ce dernier, et tout particulièrement à la teneur en B₂O₃ du verre. Schlichting démontre en effet, que plus celle-ci est élevée, et plus les valeurs du coefficient de diffusion de l'oxygène est élevée (Figure I-18). En présence de trioxyde de bore, la structure tétraédrique SiO₄ de la silice est élargie par la formation de larges anneaux B₅O₆. Le verre devient plus perméable favorisant la diffusion de l'oxygène en son sein.

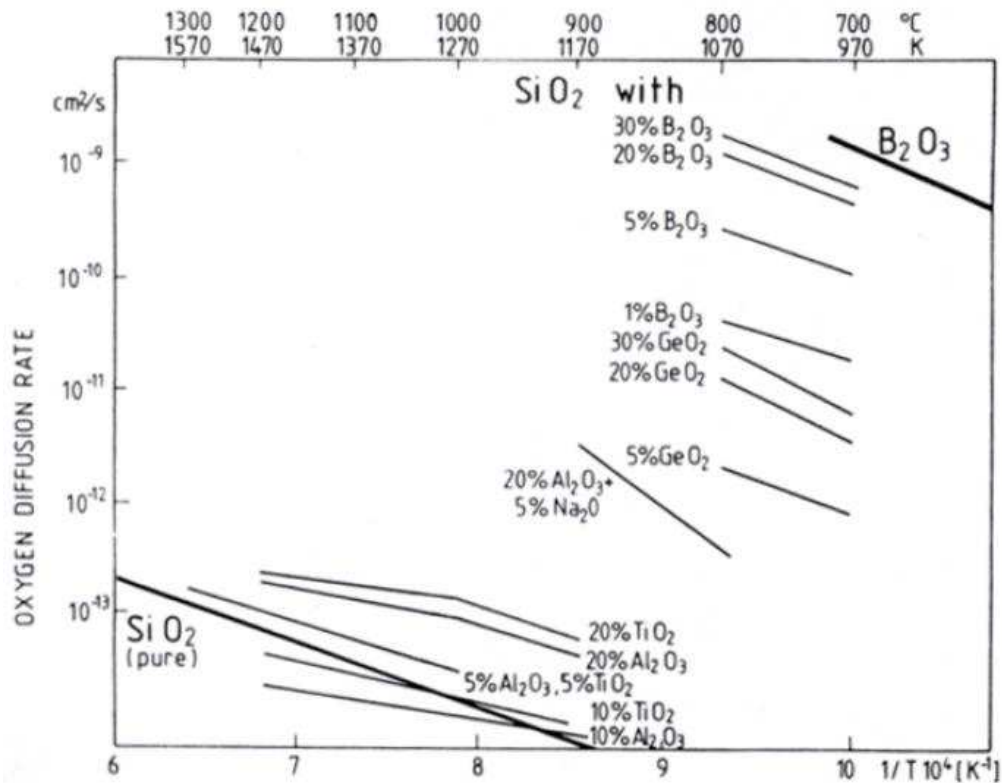


Figure I-18 : Evolution du coefficient de diffusion d'O₂ dans différents borosilicates (en % molaire) [Schlichting1984]

Diffusion de H₂O dans un borosilicate

Tomozawa a établi la relation de dépendance du coefficient de diffusion de H₂O(g) à la température par une loi de type Arrhenius entre 200 et 500°C (Equation 37). Il apparaît que la diffusion de l'eau est moins rapide dans un borosilicate que dans un verre silicié en raison de l'effet « barrière de diffusion » apporté par B₂O₃.

$$D(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}) = 2,8 \cdot 10^{-7} \cdot \exp\left(-\frac{52000}{R \cdot T}\right) \quad (\text{Equation 37})$$

Cette expression doit néanmoins être prise avec précaution, puisque, comme l'indique Tomozawa, le verre utilisé est un verre commercial contenant des espèces alcalines telles que Na₂O, K₂O... Ces espèces modifient les liaisons chimiques dans le verre perturbant alors la diffusion de H₂O(g) [Tomozawa1989].

I.3. Le renfort fibreux

Les composites à matrice céramique SiC/PyC/SiC ou SiC/PyC/[Si-B-C] sont constitués d'un renfort fibreux de carbure de silicium avec une interphase de pyrocarbone.

Le renfort fibreux définit très clairement les performances mécaniques du composite, puisqu'il supporte la charge jusqu'à la rupture du matériau. Les fibres doivent alors posséder de bonnes propriétés mécaniques, une bonne stabilité chimique vis-à-vis de l'environnement et être compatibles chimiquement et thermo-mécaniquement avec la matrice. Trois générations de fibres SiC ont été développées (Figure I-19).

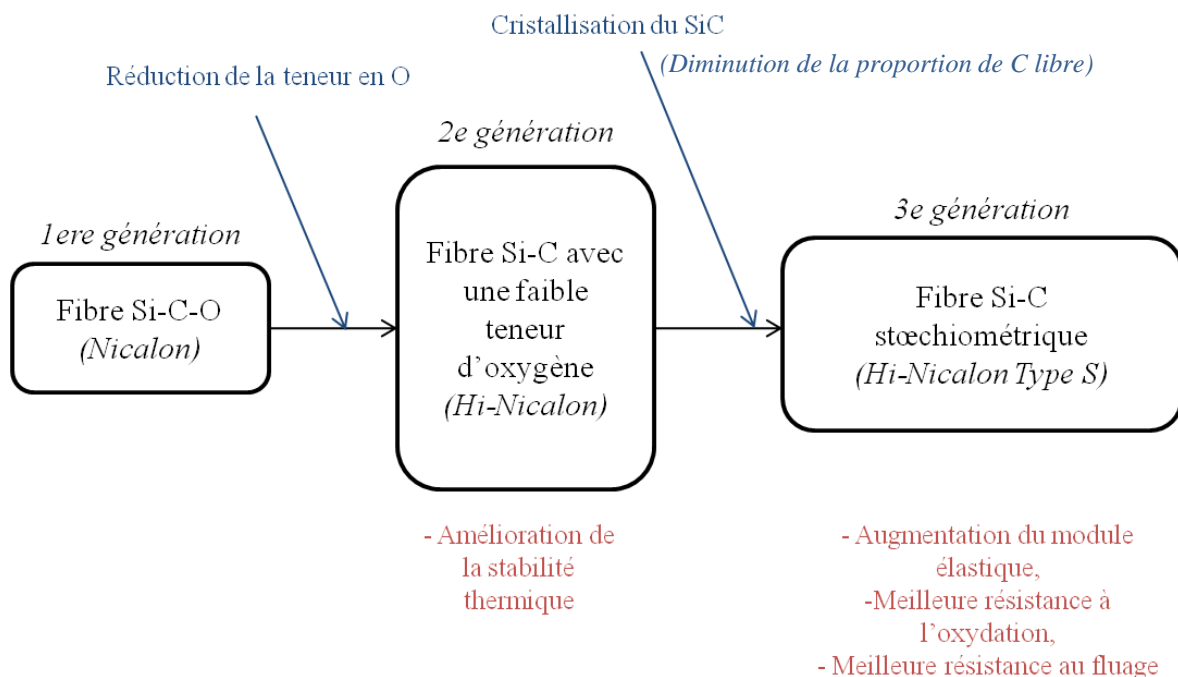


Figure I-19 : Représentation schématique de l'évolution des fibres SiC des 3 générations de Nippon Carbon [Takeda1998]

Dans le cadre de ces travaux de thèse, seule la fibre de première génération est considérée. Les fibres Nicalon représentent un réel atout pour le marché aéronautique civil. Elles présentent un rapport propriétés/coût très attractif et permettraient la fabrication de pièces en CMC à des prix très compétitifs comparativement aux alliages de titane et superalliages.

Remarque : Dans la littérature, la fibre Nicalon la plus largement étudiée est la Nicalon 202 alors que ces travaux de thèse sont centrés uniquement sur la Nicalon 207 (plus récente). Ces deux fibres sont de compositions identiques avec une variation du type d'ensimage utilisé.

I.3.1. Elaboration

Les fibres Nicalon sont commercialisées par la société Nippon Carbon (Japon). Leur procédé d'élaboration consiste à effectuer la pyrolyse à haute température, environ 1200°C sous azote, d'un polycarbosilane (PCS). Avant l'étape de pyrolyse, les fibres sont rendues infusibles par un traitement thermique de réticulation sous air à 180°C (Figure I-20).

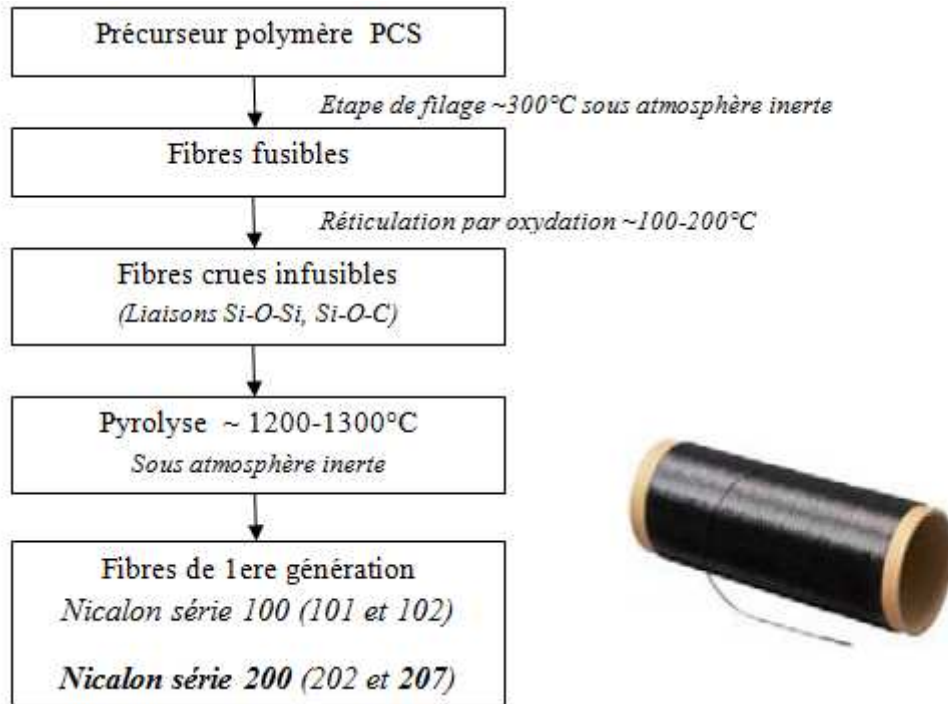


Figure I-20 : Etapes d'élaboration des fibres Nicalon (Nippon Carbon) [Takeda1998]

I.3.2. Microstructure et composition de la fibre

Les fibres de première génération sont constituées de cristaux SiC- β de taille nanométrique (2-5 nm) et de carbone libre entourés d'une phase intergranulaire amorphe de SiC_xO_y [Scharwaller2012]. Laffon a établi une représentation schématique de la fibre Nicalon (Figure I-21) [Laffon1989].

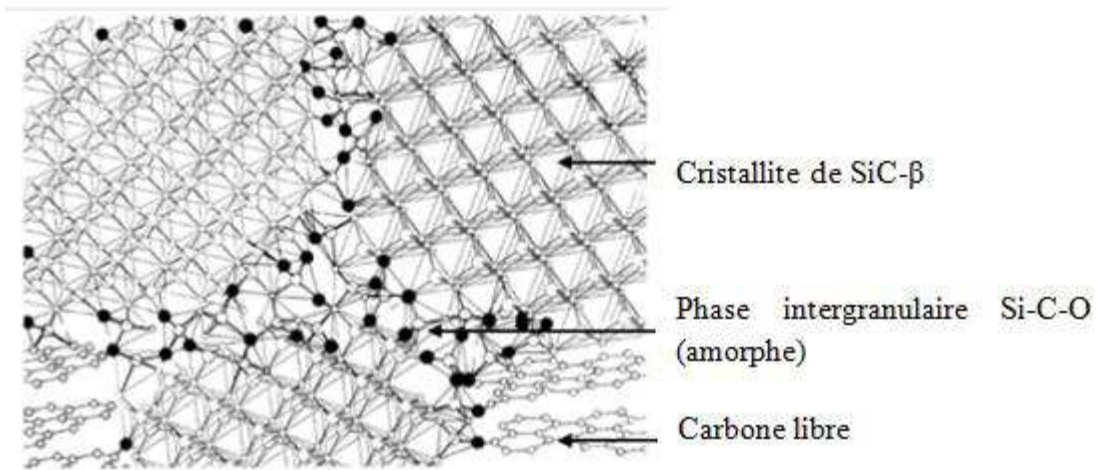


Figure I-21 : Représentation schématique de la microstructure de la fibre Nicalon 202 ou 207

La fibre Nicalon 207 présente une instabilité chimique et mécanique à haute température. La phase amorphe Si-C-O se décompose en SiO(g) et CO(g) pour des températures supérieures à 1100°C-1200°C [Bouillon1991]. Ce comportement s'explique par son fort taux d'oxygène, proche de 12% massique. Cet oxygène résiduel est introduit à l'étape de réticulation sous air pendant laquelle des liaisons Si-O-Si s'établissent entre les chaînes polymères du précurseur. Sa composition a souvent été déterminée et présente peu de dispersion entre les différents lots (Tableau I-3).

Références	Si (wt%)	C (wt%)	O (wt%)
Osborne 1998	56.6	31.7	11.7
Bodet1995	58.0	30.0	12.0
Shimoo2002	56.6	31.7	11.7
Filipuzzi1991	57.3	30.0	12.7
Moyenne	57.2	30.8	12.0

Tableau I-3 : Compositions moyennes de la fibre Nicalon 202 extraites de la littérature

I.3.3. Propriétés chimiques et mécaniques

Les principales propriétés chimiques et mécaniques de la Nicalon sont listées dans le Tableau I-4.

	Nicalon
Diamètre (μm)	14
Densité	2,55
Contrainte à rupture (GPa) à Ta	2,8
Module d'Young (GPa) à Ta	220
Résistivité (Ω.cm)	10 ⁻³ - 10 ⁻⁴
Dilatation thermique (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	3,2 (25 - 500°C)
Capacité thermique (J.Kg ⁻¹ .K ⁻¹)	710 (25°C) 1170 (500°C)
Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	2,97 (25°C) 2,2 (500°C)
Taille des grains de SiC (nm)	2,0 - 3,0

Tableau I-4 : Propriétés chimiques et mécaniques des fibres Nicalon 202 [Hasegawa2000, Henager1998, Huger1993, Shimoo2002, Youngblood1998]

I.3.4. Comportement en oxydation/corrosion des fibres SiC

Pour décrire les cinétiques d'oxydation du silicium, Deal et Grove [Deal1975] proposent un modèle linéaire-parabolique sous air sec et/ou humide (Equation 38). Opila l'applique pour décrire le comportement à l'oxydation du SiC [Opila 1999].

$$x^2 + A \cdot x = B(t + \tau) \quad (\text{Equation 38})$$

Où x représente la quantité de SiO₂ formée (massique ou en épaisseur),

t le temps d'oxydation,

τ la constante liée à l'existence initiale d'une fine couche de SiO₂,

A la constante linéaire d'oxydation,

B la constante cinétique parabolique d'oxydation.

Pour des temps suffisamment longs, l'oxydation est gouvernée par la diffusion de l'oxygène au travers de la couche de silice. L'évolution de l'épaisseur de silice en fonction du temps se traduit alors par une loi simplifiée de type parabolique (Equation 39):

$$x^2 = B \cdot t \quad (\text{Equation 39})$$

Pour différentes fibres constituées de Si-C-O dont la Nicalon 207, il a été démontré que les vitesses paraboliques d'oxydation/corrosion sont très proches de celle du SiC [Costello 1986, Chollon2000]. L'écriture des lois cinétiques d'oxydation/corrosion de la fibre Nicalon reste souvent limitée aux températures supérieures ou égales à 700°C [Filipuzzi1991, Huger1993, Viricelle1997] avec des énergies d'activation apparentes calculées de l'ordre de 70-110 kJ.mol⁻¹.

I.4. Réactivité des constituants d'un composite SiC/PyC/[Si-B-C] en présence de B₂O₃

La présence de phases borées au sein de la matrice [Si-B-C] conduit à la formation par oxydation de trioxyde de bore et de borosilicate. Ces oxydes liquides s'écoulent au sein des fissures matricielles et nappent alors l'ensemble des constituants du CMC (couches matricielles, interphase et fibres). Quémard a montré la dégradation prématurée des fibres Hi-Nicalon en présence de B₂O₃. La connaissance du diagramme quaternaire du système chimique Si-B-C-O montre que les phases condensées B₂O₃ et SiC ne peuvent coexister à l'équilibre. Un des équilibres envisageables entre ces phases correspond à B₂O₃/SiO₂/C/B₄C expliquant cette ruine précoce des fibres SiC [Martin2003].

Garitte s'est intéressée à ces interactions entre B₂O₃ et les fibres de SiC Hi-Nicalon. En présence de B₂O₃, la vitesse d'oxydation des fibres sous air sec est considérablement augmentée comparativement à la vitesse d'oxydation des fibres seules (d'un facteur 1000 à 600°C). La compétition des phénomènes mis en jeu (formation de la silice par oxydation et dissolution de l'oxyde par le B₂O₃) conduit à une oxydation globale du constituant plus rapide. Ce mécanisme de dissolution de la silice atteint néanmoins ces limites dans le temps. Le verre atteint la limite de solubilité en silice (composition du liquidus donnée par le diagramme de phase B₂O₃-SiO₂), une couche de silice protectrice peut alors se former à la surface de la fibre. La diffusion des espèces oxydantes devient limitante. Cette réactivité de la fibre en présence de B₂O₃ est d'autant plus forte que la température est élevée [Rebillat 2010].

I.5. Les composites SiC/PyC/[Si-B-C]

Le comportement en oxydation/corrosion d'un composite SiC/PyC/[Si-B-C] est étudié dans ces travaux de thèse : le Cerasep®A40C. Ce composite appartient à la famille des composites SiC/PyC/[Si-B-C] et succède ainsi au Cerasep®A410. Ces deux CMC se distinguent essentiellement par le renfort fibreux utilisé et par la présence d'une consolidation dite « voie liquide » avant les infiltrations chimiques de consolidation pour le Cerasep®A40C.

L'élaboration du Cerasep®A40C consiste à déposer sur une préforme fibreuse de Nicalon 207 tissée, une fine couche de pyrocarbone (PyC) par infiltration chimique en phase vapeur (CVI). Cette différence d'orientation permet d'une part la déviation des microfissures matricielles et d'autre part la limitation de leur propagation dans les torons fibreux. L'ensemble est par la suite consolidé par l'imprégnation d'une résine liquide (polysilazane) et traité thermiquement. Enfin, la matrice séquencée [Si-B-C] est déposée par une succession d'infiltrations chimiques en phase vapeur. Le Cerasep®A40C possède un taux de porosité de $12 \pm 2 \%$, une densité de $2,25 \pm 0,04$ et un taux volumique de fibres compris entre 30 et 50%.

Quémard a décrit le comportement en oxydation/corrosion du Cerasep®A410 à 600 et 1200°C. Ses résultats permettent d'appréhender les processus généraux d'autocicatrisation de ces CMC. Les comportements du Cerasep®A410 en oxydation/corrosion établis à 600°C peuvent être décrits.

A 600°C, les vieillissements sous faible pression (0,45 et 0,1 MPa) provoquent une récession des couches matricielles B-C. Malgré cela, le matériau vieilli pendant 600 heures n'a pas révélé d'abaissement significatif de ses propriétés mécaniques. Quémard explique ces résultats par la mise en place d'une cicatrisation en fond de fissure limitant alors l'oxydation du renfort fibreux du CMC dans le temps (Figure I-22). Les fibres non dégradées permettent de conserver les propriétés mécaniques au bout de 600 h de vieillissement.

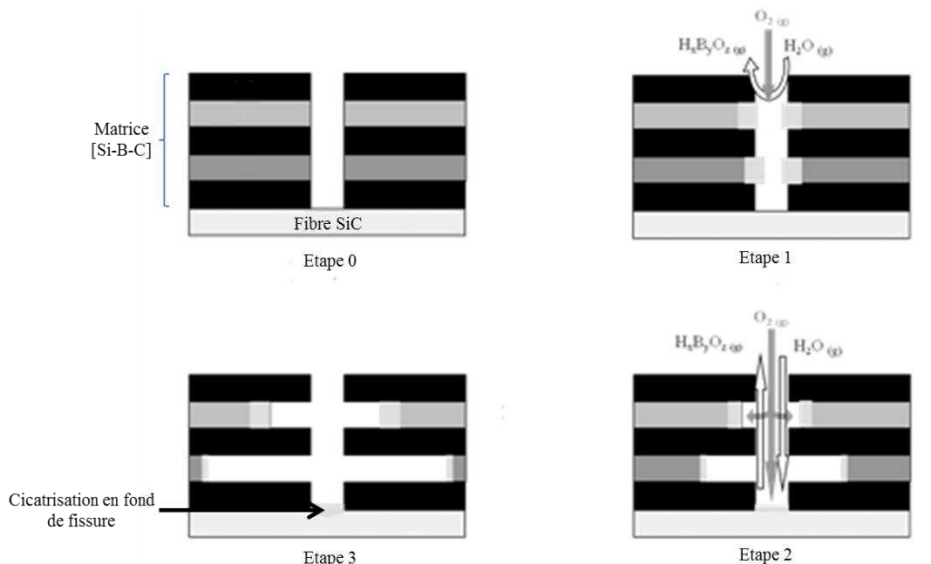


Figure I-22 : Scenario d'oxydation/corrosion proposé du Cerasep®A410 à 600°C sous une pression totale de 0,1 MPa dans un mélange gazeux d'air humide (Air/H₂O 90/10 et 50/50) et sous une pression totale de 0,45 MPa dans un mélange gazeux d'air humide (Air/H₂O 90/10) [Quemard2005]

Les vieillissements sous haute pression (1 MPa) provoquent une cicatrisation rapide des fissures de pré-endommagement du Cerasep®410. La formation et l'écoulement des verres borés au sein des fissures peuvent cependant entraîner une oxydation/dissolution locale des fibres situées en fond de fissures. Après 600 heures de vieillissement, les propriétés mécaniques du matériau à température ambiante ne sont pas affectées.

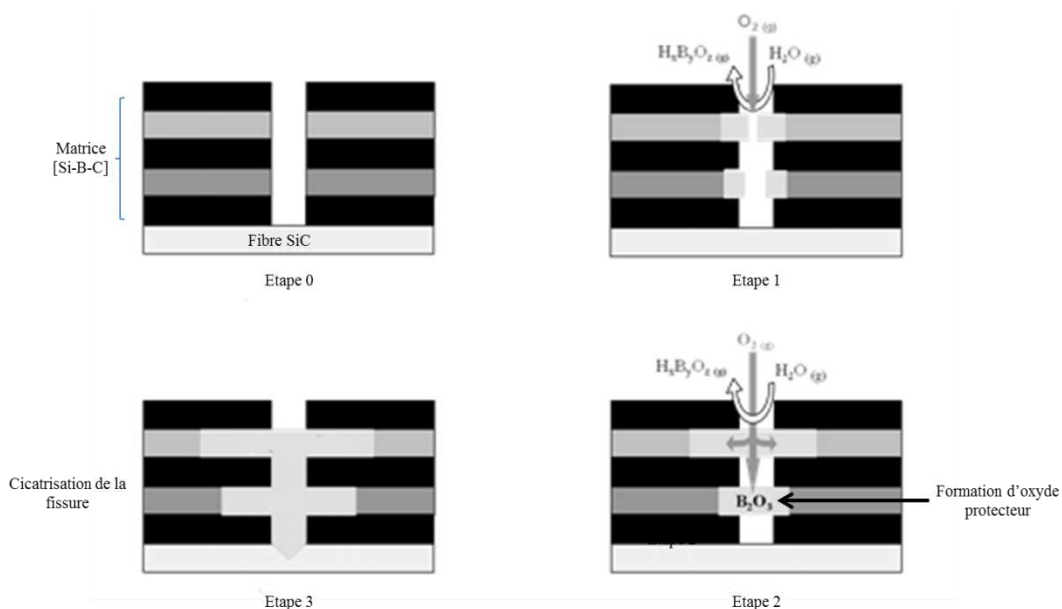


Figure I-23 : Scenario d'oxydation/corrosion proposé du Cerasep®A410 à 600°C sous une pression totale de 1 MPa dans un mélange gazeux d'air humide (Air/H₂O 90/10 et 80/20) [Quemard2005]

I.6. Conclusion

L'objectif de ces travaux est de comprendre le comportement en oxydation/corrosion du Cerasep®A40C. Elaboré par Herakles (groupe SAFRAN), ce composite appartient à la famille des composites à matrice autocicatrisante SiC/PyC/[Si-B-C].

Cette synthèse bibliographique a permis de présenter les composites à matrice autocicatrisante ainsi que leur principe de fonctionnement. Le comportement en oxydation/corrosion des éléments matriciels a pu être établi en fonction des conditions environnementales. Les oxydes cicatrisants ont été également décrits.

La compréhension du processus de cicatrisation passe par (i) la connaissance du comportement en oxydation des constituants présents dans le composite et (ii) par l'analyse du comportement global du CMC dans les conditions d'utilisation. Ainsi, le chapitre II détaille la démarche d'étude choisie dans le cadre de ces travaux de thèse : la démarche multi-constituants.

*II. Démarche,
matériaux de l'étude et
techniques expérimentales*

II. Démarche, matériaux de l'étude et techniques expérimentales

II.1.	La démarche « multi-échelle » et matériaux de l'étude	35
II.2.	L'approche « constituants élémentaires ».....	37
II.2.1.	Description du comportement en oxydation/corrosion de la fibre Nicalon 207 .	37
II.2.2.	Description du comportement en oxydation/corrosion de la matrice ex-résine..	37
II.2.3.	Stabilité thermochimique des oxydes cicatrisants B_2O_3 et $B_2O_3-SiO_2$	38
II.2.4.	Effets de synergie : comportement en oxydation/corrosion de la fibre Nicalon 207 et de la matrice ex-résine en présence de verres borés.....	41
II.2.5.	Ecriture des lois cinétiques d'oxydation/corrosion	42
II.3.	L'approche « globale ».....	42
II.3.1.	Description des éprouvettes de Cerasep®A40C et pré-endommagement	42
II.3.2.	Choix des conditions de sollicitation des essais résiduels post vieillissement ...	44
II.3.3.	Exploitations des courbes de comportement mécaniques des éprouvettes de Cerasep®A40C	46
II.3.4.	Conditions de vieillissement des éprouvettes de Cerasep®A40C	49
II.3.5.	Caractérisations morphologiques et physico-chimiques post-vieillessement.....	50
II.4.	Techniques de caractérisation	51
II.4.1.	La microscopie optique (MO).....	51
II.4.2.	La microscopie électronique à balayage (MEB).....	51
II.4.3.	La spectroscopie d'électrons Auger (AES).....	52
II.4.4.	La spectroscopie de photons X (XPS)	52
II.4.5.	La microsonde de Castaing	53
II.5.	Bancs de vieillissement	53
II.5.1.	Banc de vieillissement sous pression atmosphérique	53
II.5.2.	Banc de vieillissement sous haute pression	55
II.5.3.	L'analyse thermogravimétrique (ATG)	56
II.6.	Conclusion.....	58

L'objectif de ces travaux de thèse est de définir en fonction des conditions environnementales fixées les domaines de fonctionnement critique/non critique du Cerasep®A40C. Les paramètres environnementaux considérés sont (i) la température, (ii) la pression totale et (iii) le mélange gazeux Air/H₂O. Le domaine de fonctionnement est le suivant :

- Température : 450 à 1000°C,
- Pression totale : 0,5 à 2 atm,
- P_{H₂O}/P_{O₂} : 0, 0,2 et 0,5 correspondant respectivement à des mélanges Air/H₂O 100/0, 96/4 et 90/10.

La compréhension des mécanismes de dégradation d'un composite SiC/PyC/[Si-B-C] tel que le Cerasep®A40C reste délicate en raison du nombre élevé de constituant : fibre, consolidation voie liquide et éléments matriciels. Il est primordial de comprendre le rôle de chacun dans le comportement global en oxydation/corrosion du matériau. Pour ce faire, il a été choisi d'appliquer une démarche « multi-échelle ». Cette démarche est détaillée en deux parties : la compréhension du comportement des « constituants élémentaires » et l'interprétation du comportement « global » du composite.

Ce chapitre 2 explique les différents niveaux de la démarche « multi-échelle » avec d'une part la description de l'approche « constituants élémentaires » et d'autre part celle de l'approche « globale ». Les protocoles opératoires sont donnés ainsi que les conditions d'essais, les dispositifs expérimentaux et les caractérisations physico-chimiques utilisées.

II.1. La démarche « multi-échelle » et matériaux de l'étude

L'organigramme de la Figure II-1 référence les différentes parties de la démarche « multi-échelle ». Pour chacun des matériaux de l'étude, l'objectif final est donné.

Comportement en oxydation/corrosion du composite



Approche « globale »

Approche « constituants élémentaires »



**Comportement en
oxydation/corrosion de la
fibre**



**Comportement en
oxydation/corrosion
de la matrice de
consolidation voie
liquide**



**Stabilité
thermochimique des
oxydes protecteurs**

Figure II-1 : Organigramme de l'approche multi-échelle choisie dans le cadre de ces travaux de thèse

L'approche « constituants élémentaires » est dédiée :

- Au renfort fibreux de Nicalon 207,
- A la consolidation voie liquide (la matrice ex-résine),
- Aux oxydes B_2O_3 et $B_2O_3-SiO_2$ formés par oxydation/corrosion des couches matricielles.

Les constituants de la matrice CVI ayant déjà fait l'objet de précédents travaux [Martin2003, Garitte2007].

Les fibres Nicalon 207 et la matrice ex-résine utilisées sont fournies par Herakles respectivement sous forme de bobine et de blocs friables de taille et de forme aléatoires. Les oxydes B_2O_3 et $B_2O_3-SiO_2$ ont été élaborés sous forme de frit au LCTS dans un four à sole mobile. Les verres obtenus ont été ensuite stockés dans un dessiccateur sous vide.

L'approche « globale » est consacrée aux vieillissements réalisés sur composite pré-endommagé mécaniquement.

II.2. L'approche « constituants élémentaires »

II.2.1. Description du comportement en oxydation/corrosion de la fibre Nicalon 207

La connaissance du comportement en oxydation/corrosion de la fibre est primordiale dans la compréhension du comportement global du composite. Le critère de rupture ultime du composite est généralement relié à la rupture des fibres puisqu'elles supportent le report de charge lors de la fissuration de la matrice. Une dégradation prématurée de ces dernières par oxydation/corrosion entraîne inévitablement une ruine précoce du matériau.

Pour quantifier l'influence de l'oxydation sur la durée de vie du CMC, il faut commencer par écrire les lois cinétiques d'oxydation/corrosion des fibres Nicalon 207. Des vieillissements sur fibres sont menés à pression atmosphérique entre 550 et 800°C sous air sec et humide. Les $P_{\text{H}_2\text{O}}(\text{g})$ considérées sont de 4, 10 et 50 kPa correspondant au mélange gazeux Air/H₂O 96/4, 90/10 et 50/50.

Pour chaque expérimentation, un fil de Nicalon 207 est extrait de la bobine disponible. Il est au préalable désensimé par traitement thermique (à 550°C pendant 30 min) puis disposé dans des creusets en alumine. L'ensemble est vieilli dans un four tubulaire de vieillissement à pression atmosphérique et sous flux contrôlé (avec $v_{\text{gaz}} = 5 \text{ cm.s}^{-1}$). Au cours du vieillissement, des fibres sont prélevées pour des temps d'oxydation/corrosion compris entre 0 et 500 heures. L'épaisseur de silice formée à la surface de la fibre est ensuite mesurée par observation en microscopie électronique à balayage (MEB) et par spectroscopie Auger (AES) pour les couches les plus fines (épaisseur oxyde < 50 nm).

II.2.2. Description du comportement en oxydation/corrosion de la matrice ex-résine

La matrice ex-résine assure une première consolidation de la préforme fibreuse avant les étapes d'infiltration chimique lors de l'élaboration du composite. Elles comblent les espaces libres entre les fibres et permet donc de réduire le volume et la taille des porosités à combler par la densification par CVI. Sa dégradation précoce par oxydation/corrosion peut entraîner l'apparition de fissures au sein des torons fibreux et conduire à leur oxydation prématurée. Il est alors important de quantifier la résistance à l'oxydation/corrosion de ce constituant et d'écrire la loi cinétique d'oxydation/corrosion dans les conditions expérimentales définies en début du chapitre.

Des vieillissements sont réalisés sur ce constituant pour des températures comprises entre 650 et 950°C à pression atmosphérique sous air sec et humide (respectivement dans des mélanges gazeux Air/H₂O 100/0, 96/4 et 90/10).

Les blocs sont disposés dans des creusets en alumine et vieillis dans un four tubulaire de vieillissement à pression atmosphérique sous flux contrôlé (avec $v_{\text{gaz}} = 5 \text{ cm.s}^{-1}$). Des blocs sont prélevés au cours de l'essai pour des temps de vieillissement variables compris entre 0 à 300 heures. Pour quantifier l'oxydation/corrosion de ces blocs, un suivi de l'épaisseur de silice formée en fonction du temps d'oxydation est réalisé. Les blocs sont sectionnés, enrobés, polis et observés au MEB. Des cartographies par spectroscopie en énergie (EDS) et microsonde de Castaing (EPMA) de la répartition des espèces chimiques Si, C, O et N viennent également compléter les caractérisations morphologiques. Cependant, en raison de la complexité et la grande inhomogénéité en composition de ce constituant, il a été difficile d'écrire une loi cinétique d'oxydation/corrosion de la matrice ex-résine à partir des premiers résultats recueillis sur blocs. Une seconde méthode d'étude vient alors compléter la première.

Les blocs de matrice ex-résine sont broyés par broyage à bille. Un lit de poudre très fin est placé dans un creuset en alumine (épaisseur du lit assimilable à la taille d'un grain de poudre pour une masse de poudre de $57 \pm 4 \text{ mg}$) et vieilli sous analyse thermogravimétrique (ATG) (avec $v_{\text{gaz}} = 0,2 \text{ cm.s}^{-1}$). Les conditions de vieillissement sont les mêmes que celles appliquées sur les blocs.

II.2.3. Stabilité thermochimique des oxydes cicatrisants B₂O₃ et B₂O₃-SiO₂

La cicatrisation matricielle n'est possible que lorsque les oxydes cicatrisants existent et sont stables dans les conditions désirées. Afin d'identifier les conditions favorables au processus d'autocicatrisation matricielle, la stabilité thermochimique des oxydes cicatrisants B₂O₃ et B₂O₃-SiO₂ est d'abord étudiée. Dans un premier temps, il est judicieux d'évaluer la réactivité des verres borosilicatés en fonction des conditions environnementales fixées précédemment (températures, pression totale, milieu gazeux) et notamment vis-à-vis de la présence de H₂O(g). Des calculs thermodynamiques sont réalisés en se focalisant sur les équilibres de B₂O₃ condensé en milieu gazeux humide. La méthodologie appliquée est la même que celle utilisée par Wery dans ses travaux de thèse via les logiciels COACH et Gemini2. Les données thermodynamiques ainsi que la modélisation du diagramme de phase quasi-binaire SiO₂-B₂O₃ sont issues de ses travaux [Wery2008].

Lors de la cicatrisation des fissures matricielles, les oxydes liquides formés doivent être capables de s'écouler et de combler les espaces vides. Le mouillage des différents constituants de la matrice par les oxydes protecteurs est un critère important dans l'autocicatrisation du CMC. Ainsi, la mouillabilité de différents borosilicates est évaluée sous air sec en fonction de la température (à 550 et 625 °C) sur différents substrats (dépôts plans de SiC, B-C et Si-B-C, silice et sections de Cerasep®A40C). Ces expérimentations viennent compléter les résultats obtenus par Wery à 500, 700, 900 et 1100°C. Les verres de borate et borosilicatés sont élaborés à partir de poudre de B₂O₃ (pureté : 99%), de SiO₂ (pureté : 99,9%) dans un four à sole mobile. Le mélange vitrifiable (poudre de B₂O₃ seul ou poudre de B₂O₃+ poudre de SiO₂) est placé dans un creuset en platine et traité thermiquement selon le cycle thermique donné dans la Figure II-2. Il est à noter la présence d'un pallier de 3 heures à 250°C nécessaire pour déshydrater la poudre de B₂O₃ très hygroscopique.

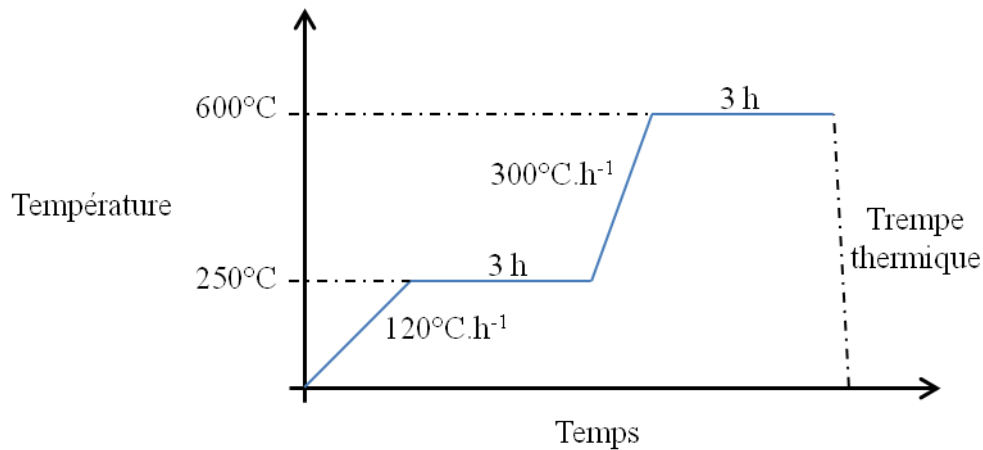


Figure II-2 : Cycle thermique d'élaboration des verres de B₂O₃ et de B₂O₃-SiO₂

Le dispositif expérimental de mouillabilité utilisé a été développé par Wery [Wery2008]. Ce dispositif à parois chaudes (Figure II-3) met en œuvre la méthode de la goutte posée (de taille millimétrique) permettant de suivre la déformation et l'étalement de la phase liquide dans des conditions de température et d'atmosphère contrôlées.

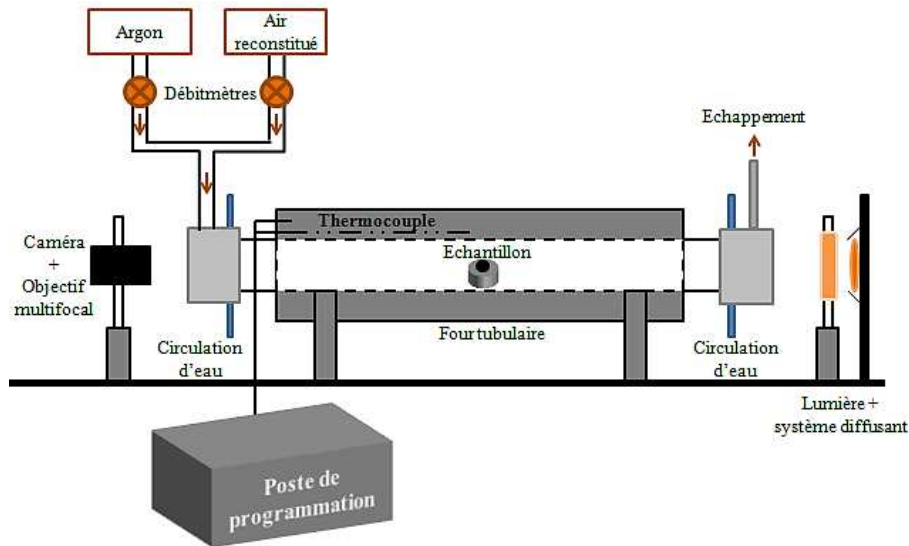


Figure II-3 : Vue schématique du banc de mouillage à parois chaudes [Wery2008]

Lors des essais de mouillage, l'échantillon (substrat + morceau de verre) est placé dans la zone chaude homogène du four (zone permettant d'obtenir la température de consigne $\pm 5^\circ\text{C}$). Le cycle thermique appliqué à l'échantillon est donné dans la Figure II-4. Une montée en température jusqu'à 250°C puis un premier palier de 1 heure sous argon sont réalisés afin de déshydrater le verre posé à la surface du substrat. La température de consigne de l'essai est ensuite atteinte sous argon. Après stabilisation de la température du four, l'argon est ensuite remplacé par l'air sec et le suivi de l'étalement de la goutte au cours du temps débute. L'angle de contact est mesuré en temps réel par un système automatisé d'acquisition d'images. Plusieurs paramètres sont mesurés: (i) l'angle de contact θ , (ii) la hauteur de la goutte, et (iii) le diamètre de la goutte à l'interface solide/liquide $2r$ (Figure II-5). A la fin de l'expérimentation, la température du four est ramenée à température ambiante sous air sec.

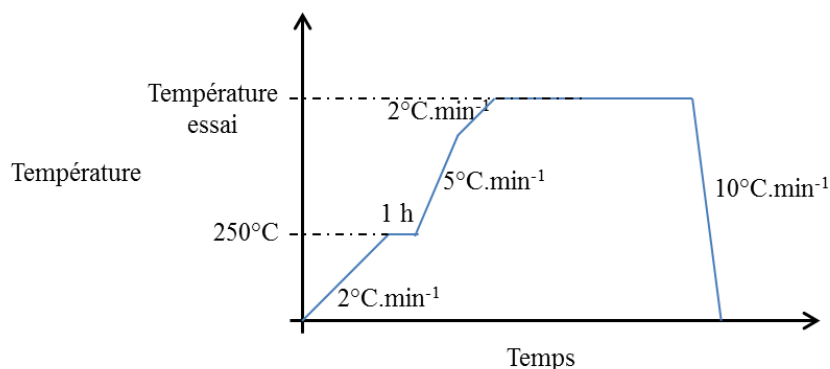


Figure II-4 : Cycle thermique appliqué lors des essais de mouillage

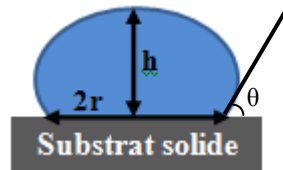


Figure II-5 : Définitions des paramètres mesurés avec la méthode de la goutte posée

Lorsque la goutte est posée dans les conditions de température et d'atmosphère souhaitées, il est nécessaire d'attendre la mise à l'équilibre du liquide sur le solide. Ce temps de stabilisation peut varier de quelques secondes à plusieurs heures. Il dépend généralement des temps nécessaire à l'établissement des équilibres d'échanges chimique entre le solide et le liquide en plus des équilibres contraints liquide-gaz, gaz-solide, solide-liquide. La mesure de l'angle de contact utilise l'approximation de la sphère (Equation 1) :

$$\theta = 2 \cdot \tan^{-1} \frac{2h}{2r} \quad (\text{Equation 1})$$

II.2.4. Effets de synergie : comportement en oxydation/corrosion de la fibre Nicalon 207 et de la matrice ex-résine en présence de verres borés

Lors de leurs travaux de thèse, Quémard et Garitte ont pu mettre en évidence une dégradation prématurée des fibres SiC Hi-Nicalon en présence d'oxydes borés.

Cet effet est dû à des interactions chimiques fortes à l'interface fibre/oxyde liquide favorisant très certainement le mouillage. Ces interactions entre oxydes cicatrisants et les constituants du Cerasep®A40C (particulièrement les fibres et la matrice ex-résine) doivent être prises en compte dans le processus de dégradation du composite.

Le protocole opératoire est le même que celui mis en place par Garitte. Pour chaque vieillissement, une longueur de 6 cm de fibre Nicalon 207 a été découpée puis déposée sur un support en alumine après désensimage à 600°C pendant 5 minutes. Les fibres refroidies sont disposées dans un creuset en platine dopé or (en prenant soin de bien les étaler uniformément au fond du creuset). Le verre de B₂O₃ est ensuite rajouté, l'ensemble est placé et vieilli en ATG ($v_{\text{gaz}} = 0,2 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$). Pour la matrice ex-résine, le même protocole opératoire est suivi. La poudre de matrice ex-résine est placée en fond du creuset et recouvert de B₂O₃ avant vieillissement. Les variations de masse résultantes sont ensuite comparées aux variations obtenues dans les mêmes conditions de vieillissement sans B₂O₃.

Les quantités de fibre/matrice ex-résine par rapport à la quantité de B₂O₃ sont fixées dans les mêmes proportions choisies par Garitte (43,4% massique de B₂O₃). Les conditions expérimentales considérées dans cette étude se focalisent dans des conditions de vieillissement similaires à celles réalisées sur les fibres et sur la matrice ex-résine sans B₂O₃.

II.2.5. Ecriture des lois cinétiques d'oxydation/corrosion

Le processus global d'oxydation/corrosion d'un matériau avec ou sans formation d'une couche d'oxyde à sa surface peut s'exprimer par la loi générale (Equation 2 et 3) :

$$\Delta m = k.t^n \quad (\text{Equation 2})$$

$$e = k.t^n \quad (\text{Equation 3})$$

Avec Δm la variation de masse du matériau mesurée,
 e l'épaisseur de la couche d'oxyde formée ou du matériau consommé,
 n un coefficient dépendant du comportement en oxydation/corrosion du matériau.

Ainsi, quand n vaut 0,5, le régime d'oxydation constaté est parabolique. Quand n vaut 1, le régime d'oxydation est linéaire.

Pour les valeurs de n n'appartenant pas au domaine]0,5-1[, il n'y a pas de modèle analytique simple pour décrire les mécanismes d'oxydation. Dans ce cas, les lois cinétiques d'oxydation/corrosion sont généralement exprimées par une relation logarithmique ou puissance. Afin de déterminer la valeur de n , le tracé du logarithme népérien de la variation de masse/d'épaisseur du matériau en fonction du logarithme népérien du temps est généralement effectué.

II.3. L'approche « globale »

II.3.1. Description des éprouvettes de Cerasep®A40C et pré-endommagement

Le matériau se présente sous la forme d'une éprouvette de type haltère (Figure II-6), élaborée et fournie par Herakles.

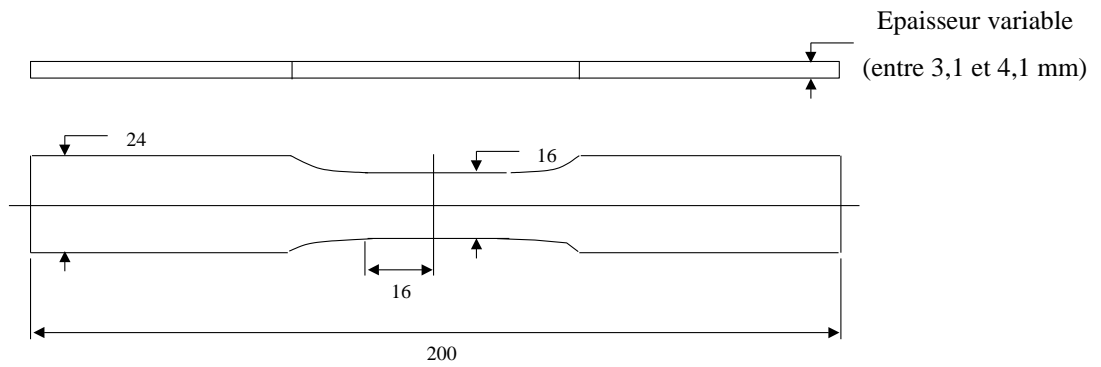


Figure II-6: Epreuve de type haltère de Cerasep®A40C et dimension (en mm)

Avant chaque vieillissement, les éprouvettes sont pré-endommagées en traction à température ambiante jusqu'à une contrainte de 150 MPa (contrainte rapportée à la section de la zone utile de l'éprouvette) (Figure II-7). Cet endommagement préliminaire au vieillissement permet de générer un réseau de fissurations au sein du composite.



Figure II-7 : Machine de pré-endommagement des éprouvettes de Cerasep®A40C à température ambiante

Ces pré-endommagements sont réalisés au LCTS sur une machine électromécanique à mors hydrauliques (INSTRON 1185) à température ambiante. Lors de ces essais, il a été nécessaire de protéger les talons des éprouvettes afin d'éviter toute contamination chimique (particules métalliques des mors) et le sur-endommagement de ces parties sous l'effet de la pression de serrage des mors. Des plaques de polypropylène sont découpées (25x50x3 mm) et

apposées entre les talons des éprouvettes et les mors de la machine de traction (sans ajout de colle, ni de traitement thermique) (Figure II-8).

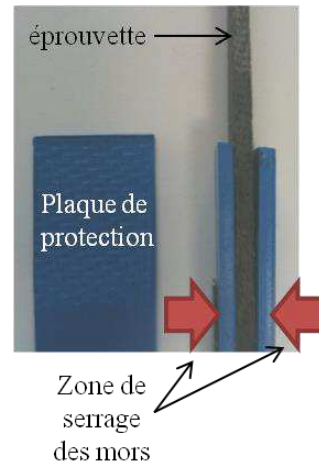


Figure II-8 : Disposition des plaques de protection sur les éprouvettes de Cerasep®A40C

L'alignement des éprouvettes de type haltère avec la direction de sollicitation est assuré par deux butées mécaniques réglables. Des extensomètres à couteaux longitudinaux de 10 et 25 mm de longueur de jauge sont fixés sur le chant des éprouvettes pour mesurer les déformations longitudinales. La pression de serrage appliquée dans les mors est de 20 MPa. La force et le déplacement sont transmis à un PC par l'intermédiaire d'un voltmètre numérique HP. Les essais sont pilotés en déplacement traverse avec une vitesse de sollicitation de $0,4 \pm 0,05 \text{ \%} \cdot \text{min}^{-1}$.

II.3.2. Choix des conditions de sollicitation des essais résiduels post vieillissement

Post-vieillissements, les éprouvettes sont sollicitées jusqu'à rupture en traction avec des cycles de chargement-déchargement à 550°C afin de déterminer leurs propriétés mécaniques résiduelles. Cette température a été choisie afin de mieux appréhender le comportement mécanique du matériau en conditions d'utilisation. A 550°C , le B_2O_3 est en effet liquide alors qu'à température ambiante il est solide. En fonction de son état (solide ou liquide) les dégradations mécaniques résultantes peuvent être différentes. Ces caractérisations ont été réalisées à Herakles sur deux machines de traction à mors hydrauliques en fonction des disponibilités (INSTRON 8801 et MTS 810). Un extensomètre de 25 mm est fixé sur le chant de l'éprouvette. Les cycles de charge-décharge sont réalisés à 0,05 ; 0,1 ; 0,2 ... puis à tous les 0,1 % jusqu'à rupture. Les essais sont pilotés en déplacement traverse avec une vitesse de sollicitation de $1\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Le montage de l'éprouvette est présenté dans la Figure II-9 et schématisé dans la Figure II-10.

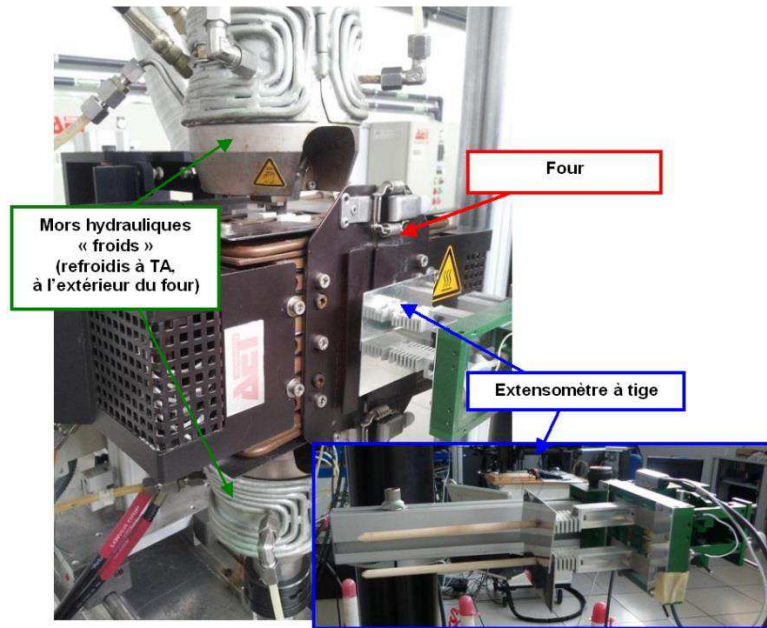


Figure II-9 : Montage expérimental des essais de traction cyclée à chaud (550°C) post-
vieillessement (Herakles)

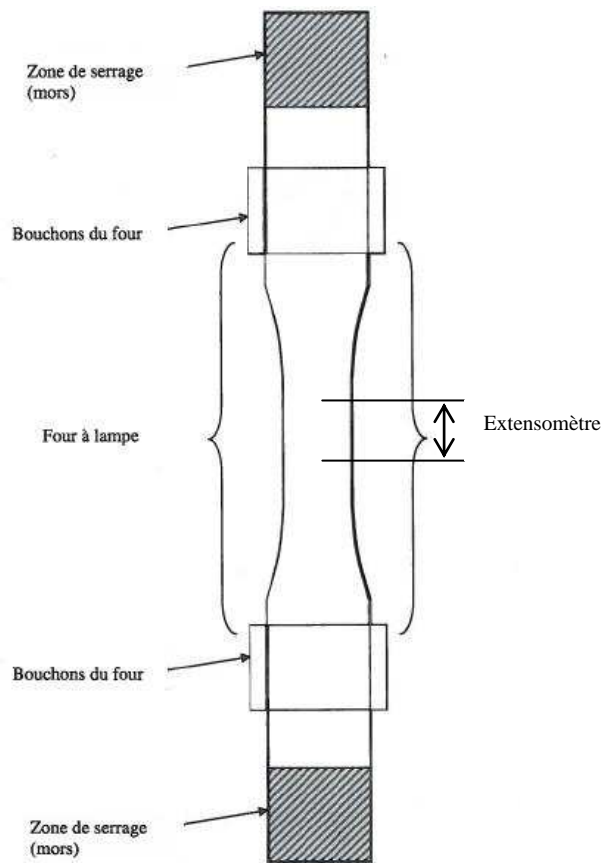


Figure II-10 : Dessin du montage des éprouvettes de Cerasep®A40C lors des essais de traction
cyclée à 550°C post-
vieillessement

II.3.3. Exploitations des courbes de comportement mécanique des éprouvettes de Cerasep®A40C

Comportement mécanique en traction cyclée du Cerasep®A40C non oxydé

Les composites SiC/PyC/SiC ou SiC/PyC/[Si-B-C] tel que le Cerasep®A40C possèdent un module d'élasticité de la matrice supérieur à celui des fibres. La loi de comportement de ce matériau en traction passe alors par une succession de domaines se divisant en 4 zones (Figure II-11).

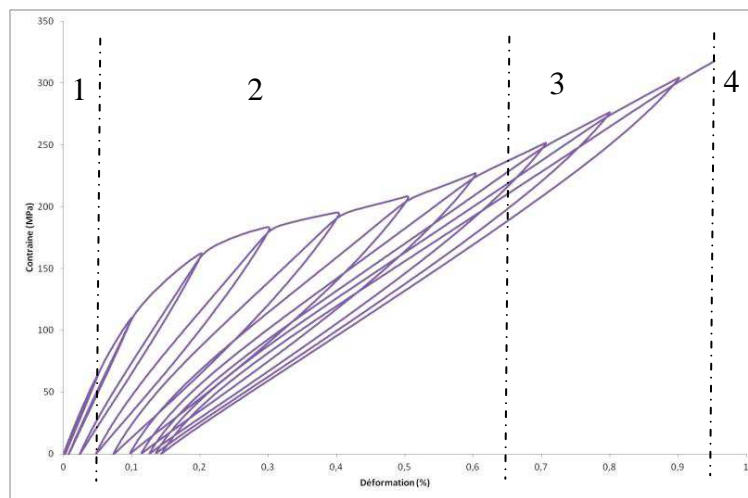


Figure II-11 : Courbe de traction avec cycles de charge-décharge à température ambiante d'une éprouvette de Cerasep®A40C

- Zone 1 : Le comportement mécanique du composite est caractérisé par un domaine purement élastique linéaire. Le phénomène d'endommagement du matériau ne démarre qu'au-delà de la limite élastique, il est caractérisée par une valeur de contrainte notée σ_e .
- Zone 2 : L'endommagement du composite correspond à la fissuration de la matrice à partir d'un certain niveau de contrainte. Lorsque la matrice se fissure, la charge qu'elle supportait se répartit sur le renfort fibreux et dissipé par décohésion interfaciale et frottement.
- Zone 3 : Lorsque l'état de fissuration matricielle est saturé, la charge appliquée est principalement supportée par les fibres qui se déforment de manière élastique (reprise d'un comportement linéaire de la courbe).
- Zone 4 : La rupture finale du composite intervient lorsque la charge supportée par les fibres atteint leur résistance à rupture. Les fibres cassent progressivement avant la rupture ultime qui intervient alors rapidement.

En traction cyclée à température ambiante, le Cerasep®A40C possède une contrainte à la rupture de 315 MPa, une déformation à rupture de 0,95%, et un module d'élasticité de 150 GPa.

Exploitation des courbes de comportement mécanique en traction cyclée des éprouvettes de Cerasep®A40C

Pour évaluer l'influence des vieillissements sur les propriétés mécaniques du Cerasep®A40C, les courbes de comportement correspondant aux éprouvettes vieilles sont comparées à celle du matériau de référence sain. Néanmoins, avant leur vieillissement, toutes les éprouvettes ont été pré-endommagées par traction à une contrainte rapportée à la section de 150 MPa. Pour une comparaison judicieuse, il est important de considérer le même état d'endommagement initial. Ainsi, sur la courbe de comportement en traction cyclée du matériau de référence, seule la partie située après la contrainte de pré-endommagement est présentée (en trait plein dans Figure II-12). Néanmoins, il n'y a pas de cycle s'arrêtant à 150 MPa, par défaut, le premier cycle pris en compte sera à 162 MPa.

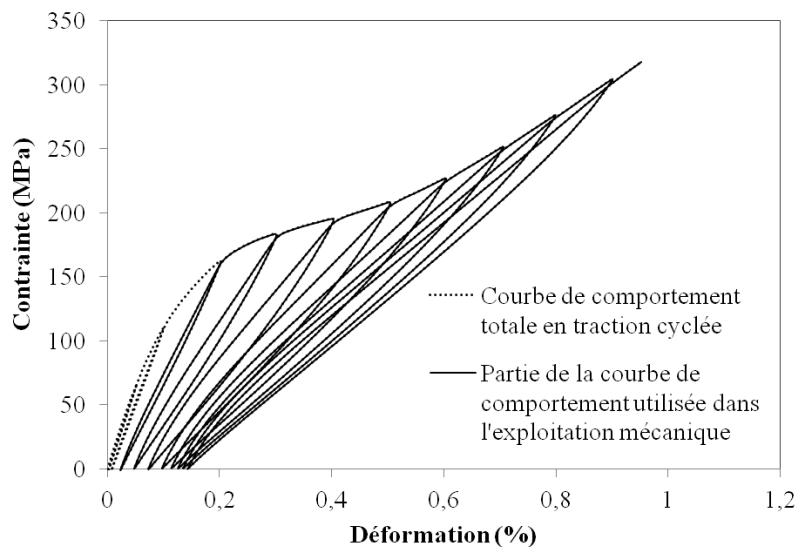


Figure II-12 : Courbe de comportement en traction cyclée à température ambiante du matériau de référence sain (courbe totale et courbe partielle utilisée dans l'exploitation mécanique)

Les paramètres extraits de l'exploitation post-mécanique sont (i) la contrainte et la déformation à rupture, (ii) la déformation résiduelle ϵ_{res} à charge nulle après déchargement, (iii) le module sécant E_n à chaque cycle charge-décharge pour caractériser l'endommagement du matériau et (iiii) l'ouverture des cycles d'hystérésis (largeur à mi-hauteur) (Figure II-13). L'évolution du module sécant E_n à chaque boucle d'hystérésis traduit la progression de l'endommagement dans le matériau jusqu'à la rupture.

Les évolutions des déformations résiduelles ϵ_{res} sous charge nulle et l'ouverture des boucles d'hystérésis en fonction de la contrainte maximale de chaque boucle donnent des informations sur la dégradation de l'interface fibre-matrice.

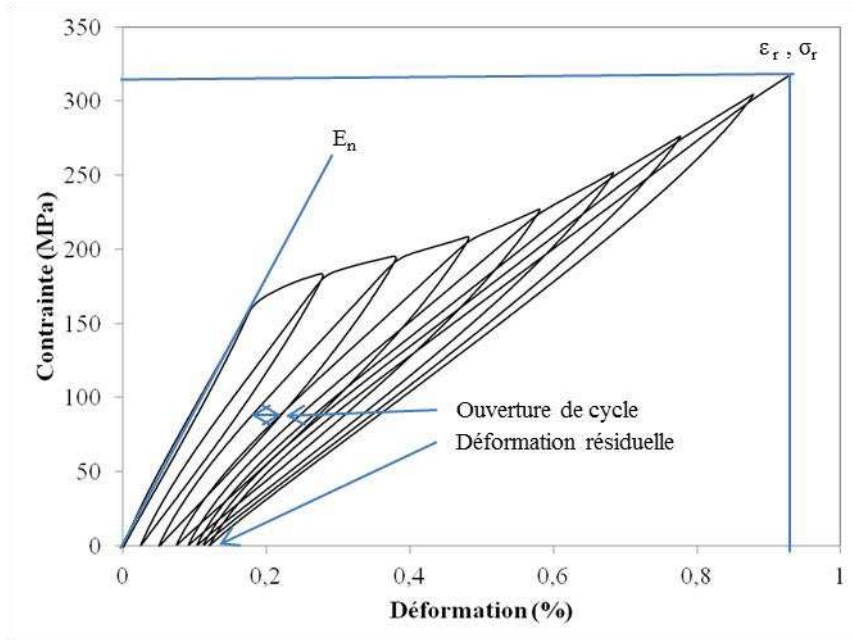


Figure II-13 : Courbe de comportement partielle en traction cyclée à température ambiante du matériau de référence sain et paramètres d'exploitation extraits

L'exploitation décrite est appliquée au matériau non vieilli (Figure II-14, Figure II-15, Figure II-16). Les données seront directement comparées aux résultats obtenus sur les éprouvettes de Cerasep®A40C oxydés.

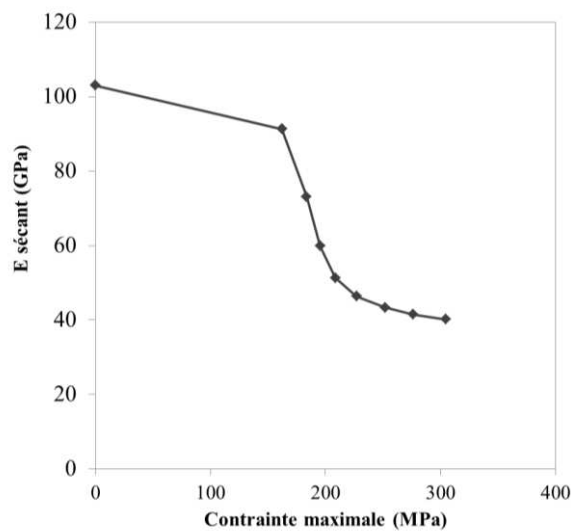


Figure II-14 : Evolution du module sécant de l'éprouvette de Cerasep®A40C non vieillie en traction cyclée à température ambiante en fonction de σ_{max}

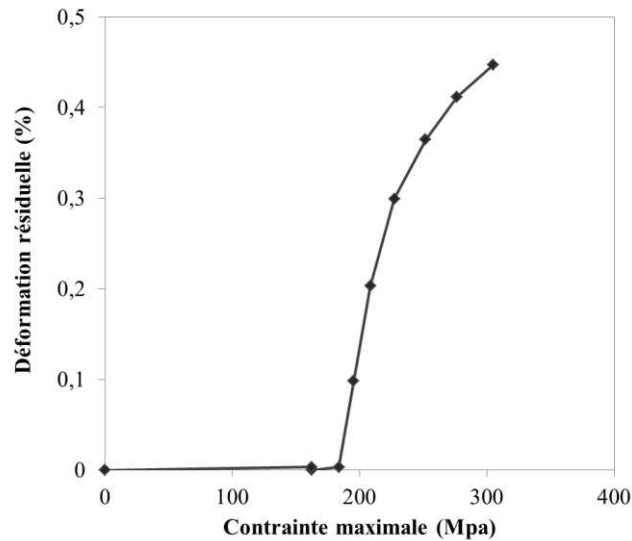


Figure II-15 : Evolution des déformations résiduelles de l'éprouvette de Cerasep®A40C non vieillie en traction cyclée à température ambiante en fonction de σ_{\max}

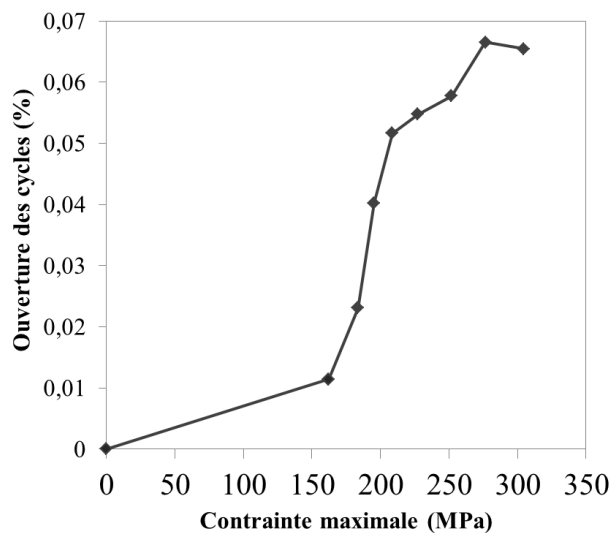


Figure II-16 : Evolution des ouvertures de cycle de l'éprouvette de Cerasep®A40C non vieillie en traction cyclée à température ambiante en fonction de σ_{\max}

II.3.4. Conditions de vieillissement des éprouvettes de Cerasep®A40C

Les conditions de vieillissement des éprouvettes de Cerasep®A40C ont été, dans un premier temps fixées à 550°C avec variation de la pression totale et du P_{H_2O}/P_{O_2} . Cette température est une température de fonctionnement « critique » du composite. A ces températures, les interphases de PyC s'oxydent très rapidement pouvant entraîner une dégradation prématurée des fibres et donc la ruine précoce du matériau. Il est alors primordial de comprendre le comportement du CMC à cette température.

Pour ensuite comprendre l'influence de la température sur le comportement en oxydation/corrosion du Cerasep®A40C, il a été choisi de fixer le ratio P_{H_2O}/P_{O_2} à 0,2 pour une pression totale de 1 atm. Il est ainsi espéré de voir apparaître une température de transition entre le domaine de non cicatrisation et le domaine de cicatrisation du CMC. L'ensemble des vieillissements réalisés sont représentés dans la Figure II-17. La vitesse de gaz est fixée pour toutes les campagnes à 5 cm.s^{-1} .

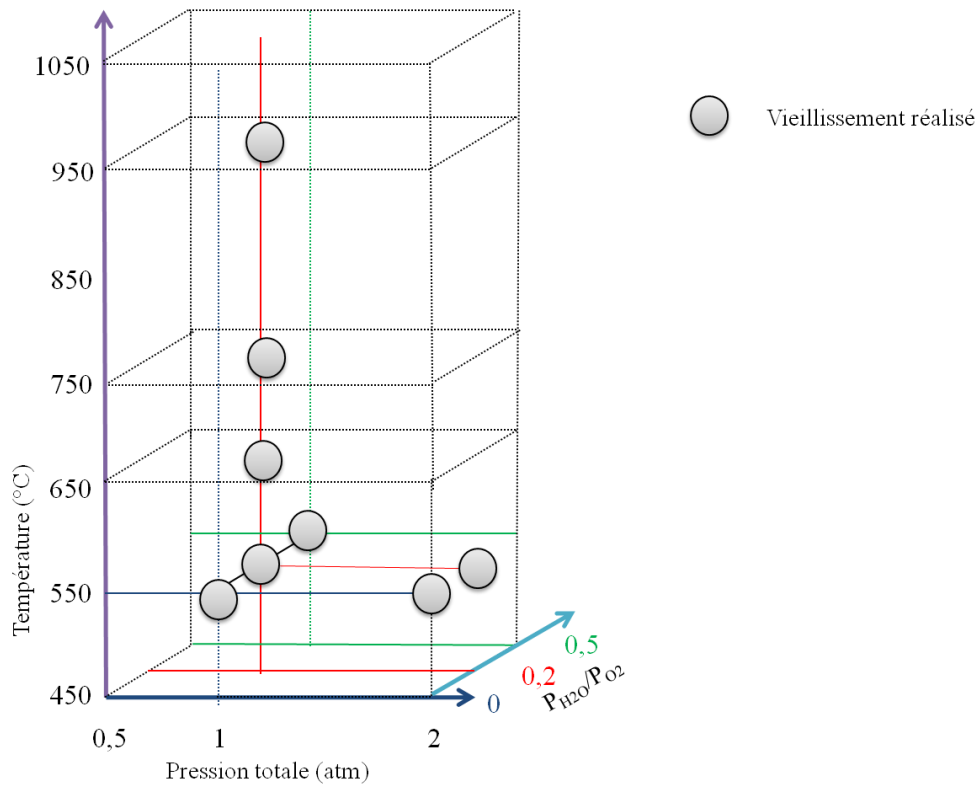


Figure II-17 : Représentation schématique des campagnes de vieillissement réalisées sur Cerasep®A40C

II.3.5. Caractérisations morphologiques et physico-chimiques post-vieillessement

Des analyses morphologiques et physico-chimiques viennent compléter les caractérisations mécaniques. Les éprouvettes sont sectionnées suivant le plan donné dans la Figure II-18.

Des données essentielles sur la compréhension des mécanismes de rupture sont obtenues par l'observation des faciès de rupture. Il est alors possible d'identifier pour chaque éprouvette le type de faciès de rupture des fibres (étendue du miroir) et les zones déchaussées avec les longueurs d'extraction des fibres.

L'observation des coupes polies permet d'estimer (i) la propagation de l'oxydation/corrosion dans le matériau, (ii) les couches matricielles les plus réactives, (iii) la dégradation des interphases PyC autour des fibres et (iv) de révéler d'éventuels verres protecteurs formés dans le composite.

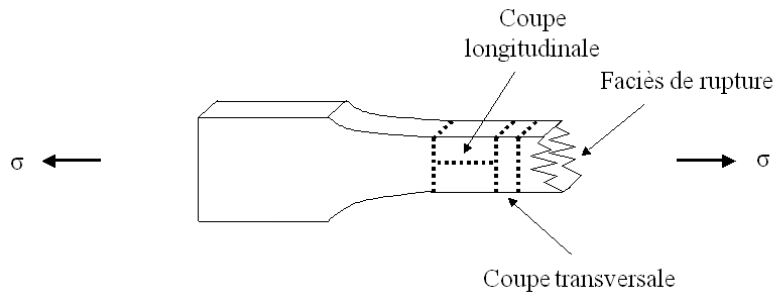


Figure II-18: Description des découpes des éprouvettes pour les caractérisations morphologiques post-vieillessement

II.4. Techniques de caractérisation

II.4.1. La microscopie optique (MO)

La microscopie optique est la technique d'examen de base la plus pratiquée. De nos jours, elle a fait l'objet de nombreux perfectionnements permettant l'amélioration du contraste, la résolution et la profondeur de champ. Ainsi, l'éclairage en lumière polarisée permet d'exploiter les propriétés optiques de la surface ou de l'épaisseur du matériau pour détecter des variations de structure (orientation cristallographique), de relief ou de composition.

Pour appréhender les premiers éléments de la microstructure et l'architecture du Cerasep®A40C, le matériau a pu être observé en microscopie optique. Des observations ponctuelles en lumière polarisée des coupes polies d'éprouvettes vieilles ont pu être réalisées afin de vérifier la présence des interphases de PyC autour des fibres Nicalon 207.

II.4.2. La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique d'observation offrant une profondeur de champ plus grande que la MO (environ 100 fois supérieure). Elle permet d'obtenir des images à fort grandissement (x 150 000).

Il est alors possible de (i) suivre les dégradations occasionnées lors des vieillissements sur composite, (ii) mesurer les épaisseurs de couche des oxydes formées à la surface de la matrice ex-résine et (iii) des fibres Nicalon 207 (dès lors qu'elles sont supérieures à 50 nm).

Couplée à l'EDS (Energy Dispersive Spectroscopy), la composition chimique des zones observées a pu être vérifiée. L'excitation locale de l'échantillon par un faisceau d'électrons provoque par des interactions élastiques et inélastiques des émissions localisées dans la « poire d'interaction ». Enfin, en plus des informations topographiques obtenues par la détection des électrons de faible énergie (électrons secondaires), il est possible d'obtenir des images en contraste chimique par la détection des électrons de plus fortes énergies (électrons rétrodiffusés) (Figure II-19).

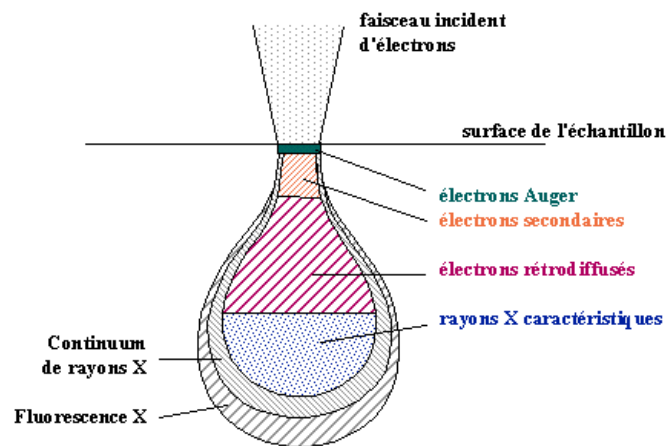


Figure II-19 : Poire d'interactions électrons/matières

II.4.3. La spectroscopie d'électrons Auger (AES)

Un spectromètre Auger se compose d'un canon à électrons à énergie réglable dirigé vers l'échantillon et d'un analyseur en énergie des électrons émis par la surface, le tout dans une enceinte sous vide. Il est aussi équipé d'un canon à ions permettant la décontamination et le décapage progressif de la surface analysée. Il est alors possible d'identifier les éléments chimiques présents et de les quantifier.

Pour estimer les épaisseurs d'oxyde formées à la surface des fibres non mesurables au MEB (< 50 nm), la spectroscopie d'électron Auger (Microlab VG 310-F) a été utilisée. Un décapage de la surface a été réalisé permettant d'obtenir les profils de concentration des éléments Si, C, O. L'épaisseur de la couche de silice est alors déduite de ces profils.

II.4.4. La spectroscopie de photons X (XPS)

Cette technique non destructive permet d'identifier et de quantifier les éléments chimiques présents à la surface de l'échantillon (jusqu'à 200 nm). Lors de l'analyse, ce dernier est irradié par des rayons X monochromatiques induisant l'ionisation de ses atomes.

Un spectre d'intensité de ses électrons en fonction de l'énergie mesurée caractéristique d'un élément chimique est obtenu.

Pour la matrice ex-résine, des analyses en Spectroscopie de Photons X (en complément de l'EDS et de la microsonde de Castaing (EPMA)) ont permis de mieux appréhender la composition et les environnements chimiques de ce constituant.

II.4.5. La microsonde de Castaing

La microsonde de Castaing (electron probe microanalyser, EPMA) est une méthode d'analyse élémentaire qui consiste à bombarder un échantillon par un faisceau électronique et analyser le spectre des rayons X émis en réponse par l'échantillon. Cette technique permet de détecter les éléments présents avec une concentration supérieure à environ 100 ppm avec une résolution spatiale de l'ordre du micromètre cube.

II.5. Bancs de vieillissement

II.5.1. Banc de vieillissement sous pression atmosphérique

Présentation du moyen

Les vieillissements sous atmosphère contrôlée à pression atmosphérique ont été réalisés dans un four de corrosion haute température (température maximale : 1600°C) disponible au LCTS. Ce four d'oxydation/corrosion permet de travailler sous air sec mais aussi sous air humide. Pour travailler sous atmosphère humide contrôlée, le flux d'air sec passe par un débitmètre à flotteur (Brooks) et traverse une colonne d'eau distillée chauffée pour être saturé en vapeur d'eau avant d'être introduit dans le four. Ce dernier est équipé d'un tube en alumine (pureté : 99,7%) de diamètre interne de 34 mm (Figure II-20).



(a)

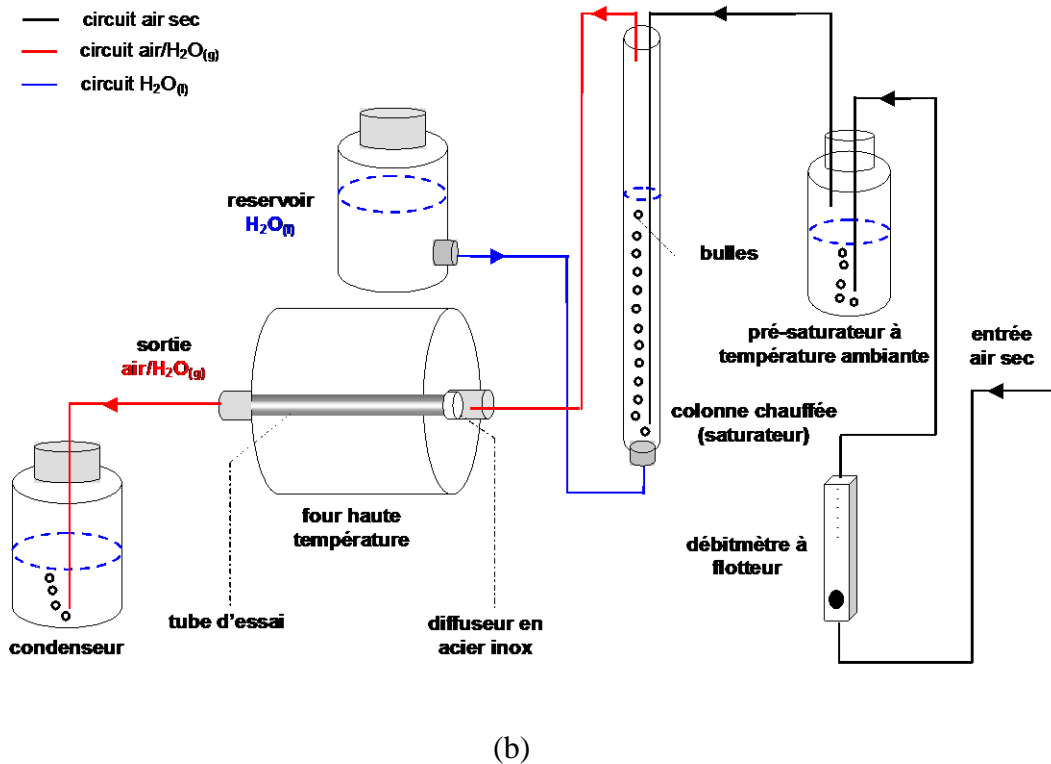


Figure II-20 : Banc de vieillissement à pression atmosphérique (a) vue d'ensemble et (b) représentation schématique du dispositif expérimental

Pour générer le mélange gazeux $N_2/O_2/H_2O$ souhaité, la température de la colonne est fixée pour être légèrement supérieure au point de rosée correspondant à la $P_{H_2O(g)}$ désirée ($P_{H_2O(g)}$ maximale : 60 kPa). Au cours de l'essai, les masses d'eau du condenseur, du pré-saturateur et du réservoir alimentant le saturateur sont pesées afin de vérifier la $P_{H_2O(g)}$ générée.

Avant chaque vieillissement, un profil thermique du four est effectué afin de déterminer la zone chaude homogène du four (Température consigne $\pm 10^\circ C$).

Déroulement des essais

Toutes les éprouvettes et échantillons vieillissent dans le banc de vieillissement à pression atmosphérique (fibres, matrice ex-résine) suivent un protocole opératoire identique.

Pour les campagnes de vieillissement réalisées entre 450 et 700°C, les échantillons sont introduits dans le four « à chaud ». Les prélèvements des échantillons en cours d'essais ne nécessitent pas de redescende en température du moyen (il est fait l'hypothèse que les chocs thermiques ont des effets mineurs). Les échantillons refroidissent ensuite à l'air ambiant (environ ½ heure d'attente) avant d'être pesés et/ou stockés pour caractérisations.

Pour les campagnes réalisées à des températures supérieures à 800°C, des interruptions avec retour du four à température ambiante (vitesse de rampe 100°C.h⁻¹) ont été nécessaires avant les étapes de prélèvement et de pesée des échantillons oxydés.

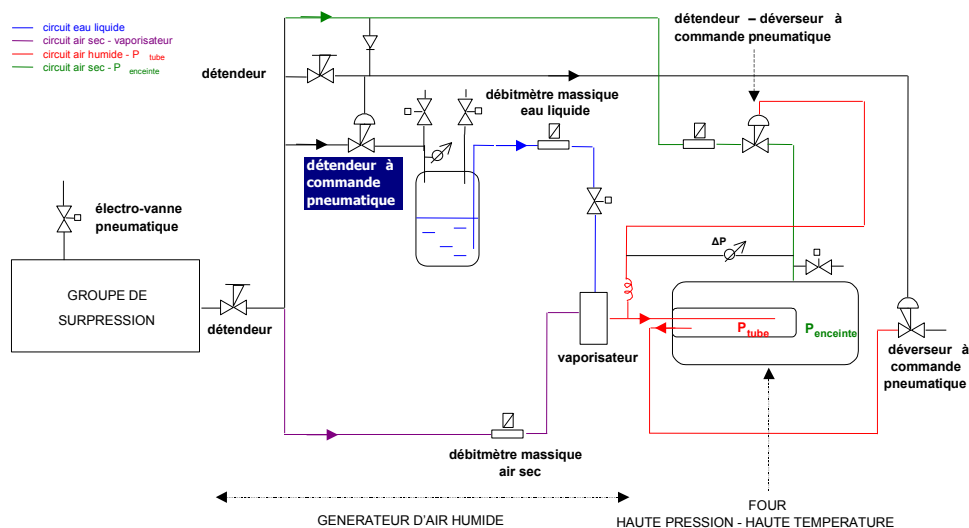
II.5.2. Banc de vieillissement sous haute pression

Présentation du moyen

Les vieillissements sous haute pression atmosphérique ont été réalisés dans un four de corrosion haute température (température maximale : 1400°C) et haute pression (pression totale maximale : 3 MPa) disponible au LCTS (Figure II-21).



(a)



(b)

Figure II-21 : Banc de vieillissement à haute pression (a) vue d'ensemble et (b) représentation schématique du dispositif expérimental

Sur ce dispositif le débit d'air sec à haute pression est assuré par un surpresseur. Sous air humide, l'air sec est mélangé à de l'eau distillée dans un évaporateur sous haute pression. Les débits d'air sec et d'eau sont respectivement contrôlés par deux débitmètres massiques distincts. Le mélange ainsi obtenu est ensuite injecté dans le tube de vieillissement en alumine (pureté : 99,7%) de diamètre interne de 34 mm.

Afin de minimiser les contraintes mécaniques sur le tube d'essai et d'assurer son étanchéité, un système de détendeurs et de déverseurs à commande pneumatique maintient tout au long de l'essai une faible différence de pression entre l'intérieur du tube et l'enceinte du four $\Delta P = P_{\text{tube}} - P_{\text{enceinte}} = -3 \pm 1$ kPa. De même que pour le banc d'oxydation/corrosion à pression atmosphérique, avant chaque campagne de vieillissement, un profil thermique du four est effectué afin de déterminer la zone chaude homogène du four (Température ciblée $\pm 25^\circ\text{C}$).

Déroulement des essais

Pour les éprouvettes vieilles dans le banc de vieillissement à haute pression, les prélèvements des échantillons nécessitent une redescente à température ambiante et à pression atmosphérique. Les montées et descentes en température ont été effectuées sous air sec à pression atmosphérique avec une vitesse de rampe de $80^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$.

II.5.3. L'analyse thermogravimétrique (ATG)

Présentation du moyen

Une partie des vieillissements sur fibres Nicalon 207 et poudre de matrice ex-résine a été réalisée en ATG Setsys 1600, Setaram (Figure II-22). Ce dispositif expérimental permet de travailler sous un environnement gazeux contrôlé à une température maximale de 1600°C avec une $P_{\text{O}_2}(\text{g})$ allant jusqu'à 100 kPa. Le débit gazeux total est maintenu constant ($2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) avec une vitesse de gaz en zone froide de $0,2 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$.

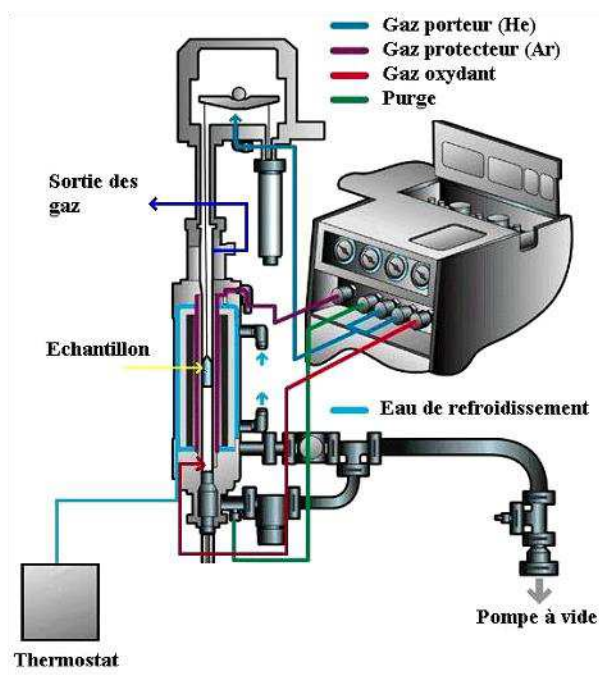


Figure II-22 : Représentation schématique du dispositif expérimental d'analyse thermogravimétrique

Le mélange air sec est généré par un mélange de $N_2/O_2(g)$. Pour les essais sous air humide, un mélange $N_2/O_2(g)$ vient barboter dans un flacon laveur plongé dans un bain thermostaté. Comme pour le banc de vieillissement sous pression atmosphérique, la température du bain thermostaté est fixée à la valeur correspondant au point de rosée de la $P_{H_2O}(g)$ désirée. L'ensemble du système est refroidi par un circuit d'eau chauffé à $22^\circ C$ pour les ATG sous air sec et à la température du bain thermostaté + $20^\circ C$ pour les ATG sous air humide afin d'éviter une recondensation de l'eau vaporisée.

Au cours de l'essai, le mélange gazeux oxydant est introduit par le bas du four alors que la microbalance est protégée par un balayage continu d'hélium.

Déroulement des essais

Les échantillons sont placés dans un creuset en alumine et/ou en platine puis pesés avant leur introduction dans le four. Les montées et descentes en température se font sous gaz neutre (Ar) avec des vitesses de rampe respectives de $10^\circ C.min^{-1}$ et de $15^\circ C.min^{-1}$. Lorsque le palier en température est atteint, le mélange gazeux oxydant est introduit en remplacement du gaz neutre après stabilisation en température du système (15 min d'attente à l'arrivée au palier).

II.6. Conclusion

Ce chapitre 2 a permis de détailler la démarche multi-échelle de l'étude par la description de l'approche « constituants élémentaires » et l'approche « globale ». Les moyens et les déroulements des essais ont été décrits pour chacun des matériaux considérés. Le Tableau II-1 récapitule l'ensemble des caractérisations utilisées en fonction du matériau de l'étude.

Matériaux	Objectifs	Caractérisations
Nicalon 207	Mesure de l'épaisseur d'oxyde formée après oxydation Suivi de dégradations morphologiques des fibres en présence de verres borosilicatés	MEB/AES MEB/EDS
Matrice ex-résine	Caractérisations chimiques pré-vieillissement Mesure de l'épaisseur d'oxyde formée sur bloc après oxydation Suivi de l'oxydation/corrosion de la matrice ex-résine en présence de verres borosilicatés	XPS/EPMA/EDS MEB/EDS/EPMA
Cerasedp®A40C	Caractérisations morphologiques des éprouvettes avant et après oxydation Mise en évidence des verres formés au sein des éprouvettes	MO/MEB MEB/EDS

Tableau II-1 : Techniques de caractérisation utilisées en fonction du matériau de l'étude

III. L'approche

« constituants élémentaires »

III. L'approche « constituants élémentaires »

III.1. Les fibres Nicalon 207	59
III.1.1. Comportement en oxydation des fibres Nicalon 207 sous air sec.....	59
III.1.2. Comportement en oxydation/corrosion des fibres Nicalon 207 sous air humide	61
III.1.3. Bilan et Discussion.....	64
III.2. La consolidation voie liquide du Cerasep®A40C : la matrice ex-résine	65
III.2.1. Etudes préliminaires : caractérisations physico-chimiques post-élaboration.....	66
III.2.2. Comportement en oxydation/corrosion des blocs de matrice ex-résine.....	68
III.2.3. Des blocs à la poudre de matrice ex-résine	71
III.2.4. Bilan et discussion.....	77

Ce chapitre détaille les résultats obtenus dans le cadre de l'approche « constituants élémentaires » sur la fibre Nicalon 207 et la matrice ex-résine. Dans l'ordre, le comportement en oxydation/corrosion de la fibre Nicalon 207 est décrit suivi de celui de la matrice ex-résine.

III.1. Les fibres Nicalon 207

Au sein d'un CMC, les fibres assurent la tenue mécanique une fois la limite de saturation de fissuration matricielle atteinte. Leur dégradation précoce par oxydation/corrosion peut entraîner une rupture prématurée du composite. La quantification de l'oxydation/corrosion de ce constituant par l'écriture de lois cinétiques en fonction de la température et de la nature de l'environnement gazeux semble alors primordiale.

III.1.1. Comportement en oxydation des fibres Nicalon 207 sous air sec

Des vieillissements sur fibres Nicalon 207 ont été réalisés à pression atmosphérique sous air sec entre 550 et 800°C. Dans cette gamme de température, la réactivité des fibres SiC est telle qu'il n'est pas possible de suivre leur variation de masse ($\Delta m < 1 \mu\text{g}$). Le suivi de l'oxydation des fibres au cours du temps est donc réalisé par mesure des épaisseurs de la couche de silice formée. Les épaisseurs de silice formée à la surface des fibres sont mesurées par observation au MEB et analyse des profils de concentration en profondeur des éléments Si, O et C obtenus par AES avec décapage progressif de la surface.

Les courbes d'évolution de l'épaisseur de silice en fonction du temps et de la température sont présentées dans la Figure III-1. Il est possible de relever que le processus d'oxydation de la fibre est thermoactivé.

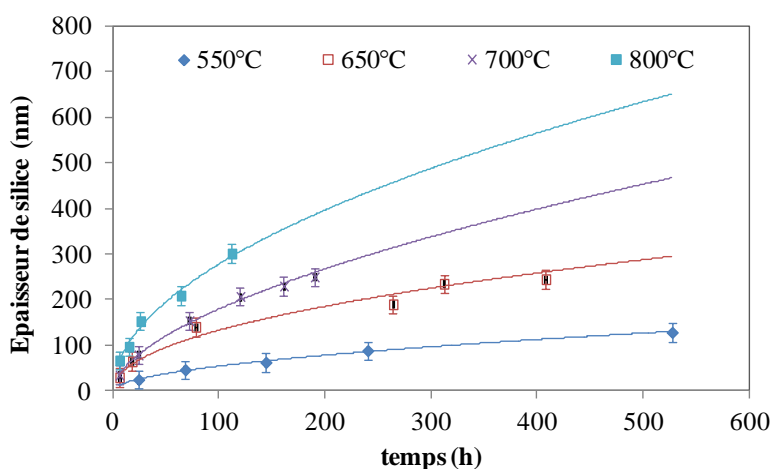


Figure III-1 : Epaisseur de silice mesurée formée par oxydation des fibres Nicalon 207 en fonction du temps, de la température à pression atmosphérique ($v_{\text{gaz}} = 5 \text{ cm.s}^{-1}$)

Ecriture de la loi cinétique d'oxydation

Le modèle linéaire-parabolique de Deal et Grove [Deal1965] est généralement utilisé pour modéliser l'oxydation des fibres SiC (Equation 1).

$$e^2 + A \cdot e = B \cdot (t + \tau) \quad (\text{Equation 1})$$

Où e représente l'épaisseur de SiO_2 formée,
 t le temps d'oxydation,
 τ la constante liée à l'existence initiale d'une fine couche de SiO_2 (généralement négligée),
 A la constante linéaire,
 B la constante cinétique parabolique d'oxydation.

L'observation du domaine linéaire reste néanmoins difficile. Sa faible étendue dans le temps conduit généralement à l'écriture d'un modèle d'oxydation uniquement parabolique.

En traçant le logarithme népérien de l'épaisseur d'oxyde formé à la surface des fibres Nicalon 207 en fonction du logarithme du temps, il est possible de déterminer le régime d'oxydation de la fibre. Pour toutes les températures testées, une pente de $0,5 \pm 0,1$ est observée. Ainsi, le processus d'oxydation de la fibre Nicalon 207 est gouverné par la diffusion de l'oxygène au travers de la couche de silice. La valeur de l'énergie d'activation apparente calculée de $102 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Figure III-2) est de plus en accord avec celles généralement observées dans la littérature pour les températures supérieures à 800°C [Norton1961, Fillipuzzi1991, Viricelle1997].

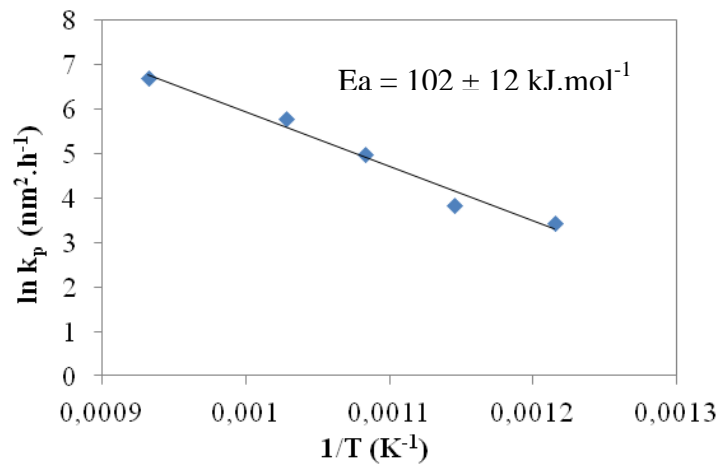


Figure III-2 : Diagramme d'Arrhenius des valeurs de k_p calculées à partir de l'oxydation des fibres Nicalon 207 ($v_{\text{gaz}} = 5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$) sous air sec entre 550 et 800°C à pression atmosphérique

La constante cinétique parabolique d'oxydation de la fibre Nicalon 207 sous air sec entre 550 et 800°C est ainsi décrite par l'équation suivante :

$$k_p(\text{SiO}_2) (\text{nm}^2 \cdot \text{h}^{-1}) = 8,14 \cdot 10^7 \cdot \exp\left(-\frac{102050}{R.T}\right) \quad (\text{Equation 2})$$

III.1.2. Comportement en oxydation/corrosion des fibres Nicalon 207 sous air humide

Dans l'objectif de quantifier la réactivité des fibres sous air humide, des fils de Nicalon 207 sont vieillis dans des mélanges gazeux Air/H₂O 96/4 et 90/10. Ponctuellement, un troisième mélange gazeux est considéré Air/H₂O 50/50 pour valider ou infirmer les tendances observées.

Influence de la température

Quel que soit le mélange gazeux Air/H₂O considéré, l'augmentation de la température conduit à une augmentation de la vitesse d'oxydation/corrosion de la fibre SiC. Ainsi, sous air sec ou sous air humide, l'oxydation de la fibre Nicalon reste thermoactivée entre 550 et 800°C.

Influence de la P_{H₂O(g)} du milieu

Pour une température fixée (Figure III-3), l'augmentation de P_{H₂O(g)} dans le mélange gazeux environnant conduit à une élévation de la vitesse d'oxydation/corrosion de la Nicalon 207. Ce processus s'explique par le fait que sous air humide, H₂O(g) intervient comme une espèce oxydante supplémentaire à O₂(g) [Viricelle1997, Opila1999]. De plus, la formation de liaisons Si-OH au sein de l'oxyde entraîne un élargissement des chaînes atomiques facilitant la diffusion d'O₂(g) moléculaire.

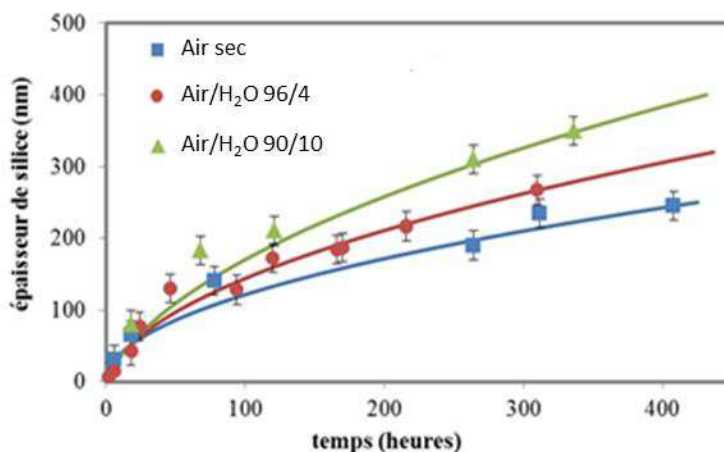


Figure III-3 : Evolution de l'épaisseur de silice mesurée en fonction du temps d'oxydation à 650°C à pression atmosphérique dans divers mélanges gazeux (vgaz = 5 cm.s⁻¹)

Ecriture de la loi cinétique d'oxydation/corrosion

En traçant le logarithme népérien de l'épaisseur de silice en fonction de celui du temps, des ruptures de pente sont constatées pour toutes les conditions testées. Cette exploitation est illustrée pour les mesures d'épaisseur de silice formée à 650°C dans le mélange Air/H₂O 96/4 (Figure III-4). Ainsi, une pente d'environ 1 est constatée dans les premières heures d'oxydation, et pour des temps suffisamment longs, une rupture de pente apparaît (pente de 0,4±0,1). Sous air humide, dans ces conditions de température, le régime d'oxydation de la fibre Nicalon 207 suit un modèle linéaire-parabolique, en accord avec le modèle de Deal et Grove.

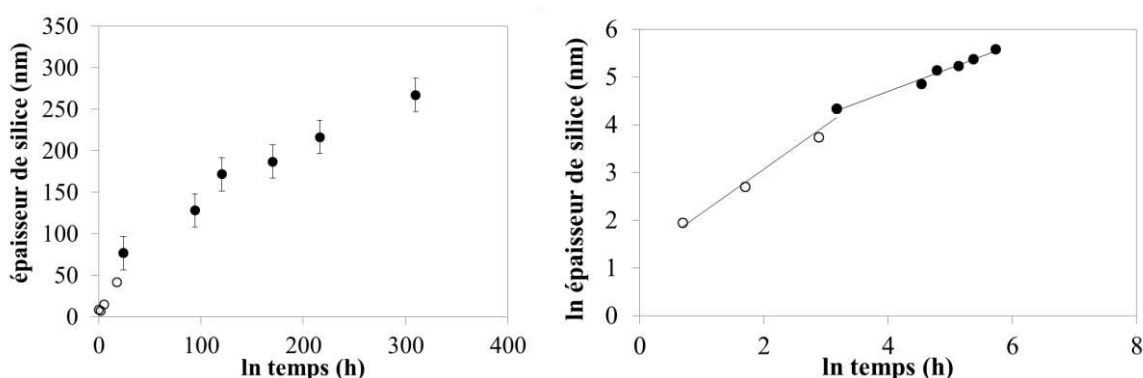


Figure III-4 : Epaisseur de silice mesurée en fonction du temps à 650°C à pression atmosphérique dans un mélange Air/H₂O 96/4 et tracé logarithmique correspondant

En présence de vapeur d'eau, contrairement à ce qui a été observé sous air sec, le domaine linéaire ne semble plus négligeable pour l'écriture de la loi cinétique d'oxydation/corrosion de la fibre Nicalon 207. Ce changement de régime d'oxydation au cours du temps témoigne d'un changement du mécanisme limitant lors de l'oxydation de la fibre. Cette transition s'expliquerait par la formation des liaisons Si-OH dans la couche de silice sous air humide. Moins protectrice et plus perméable, la diffusion de l'oxygène devient limitante pour une épaisseur de silice beaucoup plus élevée que celle obtenue sous air sec dans les mêmes conditions de température. L'apparition du domaine parabolique est ainsi retardée dans le temps.

Pour écrire la loi cinétique d'oxydation/corrosion de la fibre Nicalon 207 sous air humide, les constantes cinétiques A et B du modèle de Deal et Grove ont été calculées à partir des courbes expérimentales (épaisseur de silice = f(temps d'oxydation)). Ces constantes donnent accès aux constantes de vitesse linéaire et parabolique d'oxydation/corrosion de la fibre Nicalon 207 respectivement k_i et k_p (Equation 3 et 4).

Avec :

$$\frac{B}{A} (nm.h^{-1}) = k_i \quad (\text{Equation 3})$$

$$B (nm^2.h^{-1}) = k_p \quad (\text{Equation 4})$$

Les valeurs extraites de A, de k_i et de k_p sont données en fonction de la température et du milieu gazeux de vieillissement des fibres (Tableau III-1).

Mélange gazeux Air/H₂O 96/4			
Température (°C)	A (nm)	k_i (nm.h ⁻¹)	k_p (nm ² .h ⁻¹)
550	60	1,3	78
600	69	1,9	132
650	39	6.7	263
Mélange gazeux Air/H₂O 90/10			
Température (°C)	A (nm)	k_i (nm.h ⁻¹)	k_p (nm ² .h ⁻¹)
550	118	1,1	128
600	114	2,4	271
650	105	4,5	468
Mélange gazeux Air/H₂O 50/50			
Température (°C)	A (nm)	k_i (nm.h ⁻¹)	k_p (nm ² .h ⁻¹)
650	650	4,9	3200

Tableau III-1 : Valeurs des constantes cinétiques linéaires A et paraboliques B calculées des courbes expérimentales épaisseur de silice = f(temps d'oxydation) (vgaz = 5 cm.s⁻¹)

Pour un mélange gazeux fixé, l'augmentation de la température conduit à une élévation des constantes cinétiques k_i et k_p .

Pour une température fixée, l'augmentation de la $P_{H_2O(g)}$ conduit à une élévation de la constante cinétique k_p . Cette augmentation est quasiment du même ordre de grandeur que celle de $P_{H_2O(g)}$. Ce résultat est en accord avec les ordres apparents associés à $P_{H_2O(g)}$ et $P_{O_2(g)}$ qui sont respectivement de 1 et 0 dans la littérature [Deal1965, Opila1999] (Equation 5).

$$k_p = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{R.T}\right) \cdot P_{O_2}^0 \cdot P_{H_2O}^1 \quad (\text{Equation 5})$$

A l'opposé, la dépendance de la constante cinétique linéaire k_i à $P_{H_2O(g)}$ est beaucoup moins explicite. Il est peut-être plus judicieux de s'intéresser à la valeur de la constante

cinétique linéaire A qui tendrait à être constante dans un mélange Air/H₂O fixé quelle que soit la température considérée.

Une exploitation de type Arrhenius sur les valeurs de k_i , k_p permet néanmoins de donner l'expression générale de ces deux vitesses (Equation 6 et Equation 7).

Une énergie d'activation apparente de 93 ± 22 kJ.mol⁻¹ est évaluée. Plus faible sous air humide que sous air sec, elle témoigne de la réactivité de la fibre plus grande en présence de vapeur d'eau dans l'air ambiant.

$$k_i(\text{SiO}_2)(\text{nm.h}^{-1}) = 9,2 \cdot \exp\left(-\frac{93000}{R.T}\right) \quad (\text{Equation 6})$$

$$k_p(\text{SiO}_2)(\text{nm}^2.\text{h}^{-1}) = B = 1,2 \cdot 10^4 \cdot \exp\left(-\frac{93000}{R.T}\right) \quad (\text{Equation 7})$$

III.1.3. Bilan et Discussion

Sous air sec

Il a été possible d'écrire la loi cinétique d'oxydation de la fibre suivant un modèle parabolique avec une énergie d'activation apparente en accord avec celles généralement observées dans la littérature pour les fibres SiCO [Costello1986, Viricelle1997, Chollon2001].

Cette loi cinétique permet de prévoir la vitesse d'oxydation de la fibre sous atmosphère sèche. Le calcul de l'épaisseur de la couche de silice formée à la surface de la fibre est possible avec une erreur de moins de 20 % par rapport aux mesures expérimentales. Enfin, cette loi cinétique d'oxydation de la fibre Nicalon 207 est raisonnablement extrapolable à plus basses températures (au moins 450°C, température minimale recherchée dans le cadre de ces travaux). Elle est également utilisable pour les plus hautes températures jusqu'à 1200°C. Cette dernière correspond à la température de début de cristallisation de la silice et les énergies apparentes d'activation commencent à varier de manière notable. Ces énergies d'activation sont de l'ordre de 300 – 400 kJ.mol⁻¹ associées à la diffusion ionique de l'oxygène dans la couche de silice.

Sous air humide

Une loi cinétique linéaire-parabolique d'oxydation/corrosion de la fibre Nicalon 207 a pu être écrite à partir des expressions de k_i et k_p (Equation 6 et 7).

A ces basses températures, la non prise en compte du domaine linéaire dans les premiers temps d'oxydation peut conduire à une sous-estimation des phénomènes pour des temps longs (à titre d'exemple, une sous-estimation de l'ordre de 20 % est relevée à 550°C pour 1000 heures de vieillissement) (Figure III-5).

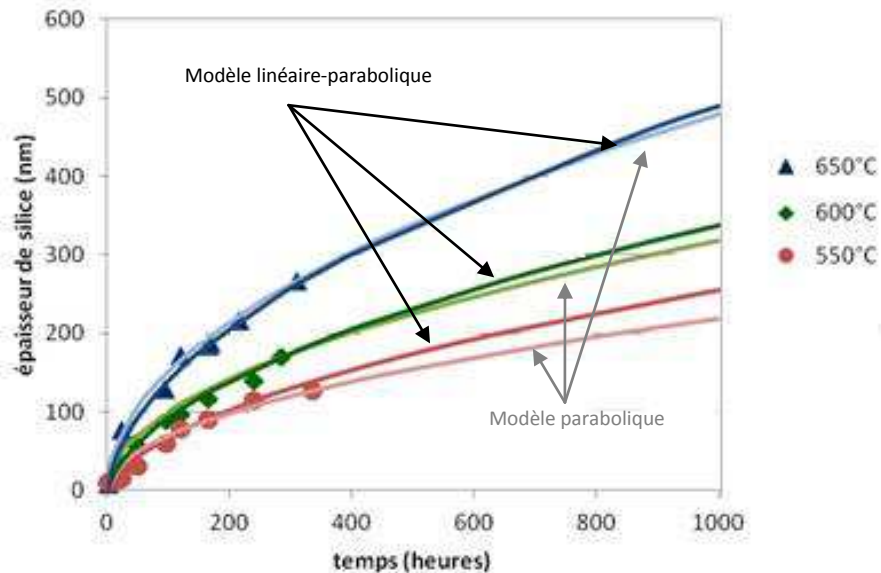


Figure III-5 : Ecart entre les épaisseurs de silice attendues en utilisant la loi cinétique d'oxydation linéaire-parabolique et une loi cinétique d'oxydation parabolique entre 550 et 650°C dans un mélange Air/H₂O 90/10 à pression atmosphérique ($v_{\text{gaz}} = 5 \text{ cm.s}^{-1}$)

La loi cinétique d'oxydation/corrosion proposée permet une estimation des épaisseurs de silice attendues à la surface de la fibre avec moins de 15 % de déviation par rapport aux mesures expérimentales. De plus, elle est raisonnablement extrapolable à plus basses températures ainsi que pour les hautes températures (jusqu'à environ 1000-1100°C). Au-delà, il serait nécessaire de prendre en compte la volatilisation de la silice en présence de H₂O(g), (phénomène directement en compétition avec la formation de la silice à la surface de la fibre).

III.2. La consolidation voie liquide du Cerasep®A40C : la matrice ex-résine

Une des voies de synthèse des CMC consiste à imprégner des préformes fibreuses avec un précurseur polymère liquide de la matrice. Ce précurseur est traité thermiquement (PIP Polymer Impregnation and Pyrolysis) pour être transformé en matrice céramique. Dans le cas du Cerasep®A40C, la résine utilisée est un polysilazane conduisant à une matrice dite ex-résine dont la composition appartient au système Si-C-N-O. Son rôle est d'assurer la consolidation par voie liquide du composite. Lors de l'utilisation du composite, une dégradation prématurée de ce constituant pourrait favoriser l'accès privilégié des espèces oxydantes au sein du matériau et conduire à sa ruine précoce. Il est alors important d'évaluer

la réactivité de cette matrice dite ex-résine vis-à-vis de l'oxydation/corrosion et d'écrire la loi cinétique correspondante sous air sec et humide.

III.2.1. Etudes préliminaires : caractérisations physico-chimiques post-élaboration

En raison de son procédé d'élaboration, la matrice ex-résine est un constituant très inhomogène en composition. Des caractérisations physico-chimiques sont menées avant les vieillissements.

Quantification des éléments chimiques Si, C, N et O

Une quantification des éléments chimiques Si, C, N et O est réalisée par analyse EPMA. Au sein d'un même bloc, en fonction de la zone sélectionnée et analysée, les quantités de Si, C, N et O mesurées peuvent varier de manière significative. De même, d'un bloc à un autre, la répartition de ces éléments chimiques est également différente. Une gamme de valeur des pourcentages atomiques des éléments chimiques Si, C, N et O peut néanmoins être estimée (Tableau III-2). Ces analyses ont permis, de plus, de donner une première tendance sur la composition des blocs en O et N. Il semblerait que la quantité d'oxygène varie à l'opposé de celle de l'azote (augmentation de la quantité de O pour une diminution de N et inversement).

Eléments chimiques	Gamme de valeur % atomique
Si	15 – 35
C	20 - 40
N	5 – 30
O	5 - 30

Tableau III-2 : Gammes de répartition des éléments chimiques Si, C, N et O au sein de la matrice ex-résine déterminées par EPMA

Environnements chimiques au sein de la matrice ex-résine

Après avoir quantifié les différentes espèces chimiques, des analyses XPS sont venues compléter les caractérisations par EPMA. Cette technique de caractérisation permet de déterminer l'environnement chimique dans lequel se trouve chacun des éléments de la matrice ex-résine.

Le spectre Si2p présente 3 composantes, une première à 100,9 eV, la seconde à 102 eV et la dernière à 103,4 eV qui correspondent respectivement à des environnements Si-C₄,

Si-N₄ et Si-O₂. Le spectre C1s présente également 3 composantes à 283,2 eV, 284,3 eV et 286,0 eV correspondant respectivement à des environnements C-Si, C-N et C-C. Enfin, le spectre N1s révèle 2 composantes à 398,8 eV et à 399,0 eV respectivement dues à des liaisons N-Si et N-C (Figure III-6).

Ces caractérisations témoignent de l'arrangement très complexe de la matrice ex-résine. De plus, les environnements chimiques identifiés présentent des différences de comportement en oxydation/corrosion. Au sein d'un même échantillon, il est possible d'observer des mécanismes d'oxydation différents. Les liaisons C-C et C-N beaucoup plus réactives que les liaisons Si-N et Si-C peuvent conduire localement à un comportement actif, et entraîner une perte de masse de l'échantillon dans le temps. A l'inverse, pour les liaisons Si-N et Si-C un comportement passif en oxydation est attendu par la formation de silice passivante. Le comportement en oxydation/corrosion de la matrice ex-résine peut alors être considérée comme la somme de ces mécanismes (actif et passif).

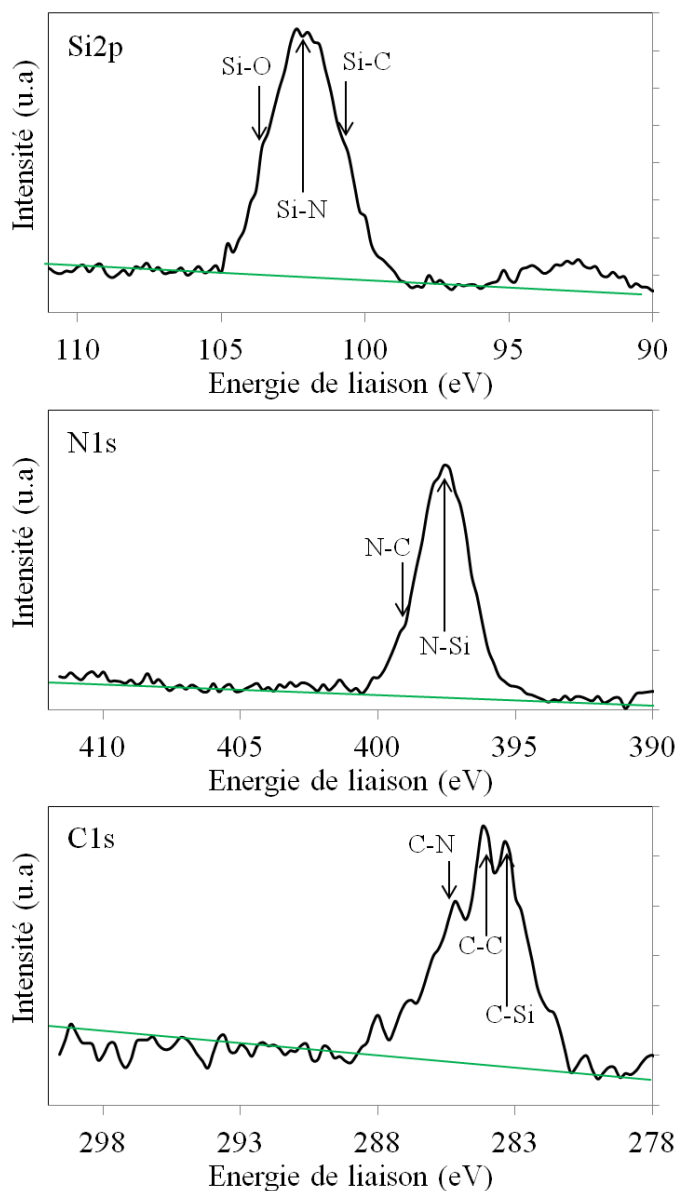


Figure III-6 : Spectres XPS Si2p, C1s et N1s obtenus sur un bloc de matrice ex-résine non oxydé après décapage

III.2.2. Comportement en oxydation/corrosion des blocs de matrice ex-résine

Les blocs de matrice ex-résine fournis par Herakles ont été directement vieillis sous air sec et humide. L'observation des sections polies des blocs oxydés a permis de mesurer les épaisseurs de la couche de silice formée par oxydation/corrosion. Des cartographies EPMA en composition ont été réalisées (Figure III-7).

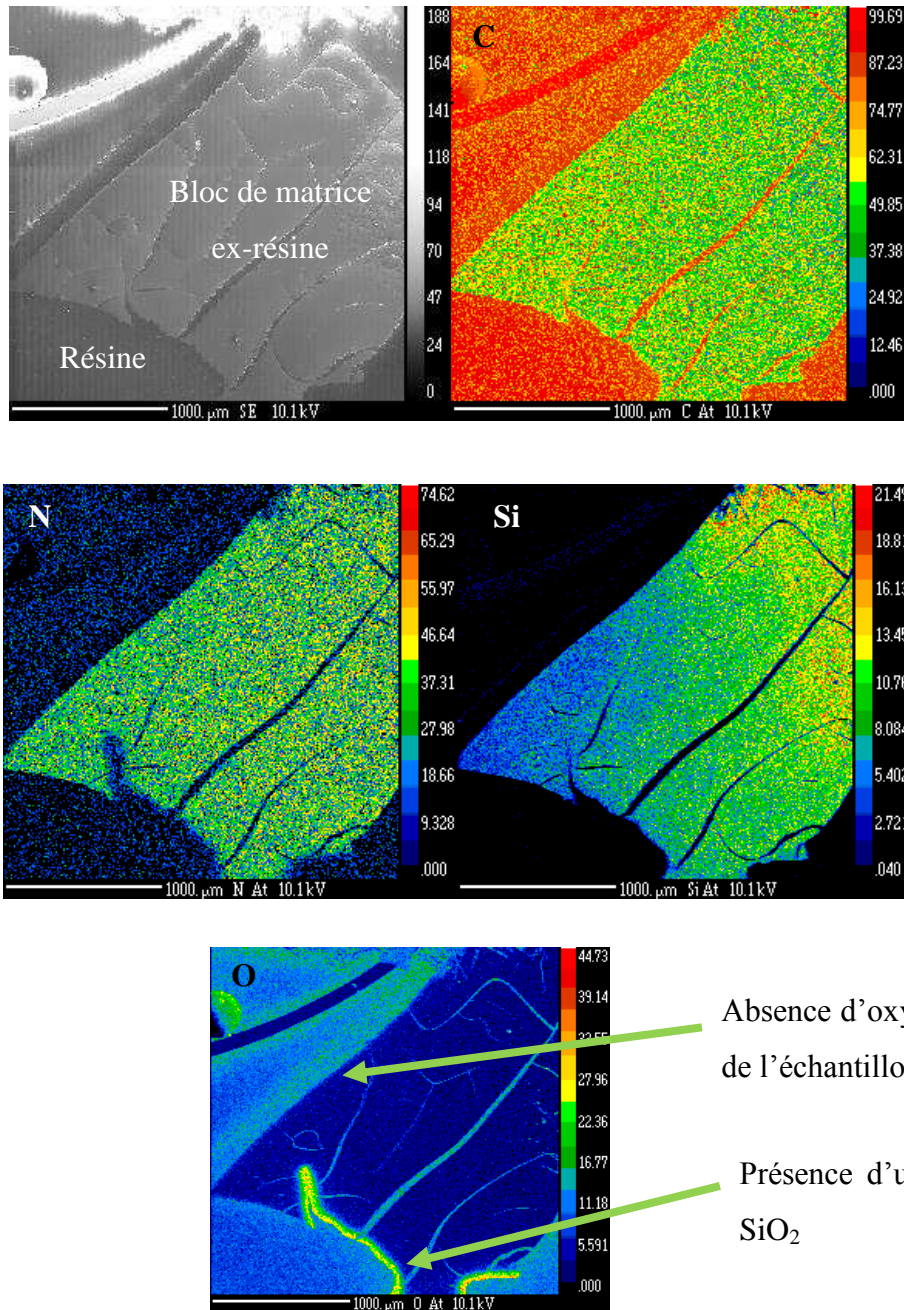


Figure III-7 : Cartographie EPMA des éléments C, N, Si et O au sein d'un bloc de matrice ex-résine oxydée sous air sec à 700°C pendant 120 h à pression atmosphérique ($v_{\text{gaz}} = 5 \text{ cm.s}^{-1}$)

Les sections d'échantillon de matrice ex-résine présentent un aspect fissuré. Au niveau de ces fissures, aucune couche d'oxyde n'a été détectée. Ces fissures ont pu être créées post-vieillessement lors de la préparation des échantillons pour observation (découpe, enrobage polissage...). Pour l'ensemble des échantillons caractérisés, une couche de silice a pu être détectée dès lors que la zone était pauvre en azote. Cette oxydation non homogène pourrait s'expliquer par la différence de réactivité du silicium en fonction de son environnement chimique (liaisons Si-C ou Si-N). Le nitrure de silicium est en effet plus stable vis à vis de

l'oxydation/corrosion que le carbure de silicium [Jacobson1993, López1998]. Il est alors possible que les zones les plus oxydées soient des zones majoritairement Si-C.

En résumé, les caractérisations physico-chimiques des blocs oxydés ont permis de voir que :

- Sur un même échantillon, la dispersion le long de l'épaisseur de la couche d'oxyde mesurée peut être très élevée,
- Cette dispersion varie d'un échantillon à l'autre,
- Pour une même condition de vieillissement donnée (température, temps et milieu gazeux), les blocs ne s'oxydent pas avec les mêmes cinétiques. Les valeurs moyennes des épaisseurs de la couche d'oxyde sont données dans la Figure III-8 en fonction du temps et de la température de vieillissement.

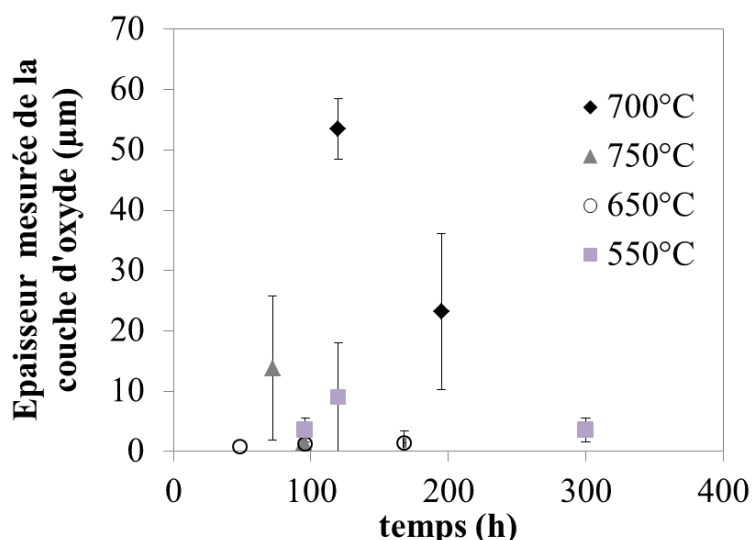


Figure III-8 : Epaisseur mesurée de la couche de silice en fonction du temps et de la température de vieillissement sur les blocs de matrice ex-résine oxydés sous air sec à pression atmosphérique ($v_{\text{gaz}} = 5 \text{ cm.s}^{-1}$)

En accord avec la dispersion des épaisseurs d'oxyde mesurées sur un même bloc, et entre différents blocs, aucune évolution logique de l'épaisseur formée en fonction du temps et de la température de vieillissement n'a pu être mise en évidence sous air sec ou humide. A ce stade, il n'est pas possible d'écrire la loi cinétique d'oxydation de la matrice ex-résine.

Il est néanmoins envisageable de proposer un comportement moyen en oxydation de ce constituant, cependant l'échantillonnage sur bloc est ici insuffisant. Une nouvelle méthode de travail a donc été adoptée.

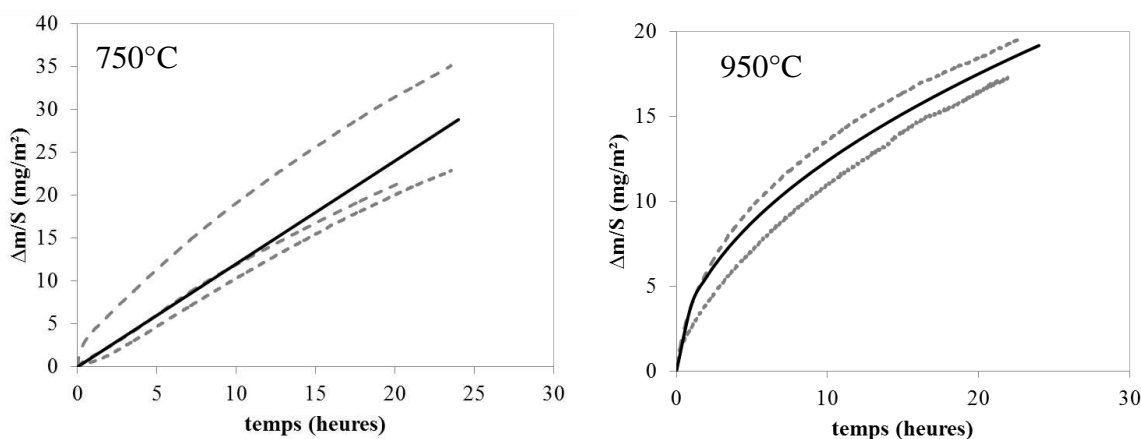
III.2.3. Des blocs à la poudre de matrice ex-résine

Choix et validation de la méthode

L'impossibilité de quantifier les cinétiques d'oxydation/corrosion de la matrice ex-résine à partir des vieillissements des blocs a conduit à mettre en place une nouvelle méthode de suivi d'oxydation. Les blocs de matrice ex-résine sont broyés et vieillis en analyse thermogravimétrique. L'augmentation de l'échantillonnage et des températures de vieillissement permettent un suivi de la variation de masse en fonction du temps. Le protocole opératoire est décrit dans le chapitre II §2.2.2.

Les vieillissements sont réalisés sous air sec à pression atmosphérique entre 700 et 950°C.

Dans un premier temps, une étude préliminaire de répétabilité est réalisée (3 essais pour 2 températures différentes). En travaillant sur la poudre de matrice ex-résine, des écarts entre les courbes thermogravimétriques pour une même condition de vieillissement sont relevés (Figure III-9). Les constantes cinétiques moyennes d'oxydation de la matrice ex-résine seront donc écrites en prenant en compte les incertitudes mesurées.



- - - Courbes thermogravimétriques obtenues pour les mêmes conditions de vieillissement
- Courbes moyennes thermogravimétriques considérées

Figure III-9 : Variation de masse en fonction de la surface de la matrice ex-résine oxydés sous air sec en ATG à 750 et 950°C à pression atmosphérique, comparatif des courbes expérimentales obtenues et des courbes moyennes considérées ($v_{\text{gaz}} = 0,2 \text{ cm.s}^{-1}$)

Cinétique d'oxydation de la matrice ex-résine sous air sec

✓ Résultats de l'analyse thermogravimétrique

L'analyse des courbes thermogravimétriques a permis de mettre en évidence deux régimes d'oxydation distincts de la matrice ex-résine en fonction de la température (Figure III-10). Dans un souci de lisibilité, seules les courbes thermogravimétriques « moyennes » sont données. Les incertitudes sont référencées dans la suite avec les valeurs des constantes cinétiques.

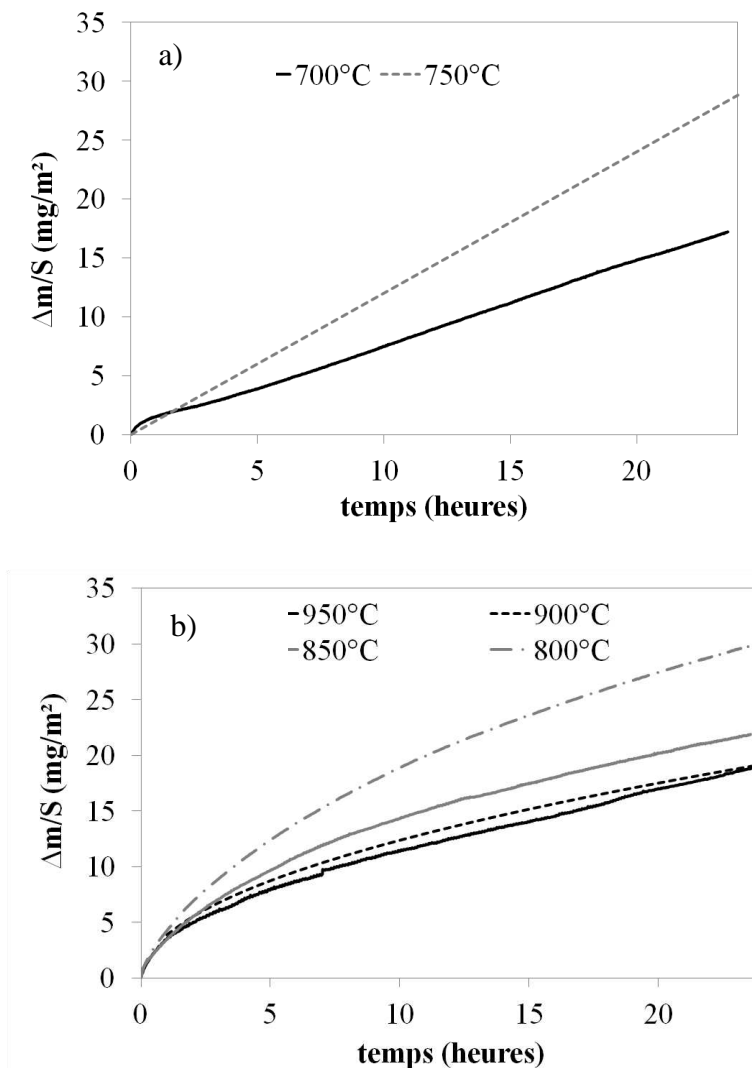


Figure III-10 : Evolution moyenne de $\Delta m/S$ en fonction du temps de vieillissement en ATG de la matrice ex-résine sous air sec à pression atmosphérique entre a) 700 – 750°C ; b) 800 – 950°C ($v_{\text{gaz}} = 0,2 \text{ cm.s}^{-1}$)

Ainsi, en appliquant la même méthodologie que pour les fibres Nicalon 207, en traçant le logarithme népérien de la variation de masse des échantillons en fonction du logarithme népérien du temps, il est possible de déterminer quel mécanisme est limitant pour l'avancement du processus d'oxydation.

Pour les températures strictement inférieures à 800°C, une pente d'environ 1 ($0,9 \pm 0,02$) est constatée pour des temps suffisamment longs, alors que pour les températures supérieures une pente d'environ 0,5 ($0,6 \pm 0,04$) est relevée. Le régime parabolique est donc confirmé pour les hautes températures. Les constantes cinétiques (linéaires et paraboliques) d'oxydation de la matrice ex-résine sont ensuite extraites et indiquées pour chaque température dans les Tableau III-3 et Tableau III-4.

Température (°C)	k_l ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)
700	$7,4 \cdot 10^{-1} \pm 0,2$
750	$1,2 \pm 0,3$

Tableau III-3 : Constantes linéaires moyennes globales d'oxydation k_l à 700 et 750°C sous air sec à pression atmosphérique (vgaz de $0,2 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$)

Température (°C)	800	850	900	950
k_p ($\text{mg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$)	$39,3 \pm 8$	$20,7 \pm 4$	$15,5 \pm 4$	$15,3 \pm 4$

Tableau III-4 : Constantes paraboliques moyennes globales d'oxydation k_p entre 800 et 950°C sous air sec à pression atmosphérique (vgaz de $0,2 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$)

Cette différence de comportement (linéaire ou parabolique) s'explique par une modification du mécanisme réactionnel limitant l'oxydation de la matrice ex-résine (mécanismes interfaciaux ou de diffusion). En fonction de la température, la structure et/ou la morphologie de la couche de silice formée peut induire ces différences. Dans le premier cas, au bout de 24 heures d'oxydation, cette couche n'est pas suffisamment protectrice pour assurer la passivation de l'échantillon et limiter la diffusion de l'oxygène en son sein. Dans le deuxième cas, la couche de silice semble plus protectrice et suffit pour limiter la diffusion de l'oxygène.

Il est de plus possible de remarquer que le processus d'oxydation est thermoactivé entre 700 et 750°C, ce qui n'est pas le cas pour les températures supérieures. La vitesse d'oxydation la moins élevée est observée à 950°C. Au-delà de 800°C, l'augmentation de la température implique une couche d'oxyde plus protectrice conduisant à un ralentissement de la vitesse d'oxydation de la matrice. Pour l'expliquer, il faut tenir compte de la différence de réactivité des liaisons Si-C et Si-N. En augmentant la température, la réactivité des phases Si-N augmentant, conduirait en complément des phases Si-C, à assurer la formation d'une couche d'oxyde plus dense, homogène et davantage protectrice.

✓ Caractérisations physico-chimiques des poudres oxydées

Des grains de matrice ex-résine oxydés sous air sec à 750°C (régime d'oxydation linéaire) et 950°C (régime d'oxydation parabolique) ont été observés au MET.

Quelle que soit la température considérée 750 ou 950°C, tous les grains sont recouverts d'une couche d'oxyde continue à leur surface (Figure III-11).

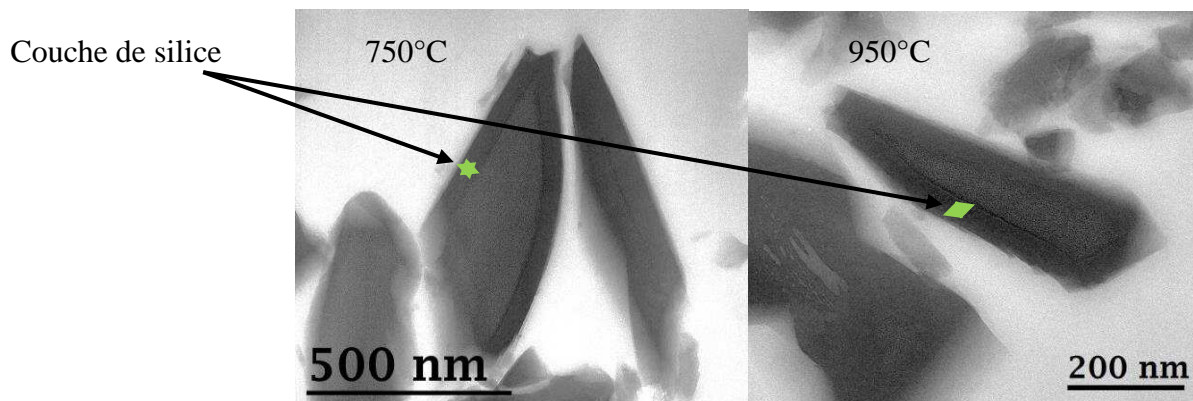


Figure III-11 : Clichés MET de grains de matrice ex-résine oxydés à 750 et 950°C en ATG sous air sec pendant 24 heures à pression atmosphérique ($v_{\text{gaz}} = 0,2 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$)

La mesure d'épaisseur des couches d'oxyde à la surface des grains témoigne une nouvelle fois de l'oxydation inhomogène de différents blocs pour une même condition. A 750°C, les épaisseurs de couches varient entre 50 et 400 nm en fonction du grain considéré. Alors qu'à 950°C, les épaisseurs sont comprises entre 40 et 100 nm.

Des cartographie EDS des grains oxydés à 750 et 950°C ont été réalisées et ont permis de dégager une première tendance. Ainsi, lorsque le grain de matrice ex-résine est riche en azote et pauvre en oxygène, une épaisseur de silice relativement faible est mesurée. A l'opposé, les grains de composition plus riche en oxygène et faible en azote présentent des couches d'oxyde plus épaisses (Tableau III-5). Ces résultats sont en accord avec les conclusions établies pour les cartographies EPMA sur blocs de matrice ex-résine.

Température d'oxydation du grain	C (%at)	N (%at)	O (%at)	Si (%at)	Épaisseur silice (nm)
750	38	7	30	25	400
750	40	20	10	30	50
750	40	20	12	28	60
950	38	17	18	27	100
950	36	19	15	30	66
950	37	19	14	30	86

Tableau III-5 : Comparatif des compositions en Si, C, N, O et épaisseurs de silice mesurées des grains oxydés en ATG à 750 et 950°C pendant 24 heures à pression atmosphérique sous air sec ($v_{\text{gaz}} = 0,2 \text{ cm.s}^{-1}$)

Cinétique d'oxydation de la matrice ex-résine sous air humide

Les expérimentations ATG sous air humide de la matrice ex-résine ont été réalisées suivant la même démarche que les expérimentations sous air sec entre 700 et 950°C dans un mélange gazeux Air/H₂O. La pression partielle d'H₂O varie entre 4 et 10% de la pression totale alors que celle de O₂ est maintenue à 20%.

L'analyse des courbes thermogravimétriques a permis de voir que la présence d'humidité entraîne une modification du régime d'oxydation pour les plus faibles températures. Le tracé du logarithme des variations de masses en fonction du logarithme du temps permet de mesurer une pente de $0,5 \pm 0,07$ quelle que soit la température considérée. Un régime d'oxydation/corrosion parabolique de la matrice ex-résine est alors observé dès 700°C sous air humide (Figure III-12).

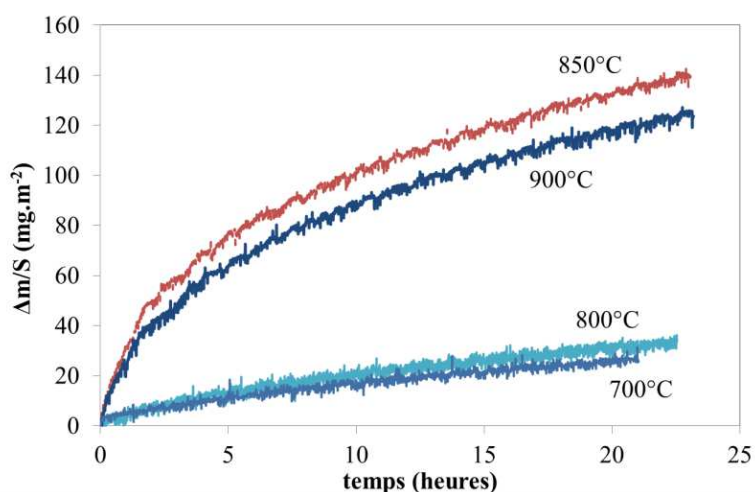


Figure III-12 : Variation de masse globale de la matrice ex-résine en fonction du temps de vieillissement en ATG sous air humide à pression atmosphérique entre 750 et 950°C dans un mélange Air/H₂O 90/10 ($v_{\text{gaz}} = 0,2 \text{ cm.s}^{-1}$)

Ce processus peut s'expliquer par le fait que l'augmentation de la teneur en vapeur d'eau du milieu conduit à augmenter la réactivité du silicium entouré de carbone ou d'azote au sein de la matrice. Une couche d'oxyde plus dense et plus protectrice est formée à la surface de la matrice ex-résine ce qui conduit à limiter la diffusion des espèces oxydantes plus rapidement dans le temps.

Des constantes paraboliques d'oxydation/corrosion globales peuvent être calculées et comparées à celle obtenues sous air sec (Tableau III-6). Ces valeurs sont également rassemblées dans un diagramme de type Arrhenius (Figure III-13). La comparaison des constantes cinétiques montre la difficulté dans l'établissement et l'écriture d'une loi cinétique d'oxydation/corrosion de la matrice ex-résine entre 700 et 950°C.

T (°C)	Mélange gazeux Air/H ₂ O		
	Air sec	96/4	90/10
700	linéaire	8,4 ± 3	31,7 ± 8
800	39,3 ± 8	42 ± 9	53,6 ± 12
850	20,7 ± 4	20,9 ± 12	922,1 ± 150
900	15,6 ± 4	449,2 ± 80	721,1 ± 116
950	15,3 ± 4	741,1 ± 120	x

Tableau III-6 : Constantes paraboliques moyennes globales d'oxydation k_p entre 800 et 950°C sous air sec et humide à pression atmosphérique (vgaz de 0,2 cm.s⁻¹)

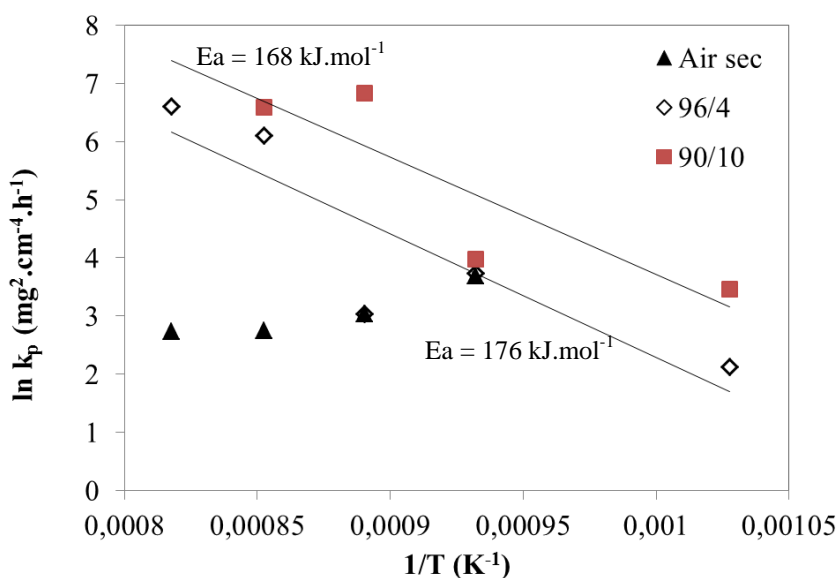


Figure III-13 : Diagramme d'Arrhenius des constantes paraboliques moyennes globales d'oxydation k_p entre 700 et 950°C sous air sec et humide à pression atmosphérique (vgaz de 0,2 cm.s⁻¹)

Néanmoins, en première approximation, un ordre de grandeur de l'énergie d'activation apparente de l'oxydation de la matrice ex-résine sous air humide peut éventuellement être estimé : 160 – 180 kJ.mol⁻¹.

III.2.4. Bilan et discussion

Les premiers essais d'oxydation/corrosion sur bloc ont permis de mettre en évidence l'oxydation inhomogène de ce constituant. Les caractérisations chimiques viennent de plus compléter ces informations, et montrent l'existence de différents environnements autour du silicium modifiant sa réactivité vis-à-vis de l'oxydation/corrosion.

La deuxième partie de l'étude se déroulant sur poudre de matrice ex-résine a permis de proposer un comportement « moyen » en oxydation/corrosion. Plusieurs éléments peuvent être notés :

- Sous air sec, il est possible de distinguer deux régimes d'oxydation de la matrice ex-résine en fonction de la température. Pour les températures strictement inférieures à 800°C, un régime linéaire est observé dans le temps ($t < 24$ heures), alors que pour les températures supérieures, un régime parabolique est observé dès les premiers instants. Cette différence de comportement pourrait s'expliquer par les mécanismes limitant les phénomènes d'oxydation et donc le pouvoir de recouvrement de la couche de silice en elle-même. En régime linéaire, les réactions interfaciales entre les espèces oxydantes et l'espèce oxydée gouverneraient le processus d'oxydation. La couche d'oxyde formée n'est pas suffisamment protectrice pour assurer la passivation du matériau et pour limiter la diffusion des agents oxydants en son sein. A l'opposé, le régime parabolique marque la formation d'une couche suffisamment protectrice.

- Sous air humide, cette différence de comportement en fonction de la température n'a pas été mise en évidence. Pour l'ensemble des températures testées entre 700 et 950°C, un régime d'oxydation/corrosion parabolique est constaté dès les premiers instants. Ainsi, en présence d'humidité, la couche de silice formée serait suffisamment continue et épaisse à la surface du matériau pour limiter la diffusion des espèces oxydantes. Cette hypothèse est, de plus, en accord avec les résultats de la littérature, puisque dans ces conditions de température, H₂O(g) intervient comme une espèce oxydante supplémentaire par rapport à O₂(g), augmentant ainsi la vitesse d'oxydation/corrosion du matériau et donc la formation de silice [Opila1999].

Cependant, les résultats obtenus ne permettent pas de prévoir les épaisseurs d'oxyde à la surface de la matrice ex-résine. De plus, l'observation de la composition moyenne de ce constituant révèle un taux de carbone très élevé, ne permettant pas faire un lien direct entre la composition et les bilans massiques résultants des réactions chimiques d'oxydation/corrosion du matériau. Le processus d'oxydation non constant de la matrice ex-résine avec la température pourrait s'expliquer par la contribution de ces phases carbonées très réactives. Le bilan massique observé correspondrait à un comportement global du matériau par la formation d'une couche de silice (gain de masse) et l'oxydation des phases carbonées (perte de masse). Il n'est alors pas possible de relier l'épaisseur de silice formée à l'épaisseur de matériau consommé. Les caractérisations morphologiques permettent cependant de donner une première tendance. La matrice ex-résine présente une meilleure résistance à l'oxydation dès lors que sa teneur en oxygène est faible et sa teneur en azote est élevée.

Des ATG à plus hautes températures permettraient peut-être de mieux faire apparaître un régime d'oxydation thermoactivé ou conforter un mécanisme global plus complexe.

Les constantes cinétiques linéaires et paraboliques globales d'oxydation/corrosion sous air sec et humide entre 700 et 950°C sont cependant utilisables pour estimer les variations de masses moyennes de la matrice ex-résine dans les conditions testées. Enfin, il pourrait être envisageable de ré-exploiter les courbes thermogravimétriques en introduisant des modèles de germination-croissance. La croissance amènerait la formation d'une couche homogène plus protectrice avec l'augmentation de la température et la présence de H₂O(g) dans le milieu environnant [Pijolat2010].

IV. Stabilité thermochimique

des oxydes cicatrisants

IV. Stabilité thermochimique des oxydes cicatrisants

IV.1.	Modélisation thermodynamique	79
IV.1.1.	Quantification de la volatilisation du B_2O_3	80
IV.1.2.	Expressions théoriques des pressions partielles des espèces gazeuses $H_xB_yO_z(g)$	81
IV.1.3.	Premier cas d'étude : le système ternaire B-O-H.....	82
IV.1.4.	Deuxième cas d'étude : le système quaternaire Si- B-O-H.....	88
IV.1.5.	Conclusion.....	92
IV.2.	Mouillabilité des borosilicates	92
IV.2.1.	Mouillabilité du B_2O_3 seul	93
IV.2.2.	Mouillabilité d'un borosilicate B_2O_3 - SiO_2 89-11 % molaire.....	95
IV.2.3.	Cinétique d'étalement des borosilicates.....	97
IV.2.4.	Conclusion et discussion	99
IV.3.	Les effets de synergie : oxydes protecteurs, fibres et matrice ex-résine..	100
IV.3.1.	Etudes préliminaires théoriques : le système Si-B-C-O.....	100
IV.3.2.	Comportement des fibres Nicalon®207 en présence de B_2O_3	101
IV.3.3.	Comportement de la matrice ex-résine en présence de B_2O_3	116

La cicatrisation matricielle du Cerasep®A40C est fondée sur la formation et la stabilité de deux oxydes condensés protecteurs : B_2O_3 et SiO_2 . Pour juger de l'efficacité de ces oxydes dans le processus de cicatrisation, il est primordial de tenir compte de la température d'utilisation du matériau composite, ainsi que de la sensibilité de ces oxydes vis-à-vis du milieu environnant et notamment de $H_2O(g)$. Ces oxydes présentent la particularité de se volatiliser en présence de vapeur d'eau par la formation d'espèces hydroxydes gazeuses. La consommation de ces verres réduit la quantité d'oxydes participant à la cicatrisation matricielle du CMC. En absence de cicatrisation, une ruine prématurée du matériau est alors possible. Dans la gamme de température fixée dans ces travaux de thèse (450 – 650 °C) , l'oxyde participant essentiellement au processus de cicatrisation est le trioxyde de bore formé dès 460°C [Garitte2007]. Néanmoins, il présente l'inconvénient de se volatiliser dès la température ambiante sous air humide. Dans un premier temps, la volatilisation du B_2O_3 est quantifiée entre 450 et 650°C (le domaine 650 – 1000°C étant largement étudié dans les travaux antérieurs) sous air humide (avec $P_{H_2O}(g)$ allant jusqu'à 10% de la pression totale). Dans un deuxième temps, la mouillabilité des verres cicatrisants est également étudiée puisqu'elle conditionne la capacité de l'oxyde liquide à s'écouler dans les fissures matricielles. Enfin, les phénomènes de dissolution des couches protectrices oxydes pouvant exister par réaction chimique entre les constituants du Cerasep®A40C et un verre borosilicaté sont expliqués.

IV.1. Modélisation thermodynamique

Cette étude des équilibres thermodynamiques vient en complément de celles menées par Martin, Quémard, Wery [Martin2003, Quémard2005, Wery2008]. La méthodologie appliquée est la même que celle utilisée par Wery. Les données thermodynamiques utilisées sont issues de ses travaux ; il avait en effet établi les données de base décrivant le diagramme de phase quasi-binaire SiO_2 - B_2O_3 . L'objectif des calculs réalisés dans cette partie est d'obtenir des données quantitatives sur les vitesses de volatilisation du trioxyde de bore dans les conditions définies dans l'étude. Les calculs thermodynamiques ont été réalisés avec les applications COACH et Gemini2.

COACH est une base de données SGTE regroupant l'ensemble des propriétés thermochimiques des éléments et des composés chimiques : état de référence, chaleur spécifique, enthalpie, entropie, énergie de Gibbs... Il permet de définir le système multiphasé utilisé pour les calculs thermodynamiques.

Le logiciel Gemini2 permet lui de réaliser les calculs thermodynamiques à partir du fichier de référence établi sous COACH. Gemini considère alors l'état d'équilibre du système donné par la minimisation des potentiels thermodynamiques dans des conditions isobares ou isochores. Avant la phase de calcul, il convient de définir les paramètres d'étude tels que le nombre de moles initiales des espèces condensées et gazeuses, la température et la pression totale.

IV.1.1. Quantification de la volatilisation du B₂O₃

Les vitesses de volatilisation du B₂O₃ dépendent de la température, du mélange Air/H₂O dans le milieu gazeux et de la pression totale de l'environnement. Dans les travaux antérieurs, la prédominance des espèces gazeuses H₃B₃O₆(g) et H₃BO₃(g) a été montrée pour des températures comprises entre 600 et 1000°C à pression atmosphérique. Au-dessus de 1100°C, HBO₂(g) devient l'espèce dominante dans la phase gazeuse. Un rendement théorique de la volatilisation B₂O₃ a pu être déterminé à partir de sa fraction molaire à l'équilibre thermodynamique. Ainsi, 3 domaines distincts d'évolution de ce rendement de volatilisation théorique en fonction de la température ont été établis. A pression atmosphérique, il diminue entre 600 et 900°C, pour augmenter pour les températures supérieures. Pour les températures inférieures à 600°C, ce rendement ré-augmente de nouveau. L'influence de la pression totale a également été étudiée. Ainsi, pour des températures comprises entre 600 et 950°C, l'augmentation de la pression totale entraîne une augmentation de la volatilisation du trioxyde de bore.

Dans le présent travail, il a été décidé de considérer une pression partielle de B₂O₃ équivalente volatilisée ($P_{B_2O_3eq}$) à l'équilibre thermodynamique à la différence du rendement de volatilisation théorique des précédents travaux. Les pressions partielles des espèces H_xB_yO_z(g) formées à l'équilibre thermodynamique sont calculées. A partir de ces dernières, il est possible d'exprimer une pression partielle en B₂O₃ équivalente générée à l'équilibre thermodynamique. En considérant les espèces H_xB_yO_z gazeuses formées, l'expression analytique de la pression partielle en B₂O₃ équivalente est donnée par l'équation 1 :

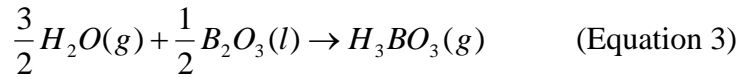
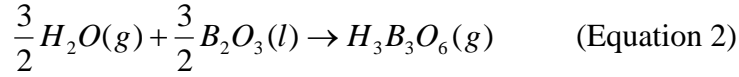
$$P_{B_2O_3eq} = \frac{3}{2} \cdot P_{H_3B_3O_6} + \frac{1}{2} \cdot P_{H_3BO_3} + \frac{1}{2} \cdot P_{HBO_2} \quad (\text{Equation 1})$$

Avec $P_{H_xB_yO_z}$ la pression partielle de l'espèces H_xB_yO_z(g) à l'équilibre thermodynamique en Pa.

IV.1.2. Expressions théoriques des pressions partielles des espèces gazeuses

$H_xB_yO_z(g)$

Les réactions chimiques de formation des espèces gazeuses $H_xB_yO_z(g)$ sont rappelées (Equations 2, 3, 4).



Pour toute réaction chimique, la variation d'enthalpie libre associée est directement reliée à la constante chimique de réaction (Equation 5).

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K \quad (\text{Equation 5})$$

Avec K la constante chimique de la réaction considérée,

T la température,

R la constante des gaz parfaits,

ΔG la variation d'enthalpie libre associée à la réaction.

Or, la variation d'enthalpie libre associée à la réaction s'exprime également en fonction de la variation d'enthalpie et d'entropie,

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (\text{Equation 6})$$

ΔH la variation d'enthalpie,

ΔS la variation d'entropie associée à la réaction.

Les réactions données aux équations 2, 3 et 4 considérées indépendamment, permettent l'écriture des constantes chimiques respectivement associées K_1 , K_2 et K_3 .

$$K_1 = \frac{P_{H_3B_3O_6}}{P_{H_2O}^{3/2} \cdot a_{B_2O_3}^{3/2}} \quad (\text{Equation 7})$$

$$K_2 = \frac{P_{H_3BO_3}}{P_{H_2O}^{3/2} \cdot a_{B_2O_3}^{1/2}} \quad (\text{Equation 8})$$

$$K_3 = \frac{P_{HBO_2}}{P_{H_2O}^{1/2} \cdot a_{B_2O_3}^{1/2}} \quad (\text{Equation 9})$$

Avec a_x l'activité chimique de l'espèce x et P_x la pression partielle de l'espèce x.

En considérant que

$$a_{B_2O_3} = 1 \quad (\text{Equation 10})$$

Des équations précédentes, il est possible de déduire que

$$\ln P_{H_3B_3O_6} = \frac{\Delta S}{R} + \frac{3}{2} \cdot \ln P_{H_2O(g)} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{Equation 11})$$

$$\ln P_{H_3BO_3} = \frac{\Delta S}{R} + \frac{3}{2} \cdot \ln P_{H_2O(g)} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{Equation 12})$$

$$\ln P_{HBO_2} = \frac{\Delta S}{R} + \frac{1}{2} \cdot \ln P_{H_2O(g)} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{Equation 13})$$

IV.1.3. Premier cas d'étude : le système ternaire B-O-H

L'équilibre dans le système ternaire B-O-H peut permettre d'identifier les conditions de volatilisation les plus sévères du B₂O₃ seul. L'équilibre considéré est un mélange de molécules gazeuses représentatif du milieu gazeux oxydant et de la phase B₂O₃ condensée. Un système Ar-B-O-H permet de constituer un milieu équivalent au mélange gazeux environnant mis au contact avec les phases condensées considérées. Pour rester cohérent avec les précédentes études, l'azote a été remplacé par de l'argon. L'introduction d'un gaz non réactif tel que l'argon n'a pas d'influence sur les résultats finaux.

Les pressions partielles des espèces gazeuses majoritaires H_xByO_z(g) présentes dans la phase gazeuse au-dessus de B₂O₃ (initialement 1 mole) ont été déterminées à l'équilibre thermodynamique pour des températures comprises entre 450 à 650°C. L'environnement gazeux est constitué d'un mélange Ar, O₂ et H₂O avec un taux d'oxygène constant de 20% et d'un taux d'humidité allant de 2 à 10%. Les quantités de H₂O(g) considérées sont celles obtenues à l'équilibre thermodynamique. En effet, les quantités de H₂O(g) à l'équilibre thermodynamique sont légèrement inférieures que celles entrées puisqu'une partie est consommée pour former les espèces H_xB_yO_z.

Les espèces gazeuses H_xByO_z(g) formées à pression atmosphérique

Les calculs thermodynamiques permettent d'identifier les espèces gazeuses formées et de les quantifier par la détermination de leurs pressions partielles d'équilibre en fonction des conditions environnementales équivalentes.

Comme il a été montré dans les travaux précédents, les espèces majoritaires formées lors de la volatilisation du B₂O₃ ont une stœchiométrie de type H_xByO_z avec H₃B₃O₆, H₃BO₃

et HBO_2 . Leur domaine de prédominance est fonction de la température avec $\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_6$ et H_3BO_3 majoritaires sur le domaine de température étudié (450 – 650°C).

L'établissement des pressions partielles des espèces $\text{H}_x\text{B}_y\text{O}_z(\text{g})$ formées permettent alors la quantification de la volatilisation de B_2O_3 par le calcul de $P_{\text{B}_2\text{O}_3\text{eq}}$. Elle est représentée en fonction de la température et de $P_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}$ à pression atmosphérique (Figure IV-1).

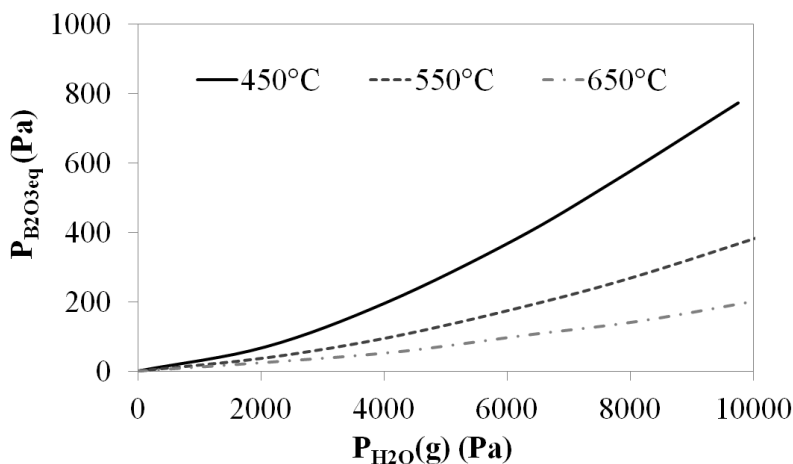


Figure IV-1 : Evolution de la $P_{\text{B}_2\text{O}_3\text{eq}}$ en fonction de la température et de la $P_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}$ à l'équilibre thermodynamique à pression atmosphérique

Pour une température donnée, l'augmentation de $P_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}$ conduit à une volatilisation plus élevée du trioxyde de bore. En revanche, l'augmentation de la température pour un mélange Air/ H_2O fixé conduit à un abaissement de la volatilisation du B_2O_3 . Cette tendance s'explique aisément par l'analyse des différentes $P_{\text{H}_x\text{B}_y\text{O}_z}$ dans un mélange Air/ H_2O donné. En effet, entre 450 et 600°C, il est possible de voir que l'espèce $\text{H}_6\text{B}_3\text{O}_6$ est largement majoritaire devant les deux autres. Elle constitue l'espèce gazeuse la plus consommatrice en oxyde de bore lors de sa formation. Sur le domaine de température fixé ici, plus $P_{\text{H}_6\text{B}_3\text{O}_6(\text{g})}$ est élevée et plus $P_{\text{B}_2\text{O}_3\text{eq}}$ est grand (Figure IV-2).

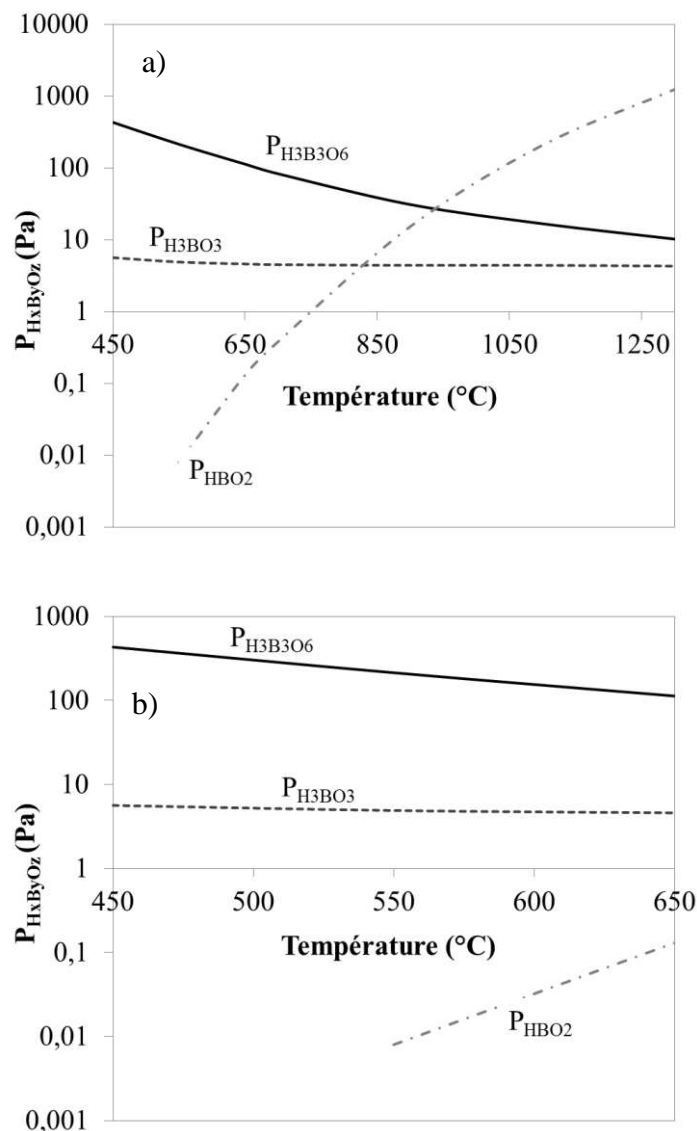


Figure IV-2 : Evolution des $P_{H_xB_yO_z}(g)$ à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température à pression atmosphérique avec $P_{H_2O}(g)$ de 10 kPa ($\pm 5\%$) : a) entre 450 et 1300°C ; b) zoom entre 450 et 650°C

Evolution de $P_{H_xB_yO_z}$ en fonction de la pression totale

Afin de déterminer l'influence de la pression totale sur la vitesse de volatilisation du B_2O_3 , dans les calculs d'équilibre thermodynamique les pressions partielles en $O_2(g)$ et $H_2O(g)$ sont maintenues constantes respectivement à 20 ($\pm 2\%$) et 10 ($\pm 5\%$) kPa. La pression totale varie entre 50 et 200 kPa.

Les valeurs des $P_{H_xB_yO_z}(g)$ obtenues et donc de la $P_{B_2O_3eq}$ ont permis de mettre en évidence que la volatilisation du trioxyde de bore est directement dépendante de la teneur en humidité du milieu et de la température. Ainsi, entre 50 et 200 kPa, dès lors que $P_{H_2O}(g)$ est

maintenue constante, les $P_{H_xB_yO_z(g)}$ restent constantes quelle que soit la pression totale (Figure IV-3).

La pression totale apparaît ainsi avoir une faible influence sur la volatilisation du B_2O_3 pour les pressions totales inférieures à 200 kPa.

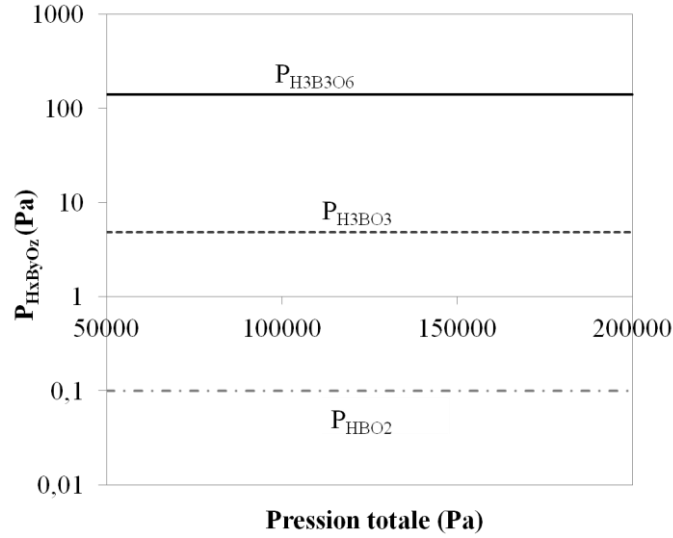


Figure IV-3 : Evolution des $P_{H_xB_yO_z(g)}$ à l'équilibre thermodynamique en fonction de la pression totale à 650°C avec $P_{H_2O(g)}$ de 10 kPa ($\pm 5\%$)

Expression des $P_{H_xB_yO_z}$ à l'équilibre thermodynamique

Enfin, l'ensemble des données recueillies lors des calculs dans les différentes conditions environnementales ont permis de déterminer l'expression analytiques des $P_{H_xB_yO_z(g)}$ à l'équilibre thermodynamique (équations établies dans le § IV.1.1). Par une exploitation de type Arrhenius, il est possible d'extraire les termes nécessaires à l'écriture des $P_{H_xB_yO_z(g)}$ à l'équilibre thermodynamique pour du B_2O_3 seul (Equation 14, 15 et 16):

$$\ln P_{H_3B_3O_6} = \frac{-109}{R} + \frac{3}{2} \cdot \ln P_{H_2O(g)} + \frac{37910}{RT} \quad \text{(Equation 14)}$$

$$\ln P_{H_3BO_3} = \frac{-103}{R} + \frac{3}{2} \cdot \ln P_{H_2O(g)} + \frac{5530}{RT} \quad \text{(Equation 15)}$$

$$\ln P_{HBO_2} = \frac{139}{R} + \frac{1}{2} \cdot \ln P_{H_2O(g)} - \frac{176350}{RT} \quad \text{(Equation 16)}$$

Expression analytique de la constante linéaire de volatilisation théorique du B_2O_3

Le processus de volatilisation du B_2O_3 peut se décomposer en plusieurs étapes (Figure IV-4):

- (1) Diffusion de $H_2O(g)$ dans la couche de diffusion dans le milieu gazeux au-dessus de l'oxyde;
- (2) $H_2O(g)$ réagit avec B_2O_3 conduisant à la formation des espèces gazeuses $H_xB_yO_z(g)$;
- (3) Les espèces $H_xB_yO_z(g)$ diffusent dans la couche de diffusion dans le milieu gazeux;
- (4) Ces dernières sont évacuées par la force de convection.

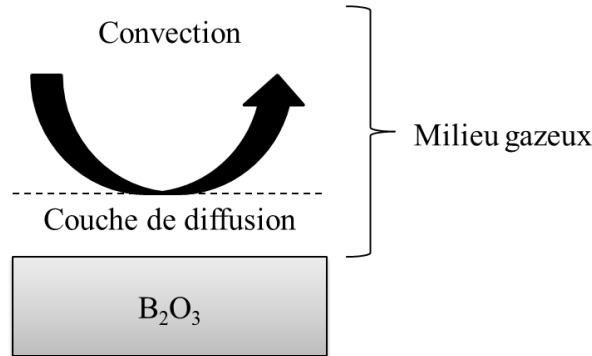


Figure IV-4 : Représentation schématique du système oxyde-milieu gazeux

En considérant l'ensemble de ces mécanismes, la volatilisation du B_2O_3 peut être limitée dans les cas extrêmes soit par la diffusion des espèces gazeuses au travers de la couche de diffusion ou soit par les flux de convection en surface du substrat évacuant les espèces gazeuses formées au-dessus de l'oxyde. Enfin, un régime mixte implique une égalité des flux de diffusion proche de la surface et de convection plus loin dans le milieu gazeux (Figure IV-4). En considérant alors ces différents cas, il est possible d'exprimer les flux gazeux correspondants et d'en déduire les valeurs de vitesses de volatilisation.

✓ La diffusion des espèces gazeuses est limitante [Jacobson1999]

Dans le cas où la diffusion des espèces gazeuses au travers de la couche de diffusion est limitante, le flux de diffusion J_D (en $m.s^{-1}$) s'exprime selon l'équation 17 [Jacobson1999]:

$$J_D = 0.664 . Re^{0.5} . Sc^{0.33} . C_{H_xB_yO_z} \cdot \frac{D}{L} \quad (\text{Equation 17})$$

$$Re = \frac{\rho v L}{\eta} \quad (\text{Equation 18})$$

$$Sc = \frac{\eta}{\rho D} \quad (\text{Equation 20})$$

Avec Re le nombre de Reynolds sans dimension,
 Sc le nombre de Schimdt sans dimension,

IV. Stabilité thermochimique des oxydes cicatrisants

ρ la densité de l'oxygène en kg.m^{-3} ,

$C_{\text{H}_x\text{B}_y\text{O}_z}$ concentration de l'espèce gazeuse $\text{H}_x\text{B}_y\text{O}_z(\text{g})$ à l'interface solide/gaz mol.m^{-3} ,

v la vitesse des gaz en m.s^{-1} ,

η la viscosité Pa.s,

D le coefficient de diffusion de l'espèce $\text{H}_x\text{B}_y\text{O}_z(\text{g})$ en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$.

✓ Le processus de convection est l'étape limitante [Martin2003, Quémard2005]

Lorsque le processus de convection est l'étape limitante de la volatilisation, le flux de volatilisation de B_2O_3 J_C (en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) est donné par :

$$J_C = v \cdot \sum_{\text{H}_x\text{B}_y\text{O}_z} x_{\text{H}_x\text{B}_y\text{O}_z} \cdot C_{\text{H}_x\text{B}_y\text{O}_z} \quad (\text{Equation 21})$$

Avec v la vitesse des gaz en m.s^{-1} ,

$x_{\text{H}_x\text{B}_y\text{O}_z}$ le coefficient stoechiométrique dépendant de l'espèce gazeuse $\text{H}_x\text{B}_y\text{O}_z(\text{g})$ considérée

($X_{\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_6}=1,5$ et $X_{\text{H}_3\text{BO}_3}= X_{\text{HBO}_2} = 0,5$),

$C_{\text{H}_x\text{B}_y\text{O}_z}$ la concentration de l'espèce $\text{H}_x\text{B}_y\text{O}_z(\text{g})$ en mol.m^{-3} .

✓ Le flux de diffusion et le flux dû à la convection sont équivalents : régime « mixte » [Malassis2009]

Au dessus de l'échantillon, l'égalité des flux permet soit de calculer la concentration des espèces $\text{H}_x\text{B}_y\text{O}_z(\text{g})$ entraînées par convection, soit le gradient de concentration de ces espèces dans la couche de diffusion.

Il est important de constater que quel que soit le processus limitant, diffusionnel ou convectionnel, le flux global s'exprime toujours proportionnellement à la concentration des espèces gazeuses $\text{H}_x\text{B}_y\text{O}_z$. Ainsi, lors de la détermination de la constante linéaire de volatilisation du B_2O_3 il est primordial de connaître ce paramètre. Dans les ATG, si le processus le plus limitant est la convection, le flux de volatilisation du trioxyde de bore correspondant est donc donné par l'équation 21. Ainsi, la constante linéaire de volatilisation théorique du B_2O_3 k_l (en $\text{g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$) est donnée par l'équation 22.

$$k_l = M_{\text{B}_2\text{O}_3} \cdot v \cdot \frac{1}{RT} \cdot (1,5 \cdot P_{\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_6} + 0,5 \cdot P_{\text{H}_3\text{BO}_3} + 0,5 \cdot P_{\text{HBO}_2}) \quad (\text{Equation 22})$$

Avec v la vitesse des gaz en cm.s^{-1} ,

$M_{\text{B}_2\text{O}_3}$ la masse molaire de $\text{B}_2\text{O}_3(\text{l})$ en g.mol^{-1} ,

R la constante des gaz parfaits,

T la température en K,

Et $P_{\text{H}_x\text{B}_y\text{O}_z}$ la pression partielle à l'équilibre thermodynamique en Pa.

Les constantes linéaires de volatilisation k_1 ont été calculées pour une vitesse de gaz de 0,2 cm.s⁻¹ en zone froide (pour rester cohérent avec les précédentes études expérimentales dans l'ATG et théoriques). Les valeurs obtenues viennent notamment compléter le domaine de température 450 – 650°C (Figure IV-5).

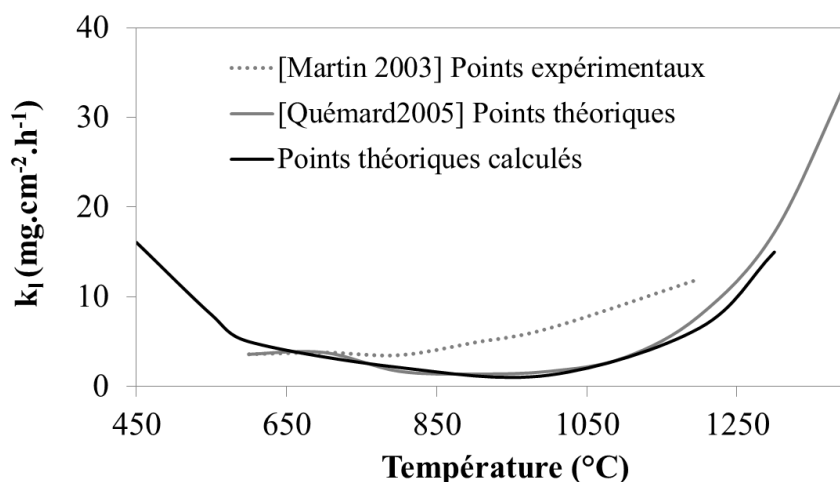


Figure IV-5 : Evolution de la constantes linéaire de volatilisation k_1 du trioxyde de bore théorique à pression atmosphérique pour $P_{H_2O(g)} = 10$ kPa ($\pm 5\%$) pour $v_{gaz} = 0,2$ cm.s⁻¹

Les nouvelles valeurs de k_1 sont proches de celles extraites par Quémard dans le cadre de sa thèse et suivent les tendances qu'il avait mises en évidence. Entre 600 et 700°C, les valeurs calculées et expérimentales [Martin2003] sont proches. Pour les températures supérieures, les constantes de volatilisation calculées sont beaucoup plus faibles que celles relevées expérimentalement (environ 4 fois plus faibles à 1000°C). Quémard explique ces différences par la possibilité d'un effet « cheminée » au-dessus de l'échantillon le long des parois du creuset pouvant accroître les transferts de masse et donc augmenter la volatilisation du B₂O₃. Enfin, autour de 900°C, les réactions chimiques entre B₂O₃(g) et H₂O(g) pour former des espèces H_xB_yO_z(g) peuvent conduire à une augmentation des phénomènes de volatilisation de l'oxyde.

IV.1.4. Deuxième cas d'étude : le système quaternaire Si- B-O-H

Comme pour le système B-O-H, les pressions partielles des espèces gazeuses majoritaires H_xB_yO_z(g) présentes dans la phase gazeuse au-dessus d'un borosilicate ont été déterminées à l'équilibre thermodynamique pour des températures comprises entre 450 à 650°C. L'environnement gazeux considéré dans le calcul thermodynamique, représentatif du

milieu oxydant, est constitué d'un mélange Argon, O₂ et H₂O avec un taux d'oxygène constant de 20% et d'un taux d'humidité allant de 2 à 10%.

A une température fixée, la volatilisation du B₂O₃ dépend du taux de silice dissoute en son sein. Pour un taux de silice au-dessus de sa limite de solubilité dans l'oxyde de bore (liquidus, donné par le diagramme binaire SiO₂-B₂O₃ (Figure IV-6)), la phase liquide ne peut plus évoluer en composition. La constante de volatilisation k_1 ne peut donc plus varier également.

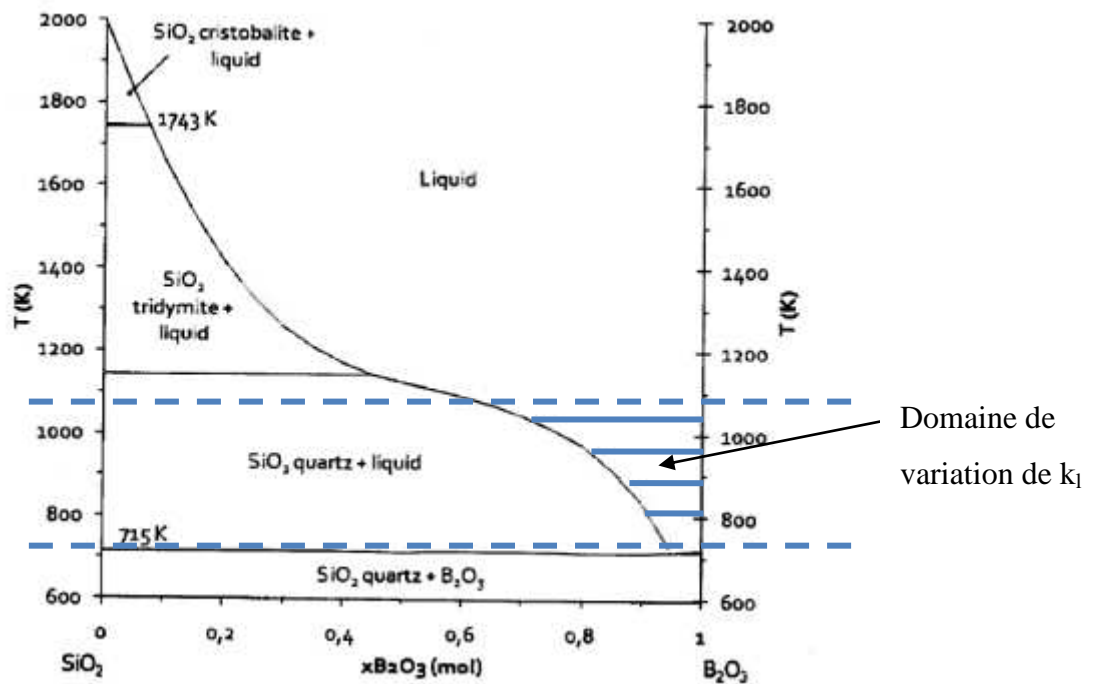


Figure IV-6 : Diagramme de phase SiO₂-B₂O₃ [Rockett1965]

Influence de la température et de la P_{H₂O}(g)

L'évolution de la P_{B₂O₃eq} est dans un premier temps étudiée pour un borosilicate d'une composition donnée à pression atmosphérique. Pour rester dans le domaine d'existence d'une phase liquide homogène aux faibles températures telle que 450°C, le mélange choisi est fixé à 96% molaire de B₂O₃ et 4% molaire de SiO₂ (Figure IV-7). Les valeurs de P_{B₂O₃eq} en fonction de P_{H₂O} pour les 3 températures 450, 550 et 650°C sont reportées sur le graphe de la Figure IV-7. Pour quantifier l'apport de la silice dissoute sur l'augmentation de la stabilité thermochimique de B₂O₃, les valeurs de P_{B₂O₃eq} pour B₂O₃ sont aussi tracées en pointillés pour l'ensemble des conditions considérées.

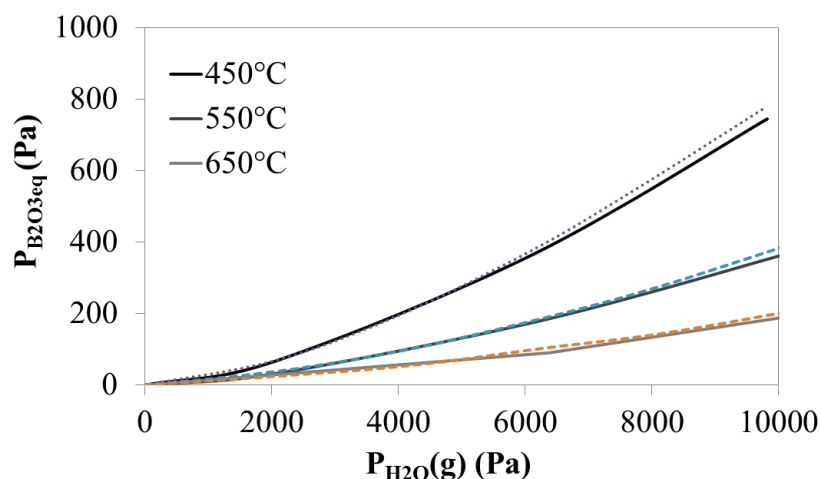


Figure IV-7 : Evolution de $P_{B_2O_3eq}$ en fonction de la $P_{H_2O(g)}$ à l'équilibre thermodynamique pour B_2O_3 seul (en trait plein) et un borosilicate composé de 96% de B_2O_3 et 4% de SiO_2 molaire (en trait pointillé) à pression atmosphérique entre 450 et 650°C

Les équilibres thermodynamiques dans un système Si-B-O-H suivent les mêmes tendances que ceux dans un système B-O-H. Ainsi, plus $P_{H_2O(g)}$ est grande, et plus la volatilisation du B_2O_3 est élevée pour une température donnée. A l'inverse, dès lors que la $P_{H_2O(g)}$ est fixée, une diminution de la température conduit à une augmentation de la $P_{B_2O_3eq}$. La présence de silice ne suffit pas pour limiter les effets de la température et de la teneur en humidité du milieu sur la stabilité thermochimique de l'oxyde.

Influence de la quantité de SiO_2 dissoute dans le borosilicate

Pour mettre en évidence l'influence de la quantité de silice dissoute sur la stabilité thermochimique du trioxyde de bore, plusieurs borosilicates sont considérés. Les quantités molaires de SiO_2 et de B_2O_3 introduites dans les calculs varient avec n_{SiO_2} compris entre 0 et 0,2 complété avec $n_{B_2O_3}$ pour avoir 1 mole au total.

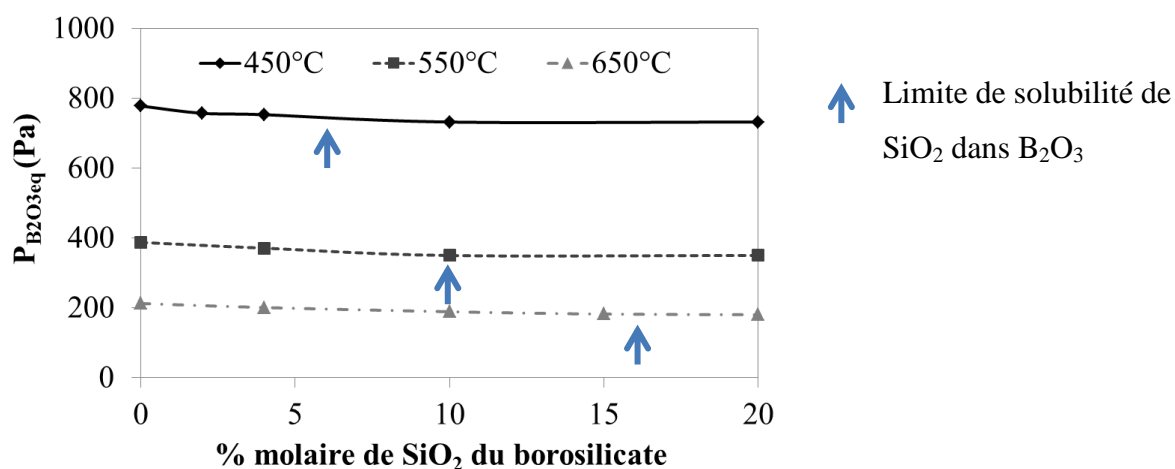
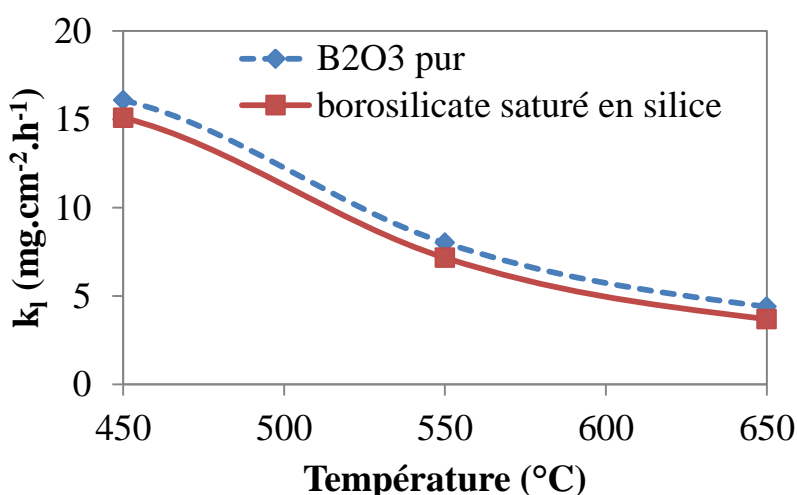


Figure IV-8 : Evolution de $P_{B_2O_3eq}$ en fonction de la teneur molaire en silice de 450 à 650°C à pression atmosphérique avec une $P_{H_2O(g)}$ de 10 kPa

IV. Stabilité thermochimique des oxydes cicatrisants

L'évolution des valeurs de $P_{B_2O_3eq}$ révèle que la volatilisation du B_2O_3 est plus faible en présence de SiO_2 dissout. Wang explique ce fait par la formation de liaison Si-O-B au sein des borosilicates augmentant la stabilité du verre et conduisant à une volatilisation plus faible de l'oxyde de bore [Wang1998, Martens2000]. Dans un mélange B_2O_3 - SiO_2 , quand la phase liquide est saturée en silice ($\%SiO_2 > \text{limite de solubilité}$), $P_{B_2O_3eq}$ devient constante.

Entre 450 et 650°C, la quantité de silice pouvant être dissoute dans un verre de B_2O_3 est très faible. Elle est respectivement comprise entre 6 et 16 % molaire. Ces faibles quantités ne permettent pas d'abaisser significativement la volatilisation du trioxyde de bore dans cette gamme de température : les valeurs de vitesse de volatilisation devraient suivre les mêmes tendances. A titre d'exemple, en considérant un borosilicate saturé en silice à la température choisie, les constantes de volatilisation k_1 (dans un système limité par la convection avec $v_{gaz} = 0,2 \text{ cm.s}^{-1}$ en zone froide) sont calculées et comparées à celles obtenues pour du B_2O_3 seul (Figure IV-9).



	k_1 B ₂ O ₃ seul (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	k_1 B ₂ O ₃ -SiO ₂ (composition du liquidus à T considérée) (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	Abaissement de k_1 (%)
450	15,9	15,1	5
550	7,9	7,0	11
650	4,5	3,6	20

Figure IV-9: Comparatif des constantes de volatilisation théoriques du B_2O_3 entre 450 et 650°C pour un verre de B_2O_3 pur et pour un borosilicate saturé en silice à la température correspondante à pression atmosphérique avec une $P_{H_2O(g)}$ de 10 kPa

Avec l'augmentation de la limite de dissolution de la silice en fonction de la température dans le borosilicate, l'abaissement possible de la volatilisation du B_2O_3 est plus grand. Dans le domaine de température considéré, l'abattement le plus important (environ 20 %) est relevé à 650°C.

IV.1.5. Conclusion

L'ensemble des résultats de cette étude thermodynamique a permis de compléter les travaux antérieurs et de donner notamment une quantification de la volatilisation du B_2O_3 pour les faibles températures ($\leq 650^\circ C$). Les expressions théoriques des $P_{H_xB_yO_z(g)}$ ont été établies et servent à calculer une $P_{B_2O_3eq}$ volatilisée en fonction de la température et de $P_{H_2O(g)}$ pour une pression totale comprise entre 0,5 et 2 atm. Quel que soit le processus limitant, les vitesses de volatilisation suivent les mêmes évolutions que $P_{B_2O_3eq}$ étant proportionnelles à cette dernière.

Enfin, l'analyse des équilibres thermodynamiques du système Si-B-O-H a permis de mettre en évidence l'abaissement de la volatilisation du B_2O_3 en présence du taux de silice dissoute en son sein. Néanmoins, entre 450 et 650°C, la diminution de la volatilisation du trioxyde de bore n'est pas significativement modifiée par le faible taux de silice pouvant être dissoute dans le borosilicate.

IV.2. Mouillabilité des borosilicates

La vitesse de formation du B_2O_3 et sa stabilité thermochimique restent des éléments importants dans le processus de cicatrisation du Cerasep®A40C. Pour que le processus de cicatrisation soit efficace, le verre liquide formé doit être capable de s'écouler et de combler les fissures matricielles du composite. Wery avait établi la mouillabilité de différents borosilicates à 500, 700, 900, 1000 et 1100°C [Wery2008]. L'objectif est ici de compléter les informations disponibles en s'intéressant plus spécifiquement au domaine de température 450 – 650°C. Les deux nouvelles températures considérées sont 550 et 625°C. Les expérimentations ont été menées sous air sec afin d'éviter la volatilisation du B_2O_3 .

La méthodologie appliquée est donnée dans le chapitre II (§II.2.3). Les substrats choisis sont représentatifs des constituants du Cerasep®A40C : des dépôts plans de SiC, de Si-B-C, de B-C et des plaquettes de silice. Le mouillage des borosilicates est aussi mesuré sur des sections du Cerasep®A40C pour déterminer les facteurs contrôlant l'écoulement du verre sur le matériau global.

Ces sections d'éprouvette ont été sélectionnées de sorte à éviter les coupes les plus poreuses afin de s'abstenir de l'infiltration possible du verre. Deux compositions de verres sont considérées :

- Un verre de B_2O_3 pur,
- Un borosilicate de 89% molaire de B_2O_3 et 11% molaire de SiO_2 .

IV.2.1. Mouillabilité du B_2O_3 seul

Les mesures des angles de contact sur les différents substrats dans le temps permettent d'étudier leur évolution en fonction de la température et du temps (Figure IV-10).

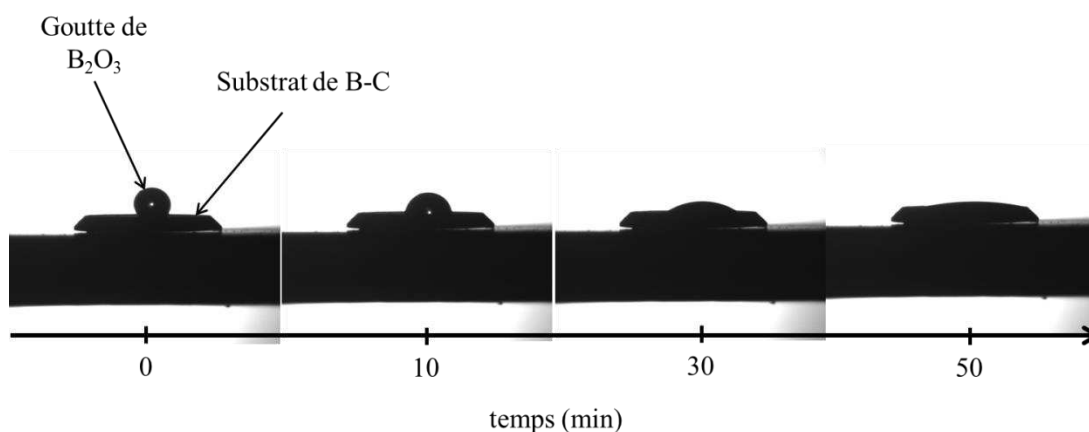


Figure IV-10 : Etalement de la goutte de B_2O_3 sur un substrat plan de B-C dans le temps à $550^\circ C$ sous air sec à pression atmosphérique

Les angles de contact obtenus à 550 et $625^\circ C$ sont représentés sur un graphique rassemblant également les résultats des Wery à 500, 700, 900 et $1000^\circ C$ (Figure IV-11).

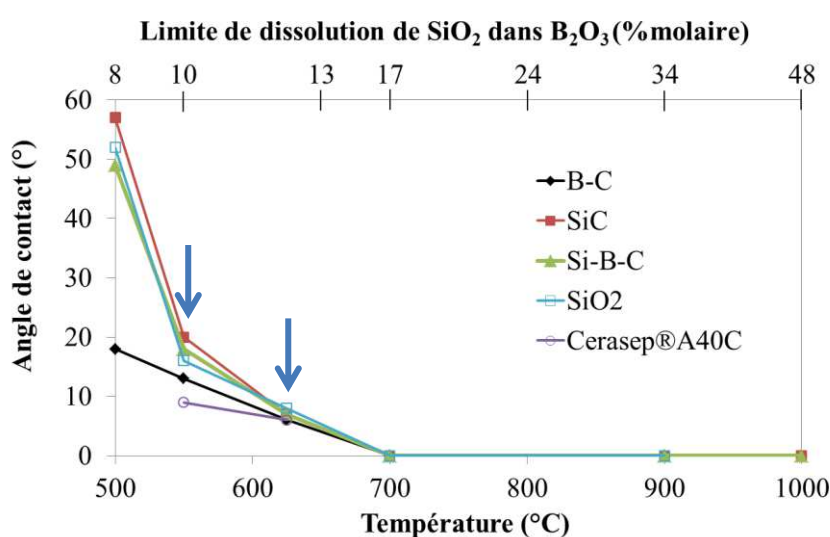


Figure IV-11 : Valeurs des angles de contact à l'équilibre d'un verre de B_2O_3 en fonction du substrat et de la température sous air sec à pression atmosphérique

Une évolution hyperbolique décroissante de l'angle de contact en fonction de la température est relevée. Cette évolution est en accord avec les tendances dégagées par Wery et les précise entre 500 et 700°C. Les angles de contact sont conditionnés par la réactivité de l'interface du verre avec les échantillons testés.

A 500°C, la hiérarchie observée est la suivante : $\theta_{B-C} < \theta_{SiBC} < \theta_{SiC}$. A cette température, la surface du B-C est déjà recouverte par une couche de B_2O_3 entraînant un bon étalement de la goutte de verre posée. A l'inverse, le SiC possède une plus faible réactivité vis-à-vis de l'oxydation. Sur le substrat de Si-B-C qui est plus réactif que le SiC à cette température, une couche d'oxyde se forme et améliore l'étalement du verre à sa surface. Pour le substrat de silice, l'angle de contact mesuré (52°) se situe entre celui relevé pour le SiC (57°) et le Si-B-C (49°). La goutte de verre posée sur ce substrat s'enrichit naturellement par la silice à son contact jusqu'à atteindre la limite de solubilité. Ces phénomènes de diffusion limitent alors l'étalement du verre sur la plaquette [Wery2008].

A 550°C, la hiérarchie suivante est observée : $\theta_{B-C} < \theta_{SiBC} \approx \theta_{SiO_2} \approx \theta_{SiC}$, avec un meilleur mouillage sur tous les échantillons. Les angles de contact du B_2O_3 avec le SiC, le Si-B-C et la silice diminuent fortement et se retrouvent très proches de l'angle relevé sur le B-C. Ces diminutions peuvent s'expliquer par le fait que les cinétiques de formation des phases oxydes à la surface du SiC et du Si-B-C augmentent avec la température. Parallèlement, l'élévation de la température accroît le taux de silice pouvant être dissout par le trioxyde de bore. Ainsi, le verre présente une meilleure affinité avec la surface des échantillons plus riche en silice. Enfin, l'angle de contact mesuré entre le verre de B_2O_3 et une section du Cerasep®A40C est proche de celui observé sur le substrat de B-C. Il est alors intéressant de noter que malgré la présence d'un grand nombre de constituants différents, l'angle de contact mesuré est proche du constituant le plus mouillant : B-C.

A 625°C, compte tenu des incertitudes sur la lecture des angles de contact, il n'est pas possible d'établir une hiérarchie. Les angles sont équivalents quel que soit le substrat considéré. L'augmentation de la température conduit à la fois à (i) à un accroissement de la limite de solubilité de la silice, (ii) à une diminution de la viscosité de l'oxyde liquide (iii) et à une élévation de la diffusion de SiO_2 au sein du trioxyde de bore. Ces phénomènes accélèrent l'homogénéisation du milieu et favorisent l'étalement du verre à la surface des échantillons.

IV.2.2. Mouillabilité d'un borosilicate $B_2O_3-SiO_2$ 89-11 %molaire

Pour mettre en évidence les relations existantes entre limite de solubilité, température et angle de mouillage, la mouillabilité d'un borosilicate est mesurée à 550 et 625°C. La composition du verre est fixée à 89% molaire de B_2O_3 et 11% molaire de SiO_2 . Les valeurs des angles de contact à l'équilibre du B_2O_3 seul (en traits pleins) sont comparées à celles correspondant à l'équilibre du borosilicate (traits pointillés) sur les mêmes substrats. (Figure IV-12). Les incertitudes associées à ces angles représentent en général moins de 3% de la mesure (Tableau IV-1 et Tableau IV-2).

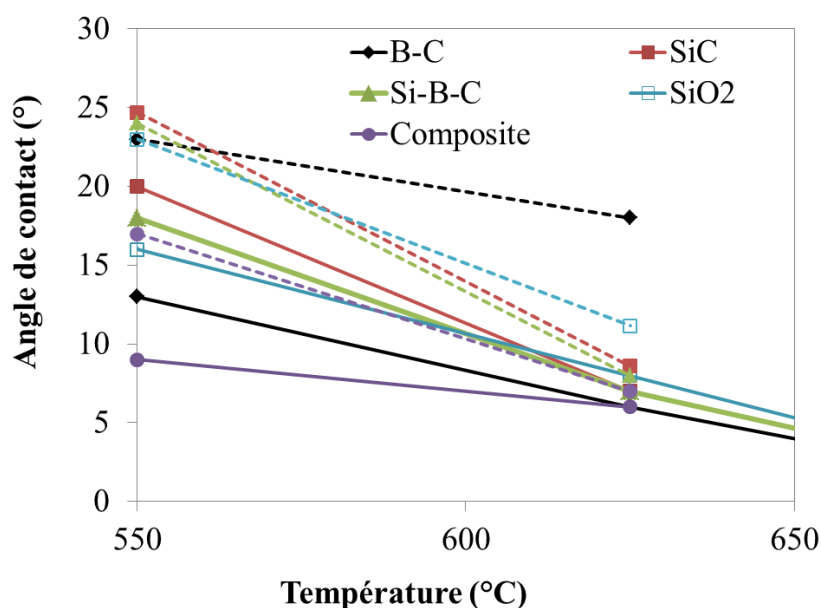


Figure IV-12 : Comparatif des angles de contact à l'équilibre d'un verre de B_2O_3 (trait plein) et d'un borosilicate ($B_2O_3-SiO_2$ 90-10 %massique) (traits pointillés) sur les différents substrats

Substrat	Angle de contact mesuré pour le verre de B_2O_3 seul à 550°C	Angle de contact mesuré pour le borosilicate à 550°C
B-C	14 ± 0,5	23 ± 0,5
Si-B-C	18 ± 0,2	24 ± 0,4
SiC	20 ± 0,5	25 ± 0,4
SiO ₂	17 ± 0,2	23 ± 0,4
Cerasep®A40C	9 ± 0,1	17 ± 0,4

Tableau IV-1 : Angles de contact mesurés à 550°C pour B_2O_3 et le borosilicate (90% massique B_2O_3 - 10%massique SiO_2) sur différents substrats

Substrat	Angle de contact mesuré pour le verre de B ₂ O ₃ seul à 625°C	Angle de contact mesuré pour le borosilicate à 625°C
B₄C	7 ± 0,2	18 ± 0,4
Si-B-C	7 ± 0,6	8 ± 0,2
SiC	7 ± 0,2	9 ± 0,4
SiO₂	9 ± 0,3	11 ± 0,4
Cerasep®A40C	7 ± 0,3	8 ± 0,4

Tableau IV-2 : Angles de contact mesurés à 625°C pour B₂O₃ et le borosilicate (90% massique B₂O₃ - 10%massique SiO₂) sur différents substrats

A température fixée et quel que soit le substrat considéré, l'introduction de silice au sein du trioxyde de bore entraîne une augmentation de l'angle de contact à l'équilibre. L'ajout de silice conduit à l'augmentation de la viscosité du borosilicate. Sa capacité à s'enrichir en silice et à en dissoudre davantage est réduite.

L'augmentation de la température conduit à une diminution des angles de contact à l'équilibre quel que soit le substrat. Cette observation est en accord avec l'activation thermique des processus mis en jeu lors de l'augmentation de la température tel que (i) la diminution de la viscosité du verre, (ii) une élévation de la limite de solubilité de la silice dans B₂O₃ et (iii) une augmentation des phénomènes de diffusion.

A 550°C, les valeurs des angles de contact mesurées à l'équilibre sont quasiment équivalentes pour tous les substrats. Ainsi, la nature du matériau n'est pas ici un facteur majeur dans le mouillage du borosilicate. A cette température, le borosilicate est saturé en silice, et sa viscosité est telle qu'elle limite l'étalement de l'oxyde liquide sur les substrats.

A 625°C, il est possible de remarquer que la classification des angles de contact du borosilicate suit une hiérarchie différente de celle du B₂O₃ seul. L'angle de mouillage mesuré pour le borosilicate sur le B-C est plus élevé que celui relevé sur le SiC, Si-B-C et la silice. Cela pourrait être expliqué par la cinétique d'oxydation du B-C plus élevée à 625°C qu'à 550°C, une quantité importante de B₂O₃ est alors formée à la surface du substrat. La mouillabilité observée serait alors la mouillabilité du borosilicate sur le trioxyde de bore et non sur le substrat de B-C. L'écoulement du verre est alors limité par des phénomènes d'interdiffusion entre la goutte et le B₂O₃ en surface du B-C (Figure IV-13).

Sur les substrats riches en silicium, le système observé est alors un borosilicate quasiment saturé en silice sur une fine couche de SiO_2 . Le mouillage est alors meilleur.

Enfin, il est encore possible de voir que l'angle de contact de la goutte d'oxyde à la surface du composite est identique à l'angle de contact mesuré sur le substrat le plus mouillant, ici Si-B-C.

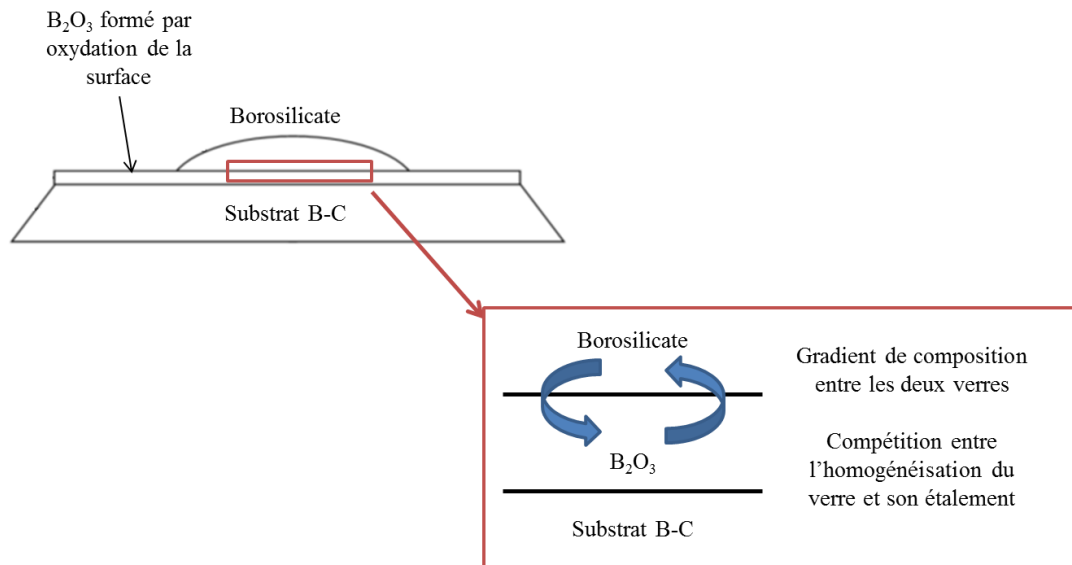


Figure IV-13 : Illustration du mouillage de la goutte de B_2O_3 - SiO_2 sur B-C sous oxydation

IV.2.3. Cinétique d'étalement des borosilicates

L'efficacité du processus de cicatrisation des fissures matricielles dépend de la capacité de mouillage des oxydes liquides sur les constituants du composite mais aussi de leur cinétique d'étalement/écoulement. Si l'oxyde liquide ne s'écoule pas assez rapidement le long des surfaces à son contact, le matériau non protégé peut alors se dégrader prématurément. Lors des essais de mouillage, les temps de mise à l'équilibre des angles de contact de la goutte ont été mesurés. Ils sont comparés en fonction de la température, de la composition du borosilicate et de la nature du substrat (Figure IV-14 et Figure IV-15).

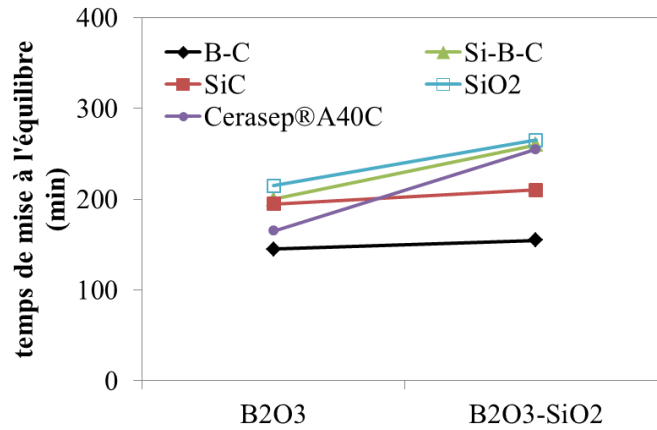


Figure IV-14 : Temps de mise à l'équilibre de la goutte de verre de B_2O_3 et du borosilicate (B_2O_3 - SiO_2 89-11 %molaire) sur différents substrats à 550°C

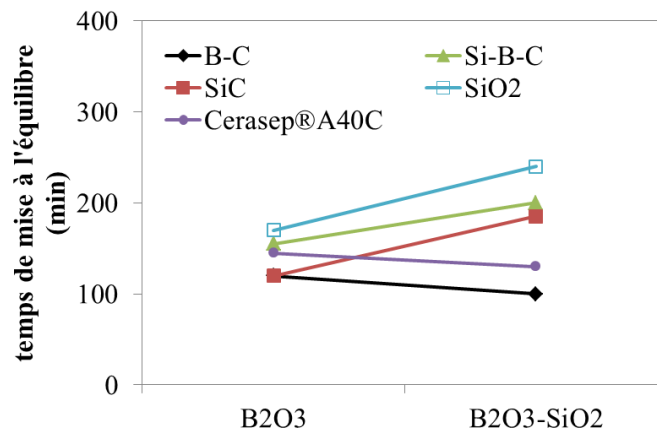


Figure IV-15 : Temps de mise à l'équilibre de la goutte de verre de B_2O_3 et du borosilicate (B_2O_3 - SiO_2 89-11 %molaire) sur différents substrats à 625°C sous air sec à pression atmosphérique

Pour les substrats de SiC, Si-B-C et de silice, quelle que soit la température considérée, la présence de silice dans le verre conduit à un allongement du temps de mise à l'équilibre de la goutte. Le borosilicate est plus visqueux que B_2O_3 seul, la diffusion des espèces en son sein est plus lente entraînant un temps de stabilisation plus grand. De plus, quel que soit le verre, le temps d'étalement sur la silice est plus long que sur les substrats de SiC et/ou Si-B-C. Ce résultat est probablement induit par la saturation rapide en SiO_2 du verre à l'interface verre-substrat ralentissant son écoulement.

Pour un verre donné, les temps de mise à l'équilibre sont plus courts à 625°C. Cela s'explique par (i) l'abaissement de la viscosité des verres, (ii) l'augmentation des phénomènes de diffusion et des échanges interfaciaux.

Néanmoins, le mouillage du substrat de B-C présente une nouvelle fois une particularité à 625°C.

Contrairement aux autres substrats, l'insertion de silice dans le verre entraîne un abaissement du temps de mise à l'équilibre du verre. Ce phénomène peut s'expliquer en ayant recours à la même hypothèse que précédemment (Figure IV-13). La cinétique d'oxydation du B-C est telle qu'à cette température une couche importante de B_2O_3 se forme entre la goutte de verre déposée et le substrat. Il y a une compétition entre l'oxydation du B-C, l'étalement du verre borosilicaté et les phénomènes de diffusion entre B_2O_3 et le borosilicate. Comme pour l'angle de mouillage, le temps de mise à l'équilibre du borosilicate correspond à la mise en équilibre avec B_2O_3 formé en grande quantité en surface du B-C. Indirectement, l'étalement du B_2O_3 sur B-C entraîne un étalement dynamique de la goutte de verre borosilicaté (Figure IV-15).

Enfin, les temps de mise à l'équilibre mesurés sur le composite à 550 et notamment à 625°C, sont similaires à ceux mesurés pour B-C. Si la présence du composé B-C conditionne le temps de mise à l'équilibre de la goutte d'oxyde à la surface du composite, le matériau le plus mouillant impose lui l'angle de mouillage.

IV.2.4. Conclusion et discussion

Les mesures des angles de contact du B_2O_3 et du borosilicate (B_2O_3 - SiO_2 89-11 %molaire) entre 550 et 625°C témoignent du bon mouillage des différents constituants de la matrice mais aussi du Cerasep®A40C dans son ensemble (angle de contact $\leq 25^\circ$). Ces résultats permettent de valider la participation des oxydes liquides borés dans le processus de cicatrisation à partir de 550°C. Des essais de mouillabilité ont été également réalisés sur des préformes tissées de fibres Nicalon 207 qui n'ont cependant pas pu être exploités. La goutte de verre posée à la surface s'étale très rapidement dans le sens du tissage grâce aux forces de capillarité. La mesure d'un angle de contact était donc impossible.

En extrapolant ces observations, dans une fissure matricielle du composite, dans des conditions d'oxydation passive, les couches B-C s'oxydent au contact des agents oxydants de l'environnement et du B_2O_3 est formé. L'oxyde s'écoule et nappe dans un premier temps B-C, puis les autres couches matricielles. Le verre s'accumule alors en fond de fissure près des fibres déliées (sous les forces capillaires favorisant le mouillage) en accord avec les observations réalisées sur coupes polies oxydées du Cerasep®A40C (Annexe 2)

IV.3. Les effets de synergie : oxydes protecteurs, fibres et matrice ex-résine

Les essais de mouillage ont permis de valider la participation du B_2O_3 dans le processus de cicatrisation et de mettre en évidence sa bonne aptitude à mouiller les constituants du Cerasep®A40C dès $550^\circ C$. Lors d'une autocicatrisation efficace, un bouchon d'oxyde se forme au sein de la fissure matricielle, et le verre formé s'écoule en fond de fissure et se retrouve au contact du renfort fibreux du composite.

Dans le cadre de ses travaux de thèse, Quémard a mis en évidence la dégradation prématurée des fibres Hi-Nicalon du Cerasep®A410 en présence du trioxyde de bore. Garitte confirme cette constatation et met en évidence une augmentation des vitesses d'oxydation des fibres SiC Hi-Nicalon en présence de B_2O_3 par dissolution de la couche protectrice de SiO_2 en surface du SiC. [Quémard2005, Garitte 2007]. La différence entre le Cerasep®A40C et le Cerasep®A410 a été donnée dans le chapitre I (§I.5). La matrice des deux composites reste identique avec un séquençage des couches dans le système [Si, B, C]. En revanche, le Cerasep®A40C est constitué d'un renfort fibreux de SiC Nicalon 207 avec une consolidation voie liquide de type ex-résine (polysilazane). Ces nouveaux éléments induisent alors de nouvelles interactions qui doivent être quantifiées.

IV.3.1. Etudes préliminaires théoriques : le système Si-B-C-O

L'analyse du diagramme de phase du système Si-B-C-O permet de donner l'équilibre entre les phases condensées $B_2O_3/SiO_2/C/B_4C$ (Figure IV-16). Le tétraèdre montre que les phases condensées B_2O_3 et SiC ne peuvent pas coexister à l'équilibre thermodynamique (absence de conode entre B_2O_3 et SiC). Pour un système Si-B-C-O, les phases attendues à l'équilibre sont B_2O_3 , B_4C , C et SiO_2 .

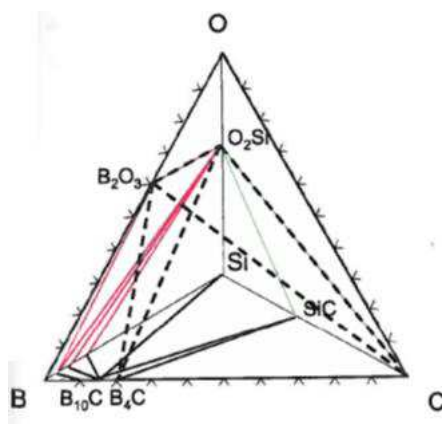


Figure IV-16 : Diagramme thermodynamique du système Si-B-C-O [Martin2003]
(Tétraèdre $B_2O_3/SiO_2/C/B_4C$ en pointillés noirs)

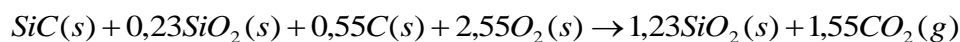
La connaissance des équilibres à l'état condensé permet de mieux comprendre la dégradation prématurée des fibres SiC en présence de l'oxyde de bore. Expérimentalement, il n'a pas pu être mis en évidence la formation du B₄C à l'interface entre SiC et B₂O₃. Un scénario de la dégradation des fibres dans un verre boré a été proposé. En milieu oxydant, de la silice se forme à la surface des fibres. B₂O₃ possède la capacité de s'enrichir en SiO₂ pour former un borosilicate [Rockett1965]. Tant que la limite de solubilité de SiO₂ dans B₂O₃ n'est pas atteinte, il peut continuer à dissoudre la silice à la surface des fibres. Les fibres continuent à s'oxyder, sans couche de silice condensée protectrice à leur surface. Elles se dégradent au cours du temps [Martin2003, Garitte2007].

IV.3.2. Comportement des fibres Nicalon®207 en présence de B₂O₃

La procédure expérimentale suit le protocole mis en place par Garitte lors de l'étude des fibres Hi-Nicalon, elle est donnée dans le chapitre II (§II.2.4) [Garitte2007]. Le domaine de température ciblé est compris entre 450 et 650°C. Néanmoins, les fibres de SiC étant peu réactives vis-à-vis de l'oxydation dans cette gamme de température, les essais sont réalisés sur la gamme « haute » de ce domaine avec l'ajout de 2 températures supplémentaires : 700 et 800°C. Ces essais permettent d'avoir des données exploitables (Δm mesurable en ATG) pour des temps raisonnables d'expérimentation ($t < 24$ heures).

Exploitation analytique des courbes thermogravimétriques

Lors des vieillissements ATG, les variations de masse obtenues permettent d'extraire des vitesses globales d'oxydation des fibres Nicalon 207. Ainsi, il est choisi d'exploiter les courbes thermogravimétriques par le calcul des épaisseurs de SiC consommé. Si l'épaisseur de SiO₂ résiduelle protectrice est une inconnue, celle du SiC total consommé peut être calculée à partir des variations de masse. En considérant la composition chimique des fibres Nicalon 207, il est possible d'écrire leur réaction d'oxydation sous air sec (Equation 23).



(Equation 23)

Dans la suite de ce chapitre, la notation « SiC » représente la fibre Nicalon 207 en considérant le mélange SiC(s) + 0,23SiO₂(s)+0,55C(s).

A partir du bilan massique de cette réaction, il est possible de déduire le nombre molaire de SiC consommé n_{SiC} (en mol) (Equation 24).

$$n_{SiC} = \frac{\Delta m}{\Delta M} \quad (\text{Equation 24})$$

Avec Δm la variation de masse mesurée en ATG (en g),
 ΔM la variation de masse molaire globale de la réaction d'oxydation (en $g \cdot mol^{-1}$).

$$\Delta M = 2.Mo + 1,55.Mc = 13,4 g \cdot mol^{-1} \quad (\text{Equation 25})$$

Avec Mx la masse molaire de l'espèce X (en $g \cdot mol^{-1}$).

Enfin, il est possible d'exprimer le volume V_{SiC} de SiC consommé en fonction de l'épaisseur de SiC consommé e_{SiC} (Equation 26):

$$V_{SiC} = \pi N L (r_0^2 - (r_0 - e_{SiC})^2) = \frac{n_{SiC} \cdot M_{SiC}}{\rho_{SiC}} \quad (\text{Equation 26})$$

Avec N le nombre de fibres,
L la longueur totale des fibres (en cm)
 n_{SiC} le nombre de mol de SiC consommé (en mol),
 M_{SiC} la masse molaire du SiC ($g \cdot mol^{-1}$),
 ρ_{SiC} la masse volumique du SiC ($g \cdot cm^{-3}$),
 R_0 le rayon initial de la fibre Nicalon 207 (cm).

A partir de l'équation 26, l'expression e_{SiC} peut être donnée (Equation 27):

$$e_{SiC} = r_0 - \sqrt{r_0^2 - \frac{n_{SiC} \cdot M_{SiC}}{\pi \cdot N \cdot L \cdot \rho_{SiC}}} \quad (\text{Equation 27})$$

De manière analogue, il est possible d'exprimer l'épaisseur de SiO_2 e_{SiO_2} formé (Equation 28) :

$$e_{SiO_2} = (r_0 - e_{SiC}) + \sqrt{(r_0 - e_{SiC})^2 - \frac{n_{SiO_2} \cdot M_{SiO_2}}{\pi \cdot N \cdot L \cdot \rho_{SiO_2}}} \quad (\text{Equation 28})$$

M_{SiO_2} la masse molaire du SiO_2 ($g \cdot mol^{-1}$),
 ρ_{SiO_2} la masse volumique du SiO_2 ($g \cdot cm^{-3}$).

Influence de B_2O_3

Les vieillissements en ATG des fibres Nicalon 207 avec et sans B_2O_3 sous air sec à $800^\circ C$ ont permis de calculer les épaisseurs de SiC consommé en fonction du temps. Elles sont représentées sur le même graphique (Figure IV-17).

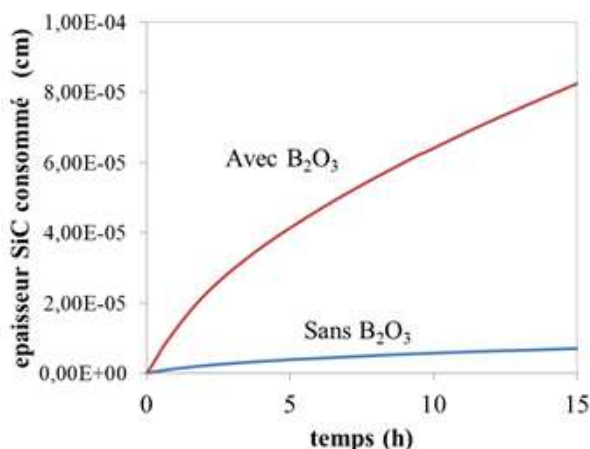


Figure IV-17 : Epaisseur de SiC consommé pendant l'oxydation des fibres Nicalon®207 sans et avec B_2O_3 à $800^\circ C$ sous air sec ($P_{O_2(g)} = 20$ kPa) à pression atmosphérique ($v_{gaz} = 0,2$ cm/s)

Une nette augmentation de la vitesse d'oxydation des fibres Nicalon 207 est constatée en présence de B_2O_3 . Afin de déterminer le mécanisme limitant du processus d'oxydation de la fibre en présence de B_2O_3 , il est possible de tracer le logarithme des épaisseurs de SiC consommé en fonction du temps. Ce tracé met alors en évidence deux domaines distincts : un premier domaine (pour des temps courts < 10 min) avec une pente proche de 1 et un second domaine pour les temps plus longs, avec une pente d'environ 0,5.

L'initiation de l'oxydation des fibres dans du B_2O_3 est ainsi limitée par les réactions interfaciales (dissolution d'une forte proportion de la silice en surface des fibres par B_2O_3 empêchant leur protection). Le régime parabolique qui suit peut être expliqué par (i) la limitation de la diffusion de O_2 par le borosilicate, (ii) la limitation de la dissolution de SiO_2 dans B_2O_3 permettant la formation d'une couche de silice protectrice à la surface de la fibre.

Au bilan, les constantes de vitesse extraites des variations de masse mesurées par ATG représentent l'oxydation des fibres par la formation de silice en compétition avec la dissolution de cette dernière dans B_2O_3 .

Des constantes paraboliques d'oxydation sont alors extraites des courbes thermogravimétriques et rassemblées dans le Tableau IV-3.

k_p représente la constante parabolique de vitesse globale massique d'oxydation rapportée à la surface réactive des fibres et k_p' la constante de vitesse parabolique donnant l'épaisseur de SiC consommé en fonction du temps.

A 800°C, sous air sec, l'oxydation des fibres Nicalon207 est augmentée d'un facteur 100 en présence de B₂O₃.

Température (°C)	k_p (mg ² .cm ⁻⁴ .h ⁻¹)	k_p' (SiC consommé) (cm ² .h ⁻¹)
800 sans B ₂ O ₃	1,1.10 ⁻⁶	1,8.10 ⁻¹²
800 avec B ₂ O ₃	2,5.10 ⁻⁴	6,0.10 ⁻¹⁰

Tableau IV-3 : Constantes paraboliques d'oxydation de la fibre Nicalon 207 à 800°C avec et sans B₂O₃ sous air sec à pression atmosphérique (vgaz :0,2 cm.s⁻¹)

Influence de la température

Des essais de mesure par ATG réalisés entre 500 et 700°C permettent de constater la thermoactivation du processus d'oxydation de la fibre Nicalon 207 sous air sec en présence de B₂O₃.

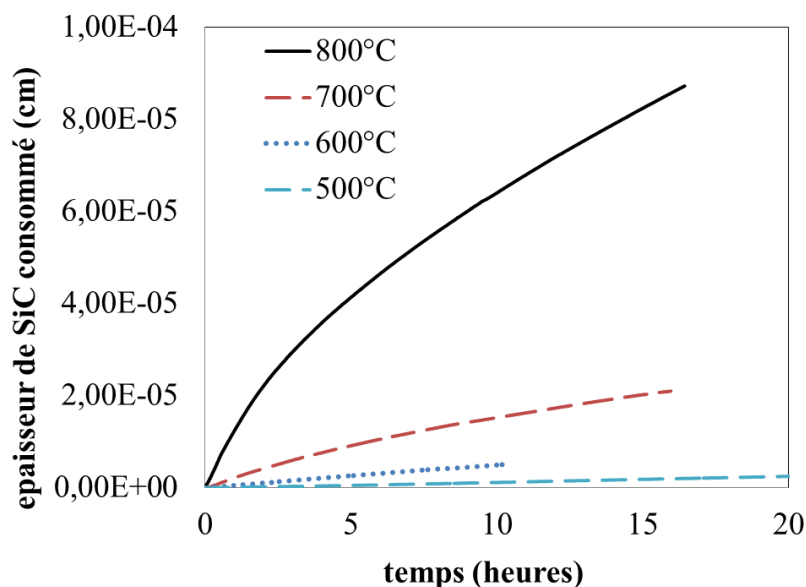


Figure IV-18 : Epaisseur de SiC consommé pendant l'oxydation des fibres Nicalon@207 avec B₂O₃ entre 500 et 800°C sous air sec (P_{O₂(g)} = 20 kPa) à pression atmosphérique (vgaz = 0,2 cm/s)

Afin de déterminer des mécanismes limitants de la réaction d'oxydation de la fibre en présence de l'oxyde de bore pour les différentes températures testées, le logarithme des épaisseurs de SiC consommé en fonction de celui du temps d'expérimentation a été tracé.

Contrairement aux résultats obtenus à 800°C, les tracés logarithmiques des courbes ATG à 500, 600 et 700°C présentent une pente proche de 1 ($0,9 \pm 0,04$).

Ainsi, l'abaissement de la température conduit à un allongement de l'étendue du domaine linéaire dans le temps d'oxydation jusqu'à 16 heures à 700°C et 20 heures à 500°C.

Dans ces conditions de temps et de température, il n'y a pas de limitation de l'accès de O_2 à la fibre, ainsi, elle n'est pas protégée efficacement par la présence d'une couche de silice à sa surface. La silice formée par oxydation de la fibre est dissoute par B_2O_3 . A long terme, quelle que soit la température considérée, le borosilicate atteint sa limite de saturation en silice (composition donnée par le diagramme binaire $B_2O_3-SiO_2$ à la température considérée [Rockett1965]). La silice formée à la surface des fibres n'est plus dissoute par l'oxyde liquide et elle peut alors assurer la protection des fibres.

Un essai ponctuel de mesure par ATG à 700°C sous une forte $P_{O_2}(g)$ a permis de valider cette hypothèse (Figure IV-19). En effet, l'élévation de 20 à 80 kPa en $P_{O_2}(g)$ conduit à l'augmentation de la vitesse d'oxydation des fibres Nicalon 207 et notamment de la quantité de silice formée. La vitesse de dissolution de SiO_2 n'est pas assez élevée pour dissoudre entièrement cette couche protectrice. La croissance d'une couche de silice peut se former en surface. Dans le même temps, le borosilicate s'enrichit fortement en silice, limitant d'autant plus, la diffusion de O_2 et la dissolution de SiO_2 .

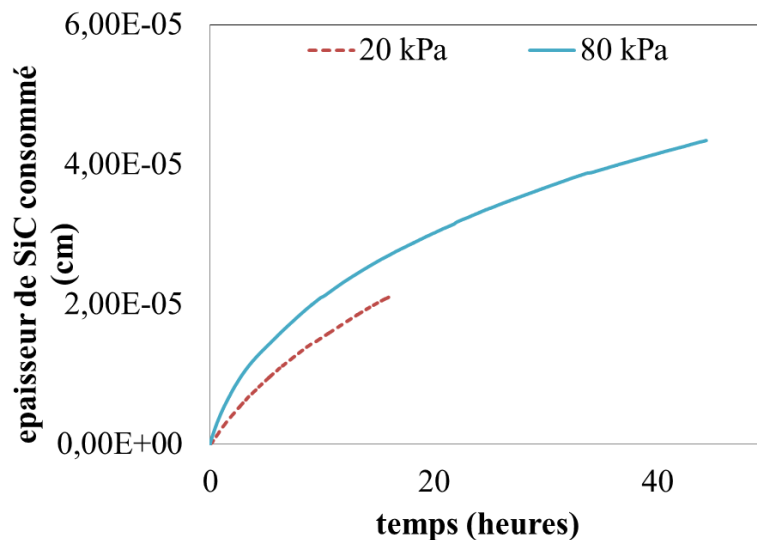


Figure IV-19 : Epaisseur de SiC consommé pendant l'oxydation des fibres Nicalon®207 avec B_2O_3 à 700°C sous air sec avec $P_{O_2}(g) = 20$ et 80 kPa à pression atmosphérique ($v_{gaz} = 0,2$ cm/s)

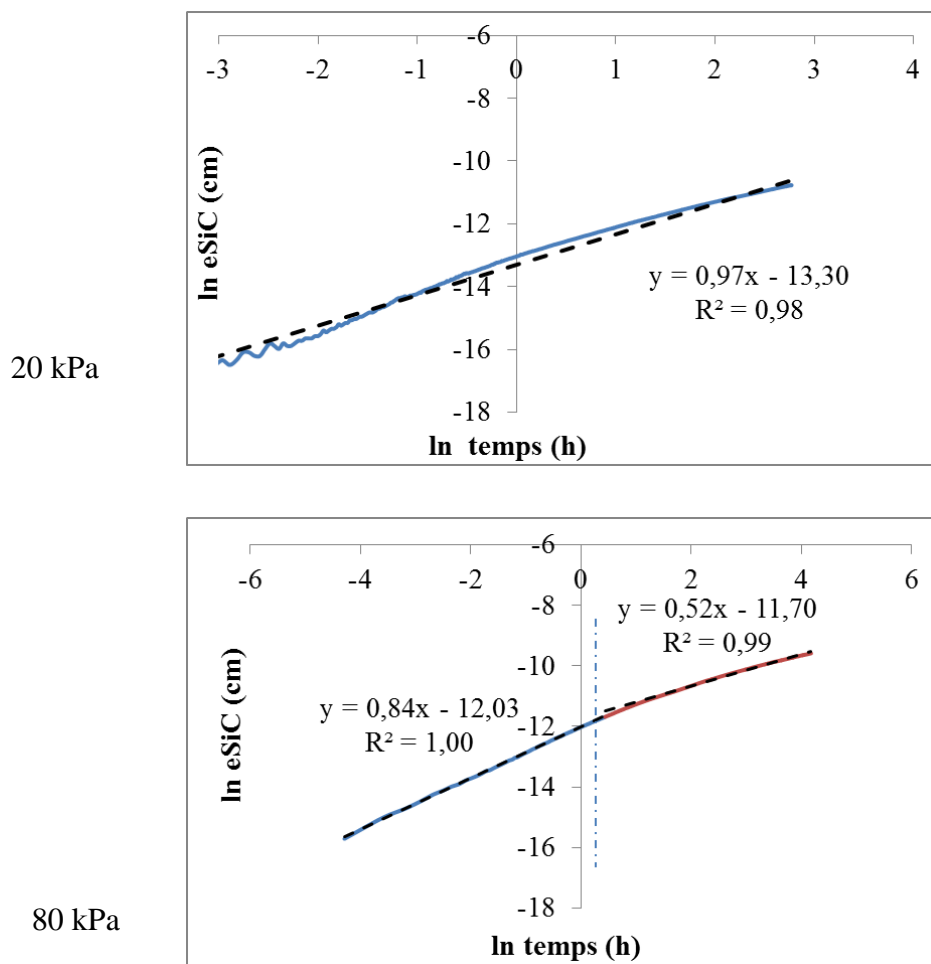


Figure IV-20 : Tracé logarithmique des épaisseurs de SiC consommé des fibres Nicalon 207 en fonction du temps à 700°C avec B₂O₃ sous atmosphère sèche avec P_{O₂}(g) = 20 et 80 kPa à pression atmosphérique (vgaz = 0,2 cm/s)

Après avoir isolé les différents régimes d'oxydation (Figure IV-20), les constantes cinétiques sont calculées en fonction du régime observé (k_l linéaire ou k_p parabolique). Les vitesses globales rapportées à la surface réactive des fibres et les vitesses de consommation des épaisseurs de SiC sont données dans le Tableau IV-4.

Température (°C)	k_l (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	k_l (SiC consommé) (cm.h ⁻¹)
500	$8,7.10^{-5}$	$1,5.10^{-7}$
600	$3,4.10^{-4}$	$6,1.10^{-7}$
700	$1,2.10^{-3}$	$2,1.10^{-6}$

Tableau IV-4 : Constantes de vitesse d'oxydation linéaire de la fibre Nicalon 207 en fonction de la température avec B₂O₃ sous air sec à pression atmosphérique (vgaz : 0,2 cm.s⁻¹)

Pour comparaison à 700°C avec une P_{O₂}(g) de 80 kPa :

$$k_l \text{ (SiC consommé) (cm.h}^{-1}\text{)} = 5,9.10^{-6} \text{ et } k_p \text{ (SiC consommé) (cm}^2\text{.h}^{-1}\text{)} = 7,7.10^{-11}.$$

Une exploitation de type Arrhenius permet de donner en première approximation (seulement 3 valeurs sont utilisées dans cette régression) une énergie d'activation apparente de l'oxydation de la fibre Nicalon 207 sous air sec (Figure IV-21) de $82 \pm 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cette valeur est plus faible que celle observée sous air sec sans B_2O_3 témoignant de la réactivité de la fibre plus élevée en présence de B_2O_3 .

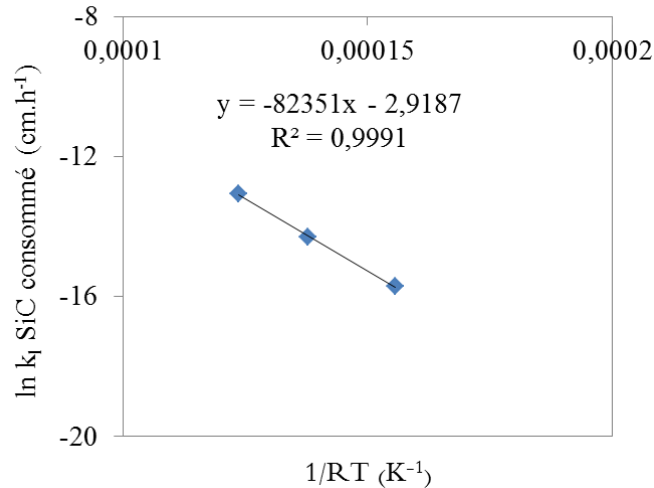


Figure IV-21 : Diagramme d'Arrhenius des valeurs de k_1 (SiC consommé) calculées à partir de l'oxydation de fibre Nicalon 207 en présence de B_2O_3 ($v_{\text{gaz}} = 0,2 \text{ cm.s}^{-1}$)

A ces températures, des temps de vieillissement plus longs permettraient de faire apparaître la transition entre le domaine linéaire et parabolique sur les courbes $\Delta m=f(t)$. Il serait alors possible d'extraire les constantes cinétiques associées à chacun des régimes et obtenir un modèle d'oxydation complet linéaire-parabolique.

Influence de la $P_{\text{O}_2(\text{g})}$

Les variations de masse obtenues pour l'oxydation des fibres Nicalon 207 en présence de B_2O_3 à 800°C sous atmosphère sèche pour des $P_{\text{O}_2(\text{g})}$ comprises entre 2 et 80 kPa suivent également un régime d'oxydation parabolique en fonction du temps d'expérimentation. Les variations de masse relevées ont permis de calculer les épaisseurs de SiC consommées en fonction du temps dans ces conditions. Elles sont représentées sur le même graphique (Figure IV-22) et les constantes de vitesse sont présentées dans le Tableau IV-5.

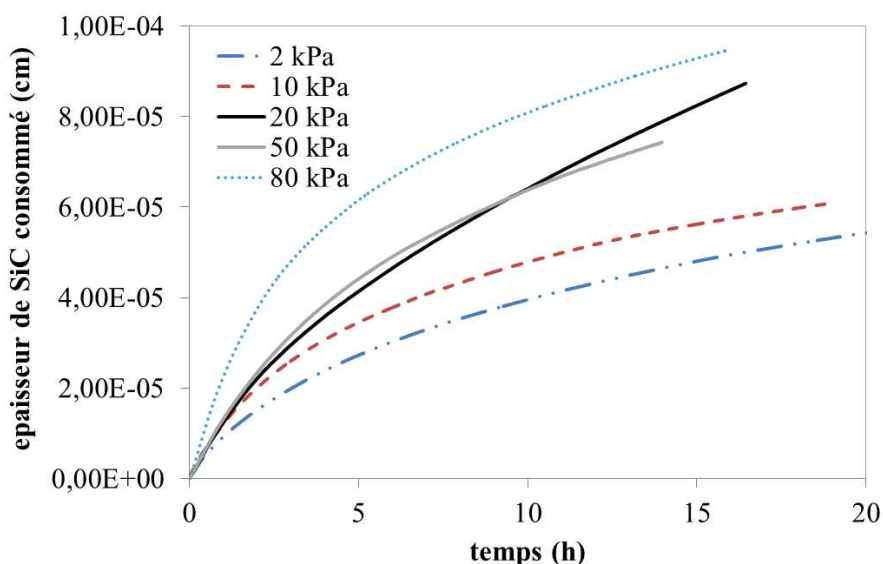


Figure IV-22 : Epaisseur de SiC consommé pendant l'oxydation des fibres Nicalon®207 avec B_2O_3 à $800^\circ C$ sous atmosphère sèche avec $P_{O_2}(g)$ compris entre 2 et 80 kPa à pression atmosphérique ($v_{gaz} = 0,2 \text{ cm/s}$)

$P_{O_2}(g)$ (kPa)	k_p ($mg^2 \cdot cm^{-4} \cdot h^{-1}$)	k_p' (SiC consommé) ($cm^2 \cdot h^{-1}$)
2	$6,7 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-10}$
10	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-10}$
20	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-10}$
50	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-10}$
80	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^{-10}$

Tableau IV-5 : Constantes de vitesse d'oxydation de la fibre Nicalon 207 en fonction de la $P_{O_2}(g)$ avec B_2O_3 sous atmosphère sèche à pression atmosphérique ($v_{gaz} : 0,2 \text{ cm.s}^{-1}$)

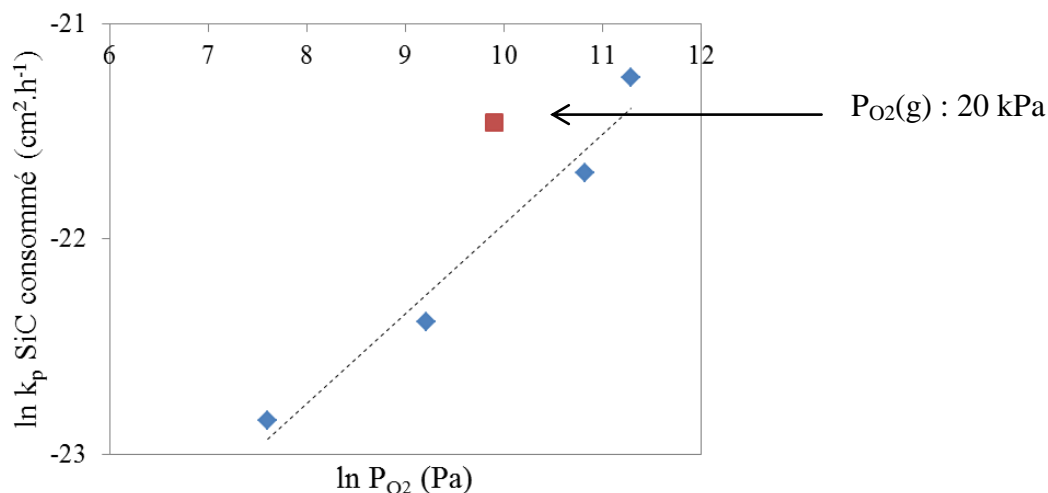


Figure IV-23 : Tracé du logarithme des valeurs de k_p (SiC consommé) de la fibre Nicalon 207 à $800^\circ C$ en présence de B_2O_3 en fonction du logarithme de $P_{O_2}(g)$ à pression atmosphérique ($v_{gaz} = 0,2 \text{ cm.s}^{-1}$)

Il convient de remarquer qu'au-delà d'une $P_{O_2(g)}$ de 20 kPa, un amortissement de la vitesse d'oxydation des fibres est constaté. La vitesse d'oxydation à 50 kPa est même inférieure à celle obtenue à 20 kPa (ce point a été vérifié et ne peut être considéré comme une erreur de mesure. Ce phénomène peut s'expliquer par la formation d'une protection relativement plus efficace des fibres SiC par l'augmentation de la teneur en $O_2(g)$ du milieu gazeux. Plus $P_{O_2(g)}$ est grand, plus la quantité de silice formée par oxydation des fibres est élevée. Dans ce cas, à une température donnée, la limite de solubilité est fixée, et dès lors que celle-ci est atteinte, les fibres se recouvrent d'une couche de silice limitant alors la diffusion de l'oxygène et entraînant une diminution de leur vitesse d'oxydation.

Caractérisations physico-chimiques à l'échelle du fil

Des observations MEB sont réalisées sur des sections transverses des fibres après polissage ionique (cross-polisher). Cette technique de polissage a été privilégiée pour (i) sa facilité de mise en œuvre sur des échantillons d'aussi petite taille et (ii) la limitation de pollution chimique lors de préparations métallographiques classiques (enrobage, polissage mécanique anhydre...).

L'observation du fil enrobé dans le verre de B_2O_3 a permis de constater l'existence d'un gradient en composition du silicium en son sein. Ce gradient est observable sur les micrographies MEB en électrons rétrodiffusés par l'apparition d'une différence de contraste de phase dans la phase vitreuse suivant la section d'un fil (Figure IV-24). Des zones plus « claires » préférentiellement en périphérie des échantillons sont alors caractéristiques des zones du verre plus riches en Si en raison de la dissolution de SiO_2 en son sein. A l'inverse, les zones « sombres », situées préférentiellement au cœur de l'échantillon, présentent une composition proche d'un verre de B_2O_3 pur (non détection de silicium).

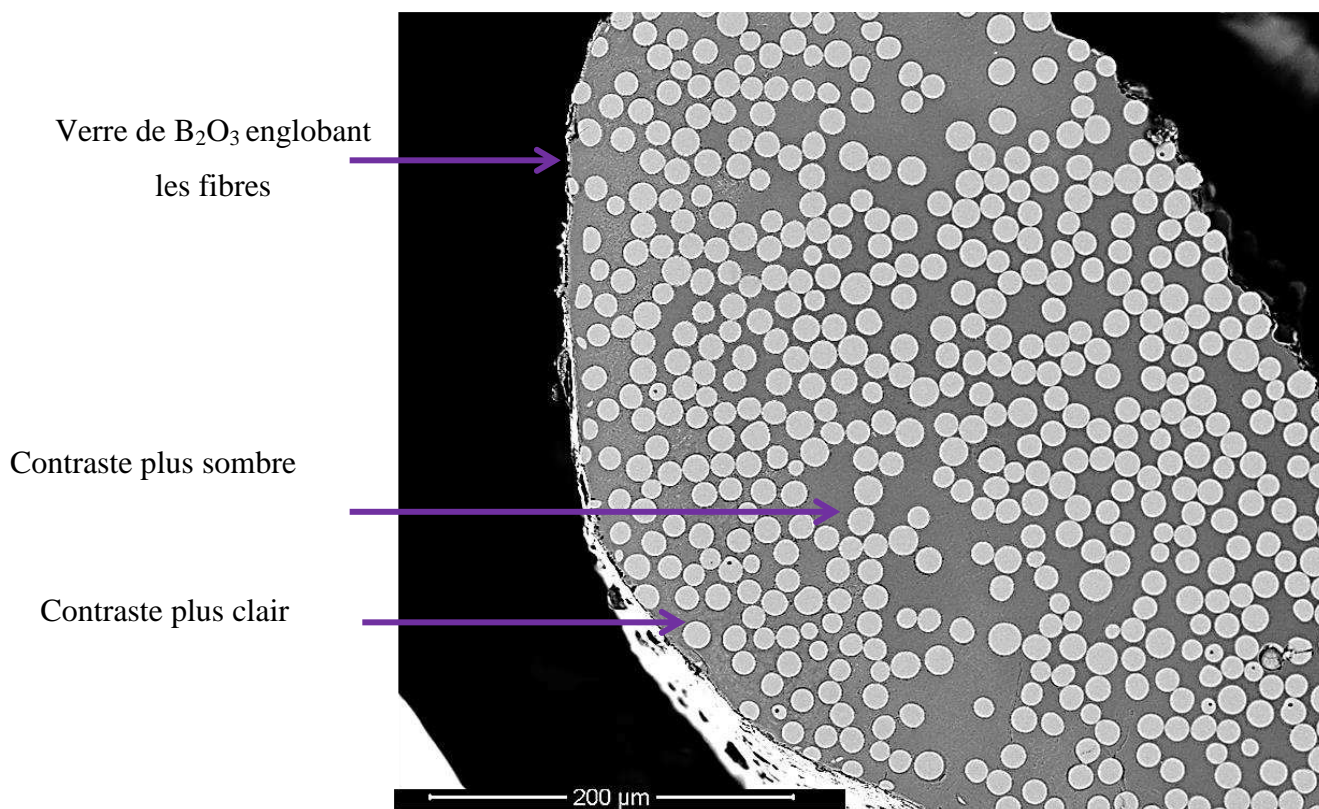


Figure IV-24 : Micrographie MEB (BSED) d'un fil de Nicalon®207 vieilli en ATG dans du B_2O_3 à $800^\circ C$ sous air sec à pression atmosphérique pendant 17 heures ($v_{gaz} = 0,2 \text{ cm.s}^{-1}$)

Les compositions atomiques des espèces Si, C, O et B sont données (Tableau IV-6) en fonction de la zone considérée. Ces valeurs peuvent être données avec des incertitudes relativement faibles (de l'ordre de 4 %) grâce à la calibration du détecteur EDS avec des borosilicates modèles (dont la composition a été vérifiée par microsonde de Castaing). En considérant alors les valeurs moyennes des pourcentages atomiques des éléments B, C, O et Si, la zone « claire » correspondrait à un borosilicate saturé ou proche de la saturation en silice (environ 40% molaire de silice).

Zone considérée	B (%at)	C (%at)	O (%at)	Si (%at)
Fibre Nicalon®207	2	47	12	39
Zone « claire »	28	4	58	10
Zone « sombre »	35	5	60	0

Tableau IV-6: Quantification par EDS des éléments Si, B, C et O (valeurs moyennes %at moyen)

L'observation des échantillons vieillis à plus faible température n'a pas révélé de différence morphologique. Pour tous les échantillons, il a été possible de relever un gradient en composition en silicium dans le verre de B_2O_3 enrobant les fibres avec la mise en évidence de zones « claires » riches en silicium (surement proche de la composition d'un borosilicate saturée à la température considérée) et de zone « sombres » à cœur sans détection de silicium.

Ces observations morphologiques similaires malgré des comportements d'oxydation différents pourraient s'expliquer par le coefficient de diffusion de O_2 dans le borosilicate et les vitesses de réaction à la surface des fibres. A $800^\circ C$, la diffusion de O_2 est alors plus faible. Le borosilicate est beaucoup plus visqueux compte tenu de son état de saturation en silice. A titre indicatif, la viscosité d'un borosilicate saturé à $800^\circ C$ est dix fois plus grande qu'à $600^\circ C$. Enfin, à $800^\circ C$ la vitesse d'oxydation en surface augmente tant que le flux diffusif peut devenir limitant.

Caractérisations physico-chimiques à l'échelle d'une fibre

L'observation des fibres en périphérie du fil (dans la zone identifiée « claire ») révèle une diminution notable de leur section (Figure IV-25). Des cartographies EDS révèlent un gradient marqué de silicium avec un maximum à la surface de la fibre Nicalon 207. En partant de la fibre, une chute de la quantité du silicium et du carbone est observée passant respectivement de 39 à 8% at et de 44 à 6%, alors que le pourcentage atomique du B et de O augmente rapidement. Autour des fibres SiC, une couche nette se situant à l'interface verre-fibre est identifiée (Zone 2 dans Figure IV-26). Cette couche interfaciale est constituée d'un borosilicate saturé en silice (environ 41% molaire) avec une concentration élevée en carbone.

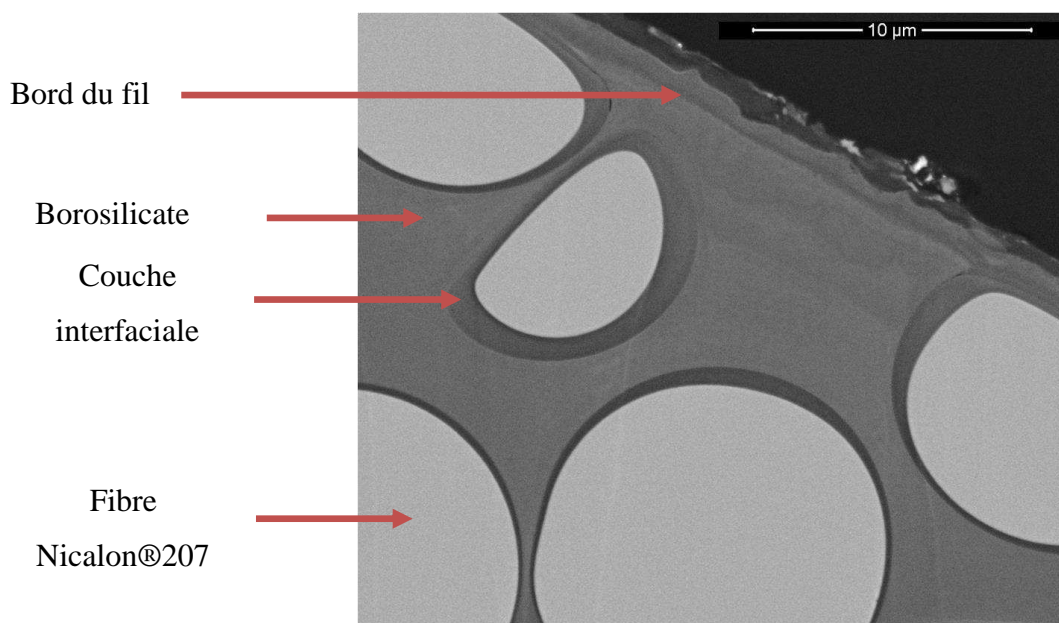
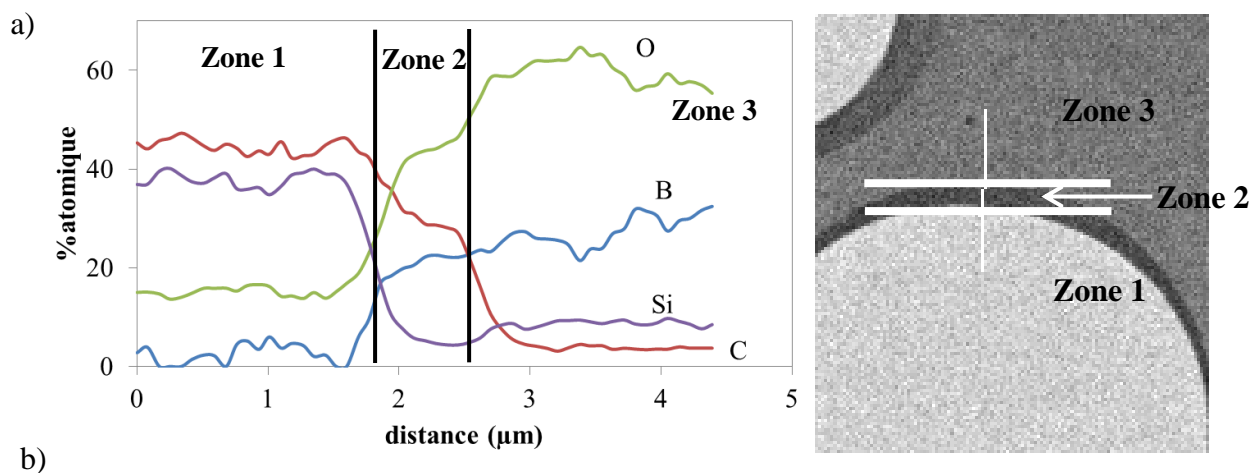


Figure IV-25 : Micrographie MEB (BSED) de la zone identifiée « claire » riche en silicium du fil de Nicalon®207 vieilli en ATG dans du B_2O_3 à $800^\circ C$ sous air sec à pression atmosphérique pendant 17 heures ($v_{gaz} = 0,2 \text{ cm.s}^{-1}$)



Zone considérée	B (%at)	C (%at)	O (%at)	Si (%at)
Couche interface	26	21	45	8

Figure IV-26 : (a) Profil de concentration en pourcentages atomique des espèces Si, C, O et B. en fonction de la zone considérée pour les fibres Nicalon 207 vieillies dans B₂O₃ à 800°C sous air sec à pression atmosphérique, (b) composition moyenne sur différentes fibres de la couche à l'interface fibre-verre

La présence de carbone dans cette couche « interfaciale » (zone 2) est le signe d'une très faible P_{O2} accessible à l'interface fibre-verre. De plus, l'équilibre donné par le diagramme de phase B-C-O-Si justifie ce mélange borosilicaté riche en carbone, puisque des phases B₂O₃-SiO₂-C peuvent coexister. Ainsi, il existe un gradient en oxygène au sein du borosilicate, et sa diffusion apparaît alors comme limitée vers les fibres Nicalon 207.

Discussion des résultats

Les résultats obtenus et développés dans cette étude ont permis de confirmer l'accélération de la dégradation des fibres Nicalon 207 en présence de B₂O₃. Dans ce processus, deux phénomènes doivent être considérés : (1) la formation de silice par oxydation de la fibre et (2) la dissolution de cet oxyde par le B₂O₃ environnant. Une vitesse d'oxydation de la fibre V_F et une vitesse de dissolution de la silice V_D sont respectivement associées à ces phénomènes (Figure IV-27). L'épaisseur de silice totale formée est la résultante de l'épaisseur de silice dissoute par l'oxyde de bore (zone 3 dans la Figure IV-27) et de l'épaisseur de silice résiduelle restant à la surface des fibres ou contenue dans la couche interfaciale borosilicatée (zone 2 dans la Figure IV-27) (Equation 29).

$$e_{SiO_2} \text{ totale} = e_{SiO_2} \text{ dissoute}(\text{zone3}) + e_{borosilicac}(\text{zone2}) \quad (\text{Equation 29})$$

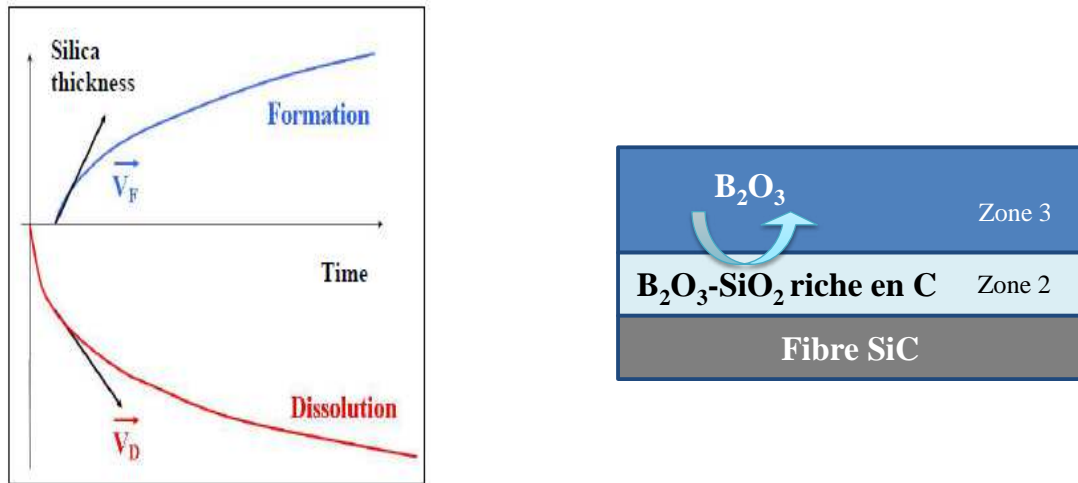


Figure IV-27 : Représentation de la compétition entre la formation d'une couche de silice à la surface de la fibre V_F et sa dissolution par B_2O_3 V_D

✓ Régime parabolique : vieillissements à 800°C

Dans le cas des fibres Hi-Nicalon, Garitte avait observé un régime d'oxydation parabolique des fibres en présence de B_2O_3 dès 600°C. Pour les fibres Nicalon 207, ce régime d'oxydation est constaté essentiellement à 800°C alors que pour les températures plus faibles un régime linéaire est relevé sous air sec durant les vingt premières heures.

L'apparition de ce processus parabolique à 800°C peut être expliqué par (i) la limitation de la diffusion des flux d' O_2 dans l'ATG et/ou (ii) l'abaissement des coefficients de diffusion de O_2 dans le borosilicate. La comparaison des flux consommés et introduits en O_2 dans l'ATG permet d'éliminer la première hypothèse. Quel que soit le temps d'expérimentation, le processus ne serait pas limité par la diffusion de l'oxygène dans l'ATG. En revanche, l'abaissement du coefficient de diffusion D_{O_2} peut expliquer l'apparition de ce régime parabolique. La diffusion de l'oxygène pourrait être limitée par la formation de la couche intermédiaire de composition B-C-O-Si à l'interface fibre-verre mise en évidence lors des caractérisations morphologiques.

Pour les Hi-Nicalon, Garitte explique que la vitesse de formation de la couche totale de la silice est étroitement liée à l'épaisseur de silice résiduelle. La silice protectrice conduit à limiter la diffusion de l'oxygène et diminue les processus d'oxydation de la fibre.

Par analogie, pour la fibre Nicalon 207, la couche protectrice devient ici un borosilicate saturé (couche interfaciale entre la fibre et B_2O_3). L'épaisseur de la couche protectrice de borosilicate saturé pourrait être déduite de la quantité de SiO_2 résiduelle dans cette zone.

IV. Stabilité thermochimique des oxydes cicatrisants

Compte tenu des masses volumiques des deux constituants B_2O_3 et SiO_2 et de leur pourcentage massique à saturation, il est possible de déterminer l'épaisseur équivalente de B_2O_3 à ajouter pour dissoudre une quantité de silice donnée (Equation 30):

$$e_{B_2O_3} = e_{SiO_2} \left(\frac{\rho_{SiO_2}}{\rho_{B_2O_3}} \cdot \alpha \right) \quad (\text{Equation 30})$$

Avec e_x l'épaisseur de l'espèce x,
 ρ_x la masse volumique de l'espèce x,
 et α le rapport %massique de B_2O_3 /%massique de SiO_2

De plus, l'épaisseur du borosilicate peut en première approximation être donnée par (Equation 31) :

$$e_{borosilicæ} = e_{SiO_2} \text{dissoute} + e_{B_2O_3} \quad (\text{Equation 31})$$

Des équations 30 et 31, il est possible d'écrire que

$$e_{borosilicæ} = e_{SiO_2} \text{dissoute} (A + 1) \quad (\text{Equation 32})$$

Avec e_x l'épaisseur de l'espèce x,,

$$\text{et } A = \frac{\rho_{SiO_2}}{\rho_{B_2O_3}} \cdot \alpha .$$

En reprenant alors la même approche que Garitte, il est possible d'exprimer l'épaisseur totale de silice sous la forme d'une équation différentielle (Equations 33 et 34) dont la solution s'exprime sous la forme d'une racine carrée fonction du temps (Equation 35).

$$\frac{de_{SiO_2} \text{totale}}{dt} = \frac{k_p (SiO_2)}{2 \times e_{SiO_2} \text{résiduelle}} = \frac{k_p (SiO_2)}{2 \times (e_{SiO_2} \text{totale} - e_{SiO_2} \text{dissoute} (A + 1))} \quad (\text{Equation 33})$$

$$\frac{de_{SiO_2} \text{totale}}{dt} = \frac{k_p (SiO_2)}{2 \times (e_{SiO_2} \text{totale} - \sqrt{k_d} \sqrt{t} (A + 1))} \quad (\text{Equation 34})$$

Avec k_p la constante parabolique d'oxydation de la fibre Nicalon 207 sans B_2O_3 ,

Avec k_d la constante de vitesse de dissolution de la silice dans B_2O_3 .

La résolution de cette équation permet de déterminer la constante de vitesse de dissolution de la silice. Ainsi,

$$e_{SiO_2 \text{ totale}}^2 = \left(\frac{\sqrt{k_d} + \sqrt{k_d + \frac{4k_p(SiO_2)}{1+A}}}{2} \right)^2 \times t = K \times t \quad (\text{Equation 35})$$

Avec K la constante parabolique globale d'oxydation de la fibre en présence de B₂O₃.

L'utilisation de ce modèle n'est cependant pas possible dans le cas de la fibre Nicalon 207 puisque la constante cinétique K ne peut être reliée directement à la formation de la couche de silice par oxydation de la fibre. Elle représente en effet une fonction beaucoup plus complexe associant la dissolution et la formation de silice comme « une couche protectrice » de borosilicate saturé autour de la fibre.

✓ Régime linéaire : vieillissements entre 500 et 700°C sous air sec

Dans le domaine linéaire, la silice formée par oxydation de la fibre est totalement dissoute par le B₂O₃. Malgré la mise en évidence d'une couche « interfaciale » entre la fibre et le trioxyde de bore, celle-ci ne doit pas être suffisamment épaisse pour limiter la diffusion des agents oxydants. La vitesse de dissolution dans le trioxyde de bore serait donc au moins égale à la vitesse de formation de la silice (Equation 36).

$$e(SiO_2 \text{ totale}) = e(SiO_2 \text{ dissoute}) = k_1'(SiO_2).t = k_d(SiO_2).t \quad (\text{Equation 36})$$

En considérant cette hypothèse, les vitesses de formation de SiO₂ sont égales aux vitesses de dissolution de la silice. Elles sont données dans le Tableau IV-7.

Température (°C)	k ₁ '(SiC consommé) (cm.h ⁻¹)	k ₁ '(SiO ₂ formée) = k _d (SiO ₂ dissoute) (cm.h ⁻¹)
500	1,0.10 ⁻⁷	1,5.10 ⁻⁷
600	5,1.10 ⁻⁷	7,4.10 ⁻⁷
700	1,5.10 ⁻⁶	2,2.10 ⁻⁶

Tableau IV-7 : Constantes cinétiques linéaires d'oxydation des fibres Nicalon 207 sous air sec (P_{O2}(g) = 20 kPa à pression atmosphérique) en présence de B₂O₃ en épaisseur de SiC consommé ou en épaisseur de silice formée

Il serait intéressant d'augmenter les temps d'expérimentation pour faire apparaître le régime parabolique et extraire des modèles cinétiques plus complets.

IV.3.3. Comportement de la matrice ex-résine en présence de B_2O_3

La démarche appliquée ici est la même que celle utilisée pour les fibres, et est détaillée dans le chapitre II (§II.2.4.). Les essais d'ATG sont réalisés pour des températures comprises entre 700 et 900°C. Les températures d'essais sont supérieures au domaine 450 – 650°C pour obtenir des variations de masse mesurables pour des temps d'expérimentation raisonnables ($t < 24$ heures).

Lors des vieillissements de la matrice ex-résine seule par ATG, des essais de reproductibilité ont été réalisés pour estimer des écarts possibles pour une même condition. Des incertitudes similaires que celles relevées sous air sec sont alors attendues.

Influence de la présence de B_2O_3

Les positions relatives des courbes thermogravimétriques obtenues lors des vieillissements de la matrice ex-résine avec et sans B_2O_3 permettent de montrer l'augmentation des cinétiques d'oxydation en présence de l'oxyde sous air sec (Figure IV-28). A titre d'exemple, la cinétique d'oxydation de la matrice ex-résine à 900°C sous air sec est quasiment multipliée par 120 en présence de B_2O_3 .

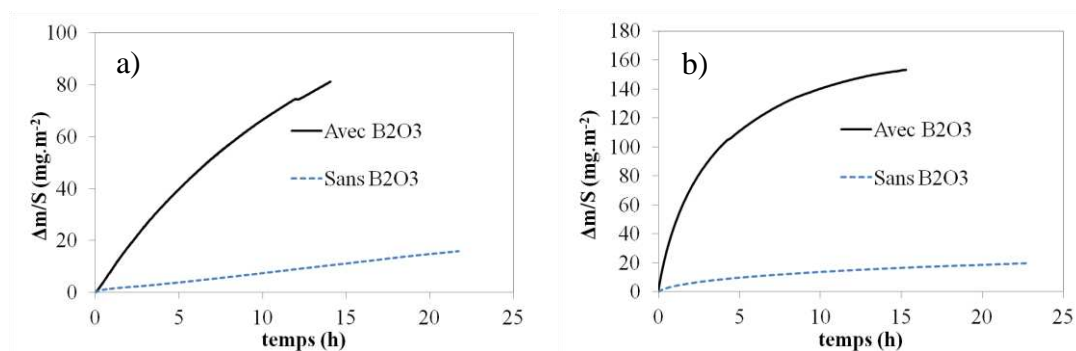


Figure IV-28 : Variations de masse globale en fonction de la surface de matrice ex-résine vieilliss sous air sec a) à 700 et b) à 900°C avec et sans B_2O_3 à pression atmosphérique ($v_{gaz} = 0,2 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$)

Sous air sec à 700°C, le régime d'oxydation de la matrice ex-résine seule reste linéaire dans le temps de vieillissement. En présence de B_2O_3 , ce régime est modifié et devient parabolique au cours de l'expérimentation. En revanche, à 900°C, sous air sec, le régime d'oxydation de la matrice ex-résine est parabolique avec et sans B_2O_3 . Ces évolutions à 700 et 900°C indiquent alors une limitation du processus d'oxydation par les mécanismes de diffusion.

Influence de la température

La comparaison des courbes thermogravimétriques à 700, 800 et 900°C sous air sec permet de mettre en évidence l'influence de la température (Figure IV-29). Dans les premiers temps d'oxydation (inférieurs à 10 heures), plus la température d'oxydation est élevée et plus la variation de masse mesurée est grande. Néanmoins, au bout de 12 heures, la position relative des courbes thermogravimétriques obtenues à 800 et 900°C révèle un amortissement de la prise de masse des échantillons plus important à 900°C qu'à 800°C.

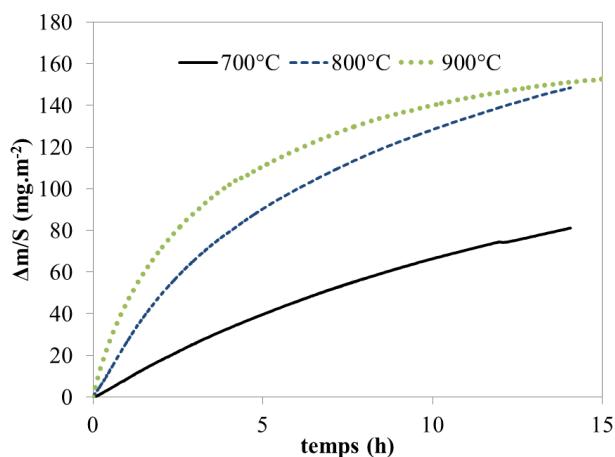


Figure IV-29 : Variations de masse spécifique des échantillons de matrice ex-résine vieillissés sous air sec entre 700 et 900°C avec B₂O₃ à pression atmosphérique (vgaz = 0,2 cm.s⁻¹)

Cela marque alors la mise en place d'une protection des surfaces vis-à-vis de l'oxydation de la matrice ex-résine plus rapidement efficace dans le temps à 900°C qu'à 800°C. Ce phénomène a déjà été constaté sous air sec sans B₂O₃. Les vitesses paraboliques d'oxydation globales de la matrice ex-résine sont extraites et données dans le Tableau IV-8. Elles témoignent également de l'affaiblissement de la vitesse d'oxydation du matériau avec la température. De 700 à 800°C une augmentation d'un facteur 4 est constatée alors qu'entre 800 et 950°C, la vitesse d'oxydation de la matrice ex-résine est multipliée par 1,2.

Température (°C)	k _p (mg.m ⁻² .h ⁻¹)	
	Sans B ₂ O ₃	Avec B ₂ O ₃
700	x	469 ± 94
800	39,3 ± 8	1620 ± 325
900	15,5 ± 4	1848 ± 370

Tableau IV-8 : Constantes d'oxydation globale de la matrice ex-résine avec et sans B₂O₃ entre 700 et 900°C sous air sec à pression atmosphérique (vgaz = 0,2 cm.s⁻¹)

L'augmentation de la température conduirait alors à une activation de l'oxydation des différentes phases existantes dans la matrice ex-résine, permettant la formation d'une couche d'oxyde plus protectrice limitant les phénomènes d'oxydation/corrosion du matériau.

Influence de la pression partielle en oxygène

Des essais d'ATG supplémentaires ont été réalisés en fixant la température à 800°C et en faisant varier la $P_{O_2}(g)$ du milieu. Les courbes thermogravimétriques obtenues sont présentées dans le graphique ci-dessous (Figure IV-30). Les constantes cinétiques paraboliques d'oxydation sont calculées (Tableau IV-9).

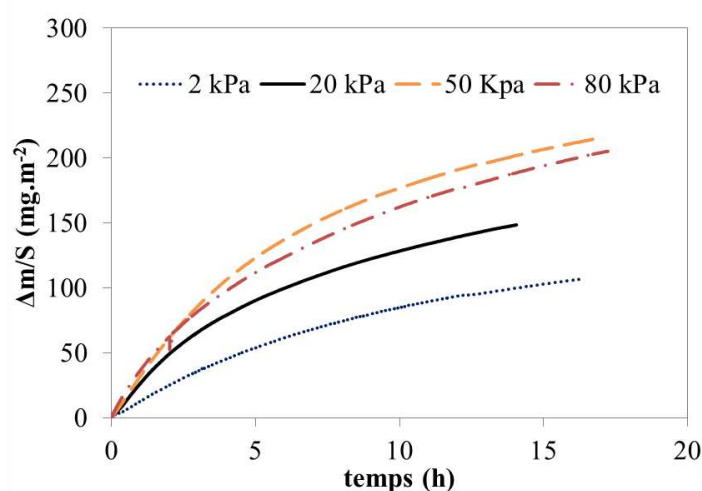


Figure IV-30 : Variations de masse spécifique des échantillons de matrice ex-résine vieillis sous air sec à 800°C avec B_2O_3 à pression atmosphérique dans un mélange N_2/O_2 avec divers $P_{O_2}(g)$ ($v_{gaz} = 0,2 \text{ cm.s}^{-1}$)

$P_{O_2}(g)$ (kPa)	k_p ($\text{mg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$)
2	701 ± 140
20	1620 ± 325
50	2953 ± 590
80	2536 ± 507

Tableau IV-9 : Constantes cinétiques d'oxydation paraboliques de la matrice ex-résine en présence de B_2O_3 sous air à 800°C avec divers $P_{O_2}(g)$ à pression atmosphérique ($v_{gaz} = 0,2 \text{ cm.s}^{-1}$)

L'augmentation de $P_{O_2}(g)$ de 2 à 50 kPa conduit à une augmentation des constantes cinétiques d'oxydation globales de la matrice ex-résine en présence de B_2O_3 . Néanmoins, les vitesses paraboliques d'oxydation n'évoluent pas proportionnellement en fonction de $P_{O_2}(g)$. Un amortissement de cette vitesse est même constaté à partir de 50 kPa, pour finalement diminuer pour une $P_{O_2}(g)$ de 80 kPa.

L'élévation de $P_{O_2}(g)$ conduit globalement à une accélération du processus d'oxydation de la matrice ex-résine.

Respectivement le B_2O_3 environnant s'enrichit alors plus rapidement en silice dans le milieu gazeux plus riche en O_2 (si la vitesse maximale de dissolution de SiO_2 n'est pas atteinte). A température donnée, la limite de solubilité en silice du verre est bien définie et ne peut excéder la composition fixée par le liquidus du diagramme de phase SiO_2 - B_2O_3 . Ainsi, à 80 kPa, il est possible que la quantité de silice formée à la surface des grains de la matrice ex-résine soit supérieure à celle capable d'être dissoute. Cette couche de SiO_2 protège rapidement le matériau, en s'accompagnant d'un abaissement de la vitesse d'oxydation.

Discussion

Des constantes cinétiques globales d'oxydation de la matrice ex-résine en présence du trioxyde de bore ont été mesurées. Les valeurs obtenues peuvent être jusqu'à 120 fois plus élevées que celles relevées pour la matrice ex-résine seule. La présence de B_2O_3 entraîne une augmentation significative de la vitesse d'oxydation/corrosion du constituant. Les régimes d'oxydation entre la matrice ex-résine et les fibres sembleraient similaires, mais décalés en température et dans le temps. Pour la fibre, sous air sec, pour une $P_{O_2}(g)$ de 20 kPa et pour des temps d'expérimentation similaires, un régime parabolique n'a pu être constaté qu'à 800°C. Pour les températures inférieures, un régime linéaire est mesuré. Pour la matrice ex-résine, la présence du verre boré a entraîné l'apparition d'un régime parabolique dès 700°C alors que sous air sec ce régime est linéaire.

L'existence de ce régime parabolique dès 700°C pour la matrice ex-résine en présence de B_2O_3 pourrait s'expliquer par l'activation de l'oxydation des divers composés de la matrice ex-résine qui ne sont pas forcément réactifs sous air sec à ces températures (les liaisons Si-N4 notamment). La contribution de ces surfaces au processus global d'oxydation conduit alors à la formation de silice en quantité plus importante.

Dans le domaine des faibles P_{O_2} ($\ll 20$ kPa), l'augmentation de $P_{O_2}(g)$ conduit à une augmentation de la vitesse d'oxydation de la matrice. En revanche, un phénomène « d'amortissement » est noté pour les hautes $P_{O_2}(g)$ (20, 50 et 80 kPa). La température des essais étant fixée à 800°C, la vitesse de dissolution de la silice est supposée constante malgré l'augmentation de la teneur en oxygène du milieu. Comme la vitesse d'oxydation augmente, une couche d'oxyde protectrice se forme alors à la surface de la matrice réduisant sa vitesse d'oxydation.

Enfin, en première approximation, l'exploitation des constantes globales de vitesse permet de proposer une énergie d'activation apparente de 69 kJ.mol^{-1} pour le processus

d'oxydation de la matrice ex-résine en présence de B_2O_3 et un ordre partiel réactionnel de 0,4 associé à $P_{O_2}(g)$. Cette faible énergie d'activation témoigne alors de la forte réactivité de la matrice ex-résine en présence de B_2O_3 . Ces données restent à confirmer par des mesures dans une gamme plus large en température et P_{O_2} .

***V. Comportement en
oxydation/corrosion du
Cerasep®A40C***

V. Comportement en oxydation/corrosion du Cerasep®A40C

V.1.	Méthodologie	121
V.1.1.	Vieillissements réalisés	121
V.1.2.	Description des éprouvettes	122
V.2.	Comportement en oxydation/corrosion du Cerasep®A40C à 550°C	123
V.2.1.	Suivi des variations de masse des éprouvettes pendant leur vieillissement... ..	123
V.2.2.	Caractérisations mécaniques post-vieillissement et discussion des résultats	126
V.2.3.	Caractérisations morphologiques, physico-chimiques et discussion des résultats	135
V.3.	Comportement en oxydation/corrosion du Cerasep®A40C dans un mélange Air/H₂O 96/4 à pression atmosphérique	143
V.3.1.	Suivi des variations de masse des éprouvettes pendant leur vieillissement	143
V.3.2.	Propriétés mécaniques post-vieillissement.....	145
V.3.3.	Caractérisations morphologiques, analyses physico-chimiques et discussion des résultats.....	149
V.4.	Conclusion	156

Après la description de l'approche « multi-constituant » dans les chapitres 3 et 4, ce cinquième chapitre s'attache à la description des résultats obtenus dans « l'approche globale ».

L'objectif est ici de définir les conditions de fonctionnement critique ou non critique du Cerasep®A40C en fonction des conditions environnementales définies dans ces travaux de thèse :

- Température : 450 à 1000°C,
- Pression totale : 1 à 2 atm,
- Mélange gazeux Air/H₂O : 100/0, 96/4 et 90/10 respectivement P_{H₂O}/P_{O₂} de 0, 0,2 et 0,5.

Ce cinquième chapitre explique le comportement en oxydation/corrosion du Cerasep®A40C en fonction des conditions environnementales. Dans la première partie, la méthodologie appliquée est rappelée et les vieillissements réalisés sont listés. La partie 2 détaille les propriétés mécaniques en traction et les résultats des analyses physico-chimiques. Les comportements mécaniques en traction cyclée à 550°C des éprouvettes oxydées sont comparés à celui du matériau sain pour mettre en évidence l'influence des phénomènes d'oxydation. Des caractérisations morphologiques et physico-chimiques post mortem révèlent et localisent les dégradations du matériau. Dans la dernière partie, les domaines de fonctionnement critique/non critique du composite sont identifiés. Un tableau récapitulatif en annexe 1 résume l'ensemble des données sur toutes les éprouvettes de Cerasep®A40C vieilles (variation de masse, données mécaniques à rupture et bilan des caractérisations morphologiques).

V.1. Méthodologie

V.1.1. Vieillissements réalisés

Le comportement en oxydation/corrosion du Cerasep®A40C a été établi à partir d'éprouvettes vieilles de type haltère. Avant d'être vieilles, les éprouvettes sont pré-endommagées à température ambiante jusqu'à une contrainte de 150 MPa (contrainte rapportée à la section de la zone utile de l'éprouvette). Ceci permet la création d'un réseau de fissures au sein des éprouvettes avant leur vieillissement statique dans les fours d'oxydation/corrosion. Par la suite, les caractérisations mécaniques résiduelles des éprouvettes post-vieillissements sont mesurées en traction cyclée à chaud, à 550°C.

Les comportements mécaniques des éprouvettes vieilles sont alors comparés à ceux du composite non vieilli. Les caractérisations morphologiques et physico-chimiques sont réalisées sur les faciès de rupture et des coupes polies pour différentes orientations vis-à-vis des fibres.

Les différentes campagnes de vieillissement réalisées sont justifiées dans le chapitre 2 et sont résumées dans la Figure V-1.

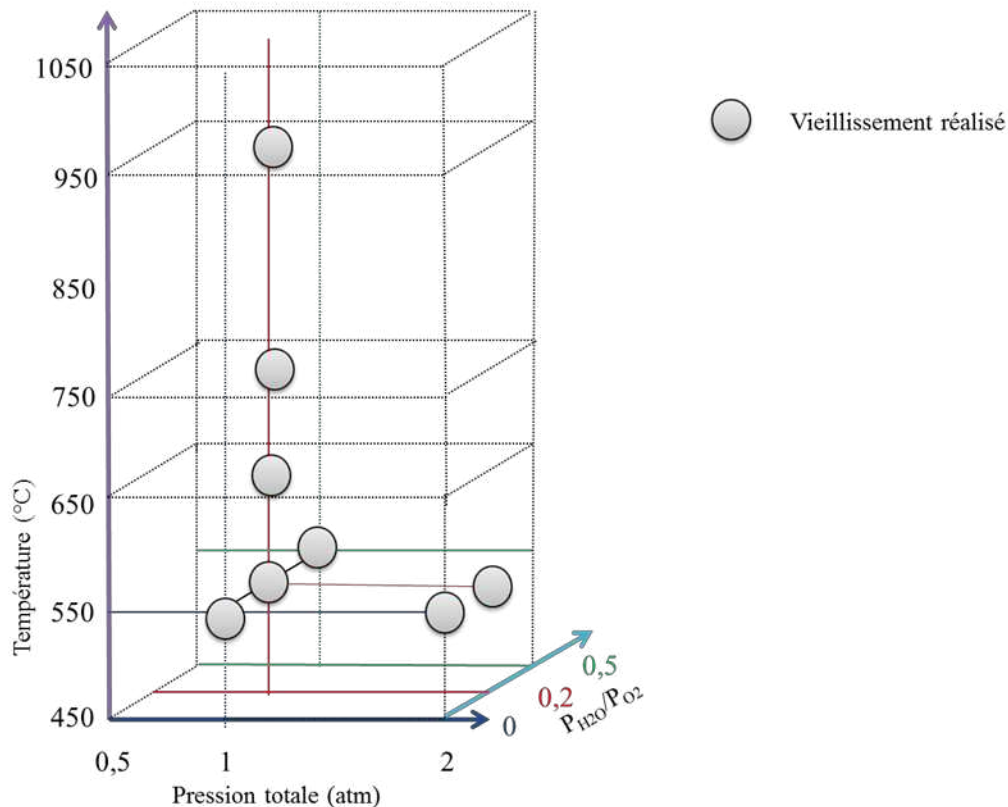


Figure V-1 : Représentation schématique des conditions expérimentales considérées dans ces travaux de thèse

L'influence de la pression totale ainsi que du mélange gazeux considéré sur la capacité du matériau à s'autoprotéger est apprécié par la comparaison des résultats obtenus sur les éprouvettes vieilles à 550°C. L'influence de la température est ensuite détaillée par l'analyse des résultats issus des campagnes réalisées pour une pression totale de 1 atm dans un mélange gazeux fixé Air/H₂O 96/4 soit un rapport de P_{H_2O}/P_{O_2} de 0,2.

V.1.2. Description des éprouvettes

La Figure V-2 définit les différentes zones pouvant être considérées pour les éprouvettes de type haltère :

- La zone vieillie, correspondant à la partie de l'éprouvette se situant dans la zone « chaude » du four (zone où la température = température de consigne $\pm 10^\circ\text{C}$ à pression atmosphérique et $\pm 25^\circ\text{C}$ à haute pression),
- La zone utile, représentant la zone fissurée lors des pré-endommagements à 150 MPa.

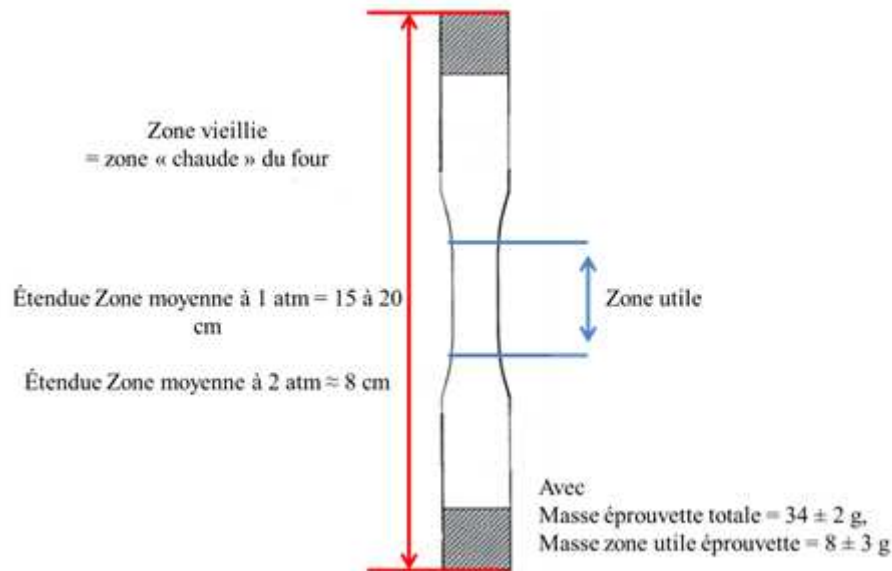


Figure V-2 : Illustration d'une éprouvette haltère du Cerasep®A40C avec distinction de la zone utile, de la zone vieillie

Lors des campagnes de vieillissement, les variations de masse des éprouvettes sont mesurées. Ces variations de masse pourront être rapportées soit à la masse de la zone utile correspondant à la partie pré-fissurée soit à la masse totale de l'éprouvette. Dans le cadre de ces travaux, il a été choisi de considérer la masse totale de l'éprouvette lors du calcul des variations de masses globales.

V.2. Comportement en oxydation/corrosion du Cerasep®A40C à 550°C

V.2.1. Suivi des variations de masse des éprouvettes pendant leur vieillissement

Les variations de masse des éprouvettes mesurées pendant les vieillissements traduisent le comportement global du composite dans les conditions considérées. A cette température, elles sont directement reliées au comportement des éléments borés, constituants les plus réactifs. Un gain de masse est associé à la production d'une phase oxyde condensée alors qu'une perte de masse représente la formation d'oxydes principalement volatiles conduisant à une consommation du matériau continue et linéaire dans le temps.

Les variations de masse mesurées en fonction du temps sont données pour des mélanges Air/H₂O et pressions totales variés (Figure V-3).

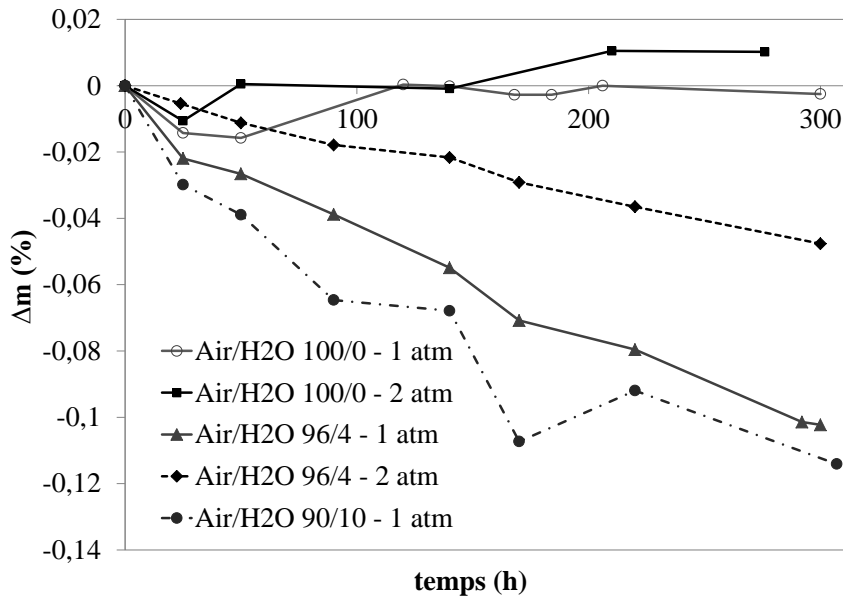


Figure V-3 : Variations massiques des éprouvettes de Cerasep®A40C vieillies dans des différents environnements gazeux oxydants et corrosifs avec une pression totale de 1 ou 2 atm à 550°C

Pour l'ensemble des éprouvettes vieillies et quelles que soient les campagnes, une perte de masse est observée pendant les premières 25 heures d'oxydation. Cette perte de masse très faible, de l'ordre de 0,03 %, peut être associée à l'oxydation des interphases accessibles via les fissures matricielles avant leur protection éventuelle par formation d'un oxyde condensée.

Par la suite, deux tendances peuvent être observées quelle que soit la pression totale. En présence de vapeur d'eau, des pertes de masse quasiment linéaires en fonction du temps sont mesurées. Ces pertes de masse peuvent être alors associées à une volatilisation continue d'une proportion constante des oxydes formés par oxydation/corrosion des couches matricielles. Sous air sec, les variations de masse sont positives et peu significatives et se stabilisent à partir de 140 heures. Ceci peut être relié (i) à des phénomènes d'oxydation/corrosion peu marqués, (ii) à une cicatrisation efficace des fissures matricielles et/ou (iii) à un équilibre entre vitesse de formation d'un oxyde condensé et vitesse de volatilisation. Dans la mesure où ces variations de masse varient quasi linéairement avec les temps d'expérimentation supérieurs à 25 heures, des vitesses linéaires de prise ou de perte de masse globale de l'éprouvette sont calculées à partir des points expérimentaux et sont données dans le Tableau V-1.

Température (°C)	Air/H ₂ O(g)	Pression totale (atm)	Vitesse de prise ou de perte de masse globale (g.h ⁻¹)	P _{O₂} (g) (kPa)	P _{H₂O} (g) (kPa)	P _{H₂O} /P _{O₂}
550	100/0	1	+ 3.10 ⁻⁶	20	0	0
550	100/0	2	+ 1,3.10 ⁻⁵	40	0	0
550	96/4	1	- 1,1.10 ⁻⁴	19	4	0,2
550	96/4	2	- 5,8.10 ⁻⁵	38	8	0,2
550	90/10	1	- 1,3.10 ⁻⁴	18	10	0,5

Tableau V-1 : Vitesse de prise ou de perte de masse calculée pour les vieillissements réalisés à 550°C sur éprouvettes haltères de Cerasep®A40C

A 1 atm, le vieillissement dans le mélange Air/H₂O 90/10 présente une vitesse de perte de masse plus élevée que celle obtenue dans le mélange Air/H₂O 96/4. En accord avec les résultats thermodynamiques présentés dans le chapitre IV (§IV.I.), la volatilisation du B₂O₃ (formée par oxydation du B₄C) est favorisée par l'augmentation de P_{H₂O}(g). En considérant que l'équilibre thermodynamique est toujours établi à l'interface liquide/gaz, la vitesse de volatilisation (limitée par convection et par diffusion) peut s'exprimer proportionnellement aux P_{H_xB_yO_z} et donc à P_{B₂O₃eq}.

Le calcul des P_{B₂O₃eq} dans les mélanges Air/H₂O 96/4 et 90/10 montre une élévation possible des vitesses de volatilisation d'un facteur 4. Expérimentalement, cette augmentation est limitée à un facteur 1,2. En présence d'humidité, les couches matricielles riches en SiC deviennent plus réactives, il est alors possible qu'elles apportent une contribution positive dans la variation de masse globale de l'éprouvette induisant le décalage entre la partie expérimentale et le calcul. Cette différence peut aussi s'expliquer par le fait d'avoir choisi de rapporter la perte de masse à l'éprouvette entière et non pas à la zone utile.

Dans un mélange gazeux fixé, l'augmentation de la pression totale conduit à un accroissement de la vitesse d'oxydation des couches B-C, mais la quantité résiduelle d'oxyde condensé dépend du rapport P_{H₂O}/P_{O₂} dans le milieu gazeux. Sous air sec, le vieillissement réalisé à 2 atm présente un léger gain de masse au bout des 300 heures d'expérimentation témoignant des phénomènes d'oxydation plus importants qu'à pression atmosphérique.

Sous air humide, dans le mélange Air/H₂O 96/4 (P_{H₂O}/P_{O₂} de 0,2), l'augmentation de la pression totale jusqu'à 2 atm entraîne une diminution de la vitesse de perte de masse (environ 2 fois plus faible que celle à 1 atm).

L'augmentation de la pression totale entraîne une augmentation proportionnelle de $P_{O_2(g)}$ et de $P_{H_2O(g)}$. Compte tenu des ordres partiels réactionnels associés à $O_2(g)$ dans la loi cinétique d'oxydation du B-C et à H_2O dans la quantité d'espèces $H_xB_yO_z$ en équilibre, une augmentation de la vitesse d'oxydation des couches B-C supérieure à celle de la volatilisation du B_2O_3 formée est attendue. Enfin, l'élévation de la pression totale de 1 à 2 atm conduit à un abaissement de la vitesse des gaz d'un facteur 2 (à débit total constant et température ambiante). L'évacuation des espèces hydroxydes est alors plus lente impliquant une limitation de la volatilisation du B_2O_3 .

Les variations de masse obtenues pour ces premiers vieillissements ont permis de mettre en évidence l'influence de la pression totale et P_{H_2O}/P_{O_2} du milieu environnant sur la compétition des phénomènes mis en jeu dans la formation et volatilisation du B_2O_3 dans le Cerasep®A40C. Il est néanmoins important de se rendre compte des faibles variations de masse mesurées et donc de la faible réactivité du matériau dans ces conditions de température et pour des temps de vieillissement de 300 heures. En effet, la plus grande variation de masse relevée est de l'ordre de $-0,12\%$ ce qui représente une perte de masse globale de l'éprouvette de 36 mg environ. Lors des caractérisations morphologiques post-vieillessement, de faibles dégradations sont alors attendues.

V.2.2. Caractérisations mécaniques post-vieillessement et discussion des résultats

Remarques préliminaires sur la validité des essais

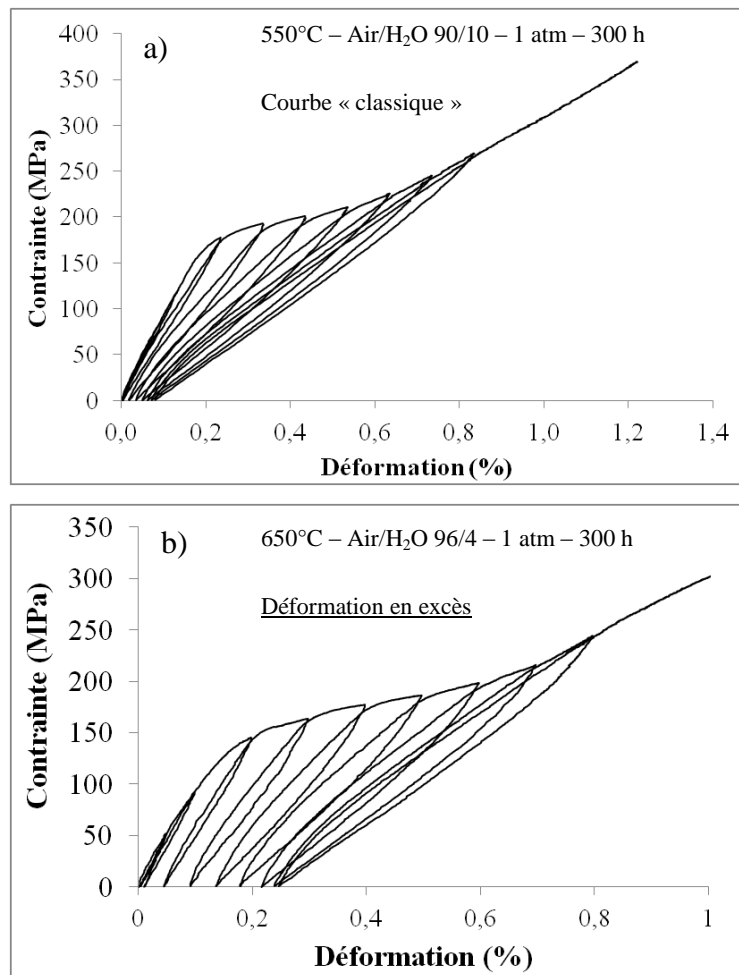
Les mesures des propriétés mécaniques résiduelles post-vieillessement ont été réalisées à partir de traction cyclée à chaud (550°C). Lors de ces essais mécaniques, des problèmes ont été rencontrés.

Dans un premier temps, des ruptures hors zone utile ont été constatées pour certaines des éprouvettes testées. La zone de rupture est présentée pour l'ensemble des éprouvettes caractérisées en annexe 1. Ces ruptures non conformes peuvent s'expliquer par un gradient thermique existant dans le montage de l'éprouvette avec une différence de plus de 400°C entre la zone utile et la zone de serrage.

Dans un deuxième temps, l'analyse des courbes de comportement a révélé des difficultés lors de la mise en place des essais mécaniques et de leur réalisation. Les courbes de comportement qui suivent montrent les 3 cas de figures rencontrés lors de ces caractérisations (Figure V-4).

La courbe a) représente une courbe de comportement habituellement observée pour les éprouvettes de Cerasep®A40C avec des déformations résiduelles généralement comprises entre 0 et 0,15%. Le graphe b) illustre un des premiers comportements inattendus puisqu'une nette augmentation de l'évolution des déformations résiduelles est remarquée. D'autant plus, que cette augmentation n'est pas justifiée par les résultats obtenus lors des caractérisations morphologiques et physico-chimiques des éprouvettes.

La dernière courbe de comportement c) illustre le cas de figure opposé au cas précédent puisque l'évolution des déformations résiduelles est décroissante au cours de l'essai et atteint mêmes des valeurs négatives. Ce type de comportement impliquerait que l'éprouvette ait été en compression et non pas en traction lors du test mécanique.



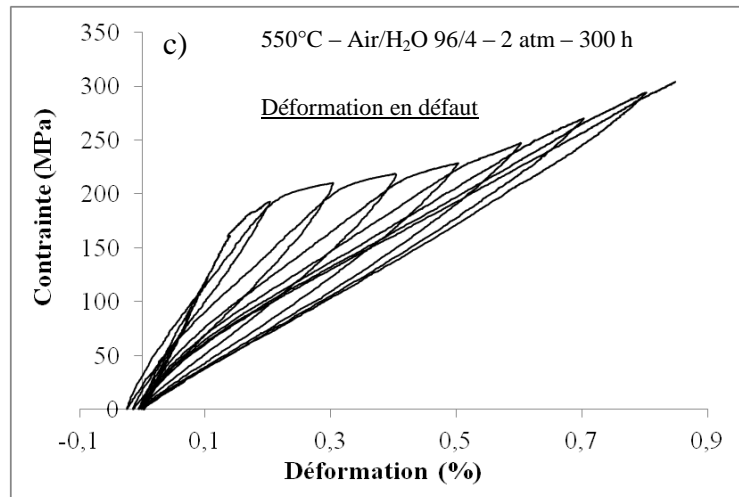


Figure V-4 : Exemple de courbes de comportement global obtenues sur les éprouvettes de Cerasep®40C en traction cyclée à 550°C

Lors des essais, un seul extensomètre est placé sur l'éprouvette ne permettant pas d'obtenir un déplacement moyen. Le déplacement mesuré est alors un déplacement local témoignant de la déformation du matériau au point de mesure. Ainsi, un mauvais alignement de l'éprouvette dans les mors de l'appareil de traction peut entraîner pendant l'essai des chargements non homogènes générant des comportements locaux différents au sein d'une même éprouvette (traction ou compression).

Enfin, une mauvaise fixation et un glissement de l'extensomètre sur l'éprouvette peuvent aussi justifier de ces mesures de déformations résiduelles peu conventionnelles.

Les courbes de comportement présentant les problèmes d'acquisition en déformation ne sont alors que partiellement exploitées. Les déformations à rupture pourraient être sous estimées dans le cas d'une évolution de la déformation relevant des mises en compression à charge nulle. A l'opposé, les déformations à rupture pour les courbes de comportement avec une évolution des déformations résiduelles excessives sont peu représentatives, puisqu'elles surestiment la déformation à rupture réelle du matériau.

Dans le cas de rupture des éprouvettes dans les mors ou congés, les données à rupture peuvent être extraites. Le comportement de l'éprouvette testée reste correct mais il est probable que les données à rupture (contrainte et déformation) soient inférieures à celle attendues.

Exploitations des courbes de comportements mécaniques post-vieillissements

Les éprouvettes vieilles à 550°C conservent globalement en traction cyclée à 550°C un comportement endommageable non linéaire typique des composites SiC/Si-B-C. Les propriétés mécaniques à rupture des éprouvettes sont référencées dans les graphiques qui suivent (Figure V-5 et Figure V-6).

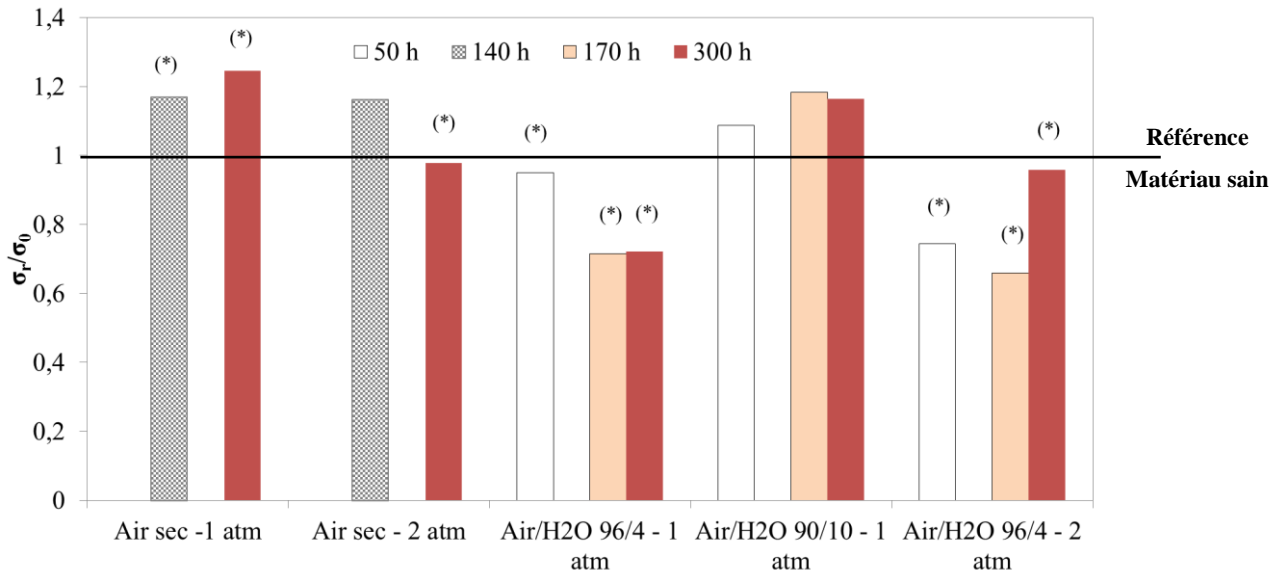


Figure V-5 : Evolution de la contrainte à la rupture en traction cyclée à 550°C des éprouvettes de type haltère vieilles à 550°C en fonction du temps et des conditions de vieillissement (pression totale et mélange Air/H₂O)

Légende : (*) éprouvette ayant rompu hors de de la zone utile en traction cyclée à 550°C

Les vieillissements effectués à 550°C ne modifient pas significativement les valeurs de la contrainte à rupture σ_r . En effet, il ne faut pas tenir compte de l'abaissement de 30 % de la contrainte à rupture post-vieillessement pour les éprouvettes vieilles dans le mélange Air/H₂O 96/4 pendant 170, 300 h à 1 atm et pendant 170 h à 2 atm : les 3 éprouvettes ont rompu dans les mors et/ou congés pendant l'essai de traction. La valeur observée de σ_r est donc une valeur par défaut de la contrainte à rupture. Cette rupture a pu être engendrée par un amorçage de fissure au niveau des talons de l'éprouvette lors du serrage dans les mors. En ce sens, les éprouvettes vieilles dans des conditions les plus sévères (mélange Air/H₂O 90/10) ne montrent pas d'abaissement de la contrainte à rupture du matériau, du moins après 300h. Ces données sont d'autant plus fiables que les 3 éprouvettes vieilles dans ces conditions ont rompu dans la zone utile.

Les plus faibles valeurs des ϵ_r sont cohérentes avec celles des σ_r pour les essais mécaniques avec une rupture prématurée.

Le fort abaissement des déformations (environ 30 %) est également relevé pour les éprouvettes vieilles dans un mélange Air/H₂O 96/4 pendant 170, 300 h à 1 atm et pendant 170 h à 2 atm. Pour les mêmes raisons expliquées précédemment, cet abattement n'est pas représentatif des propriétés mécaniques à rupture des éprouvettes vieilles.

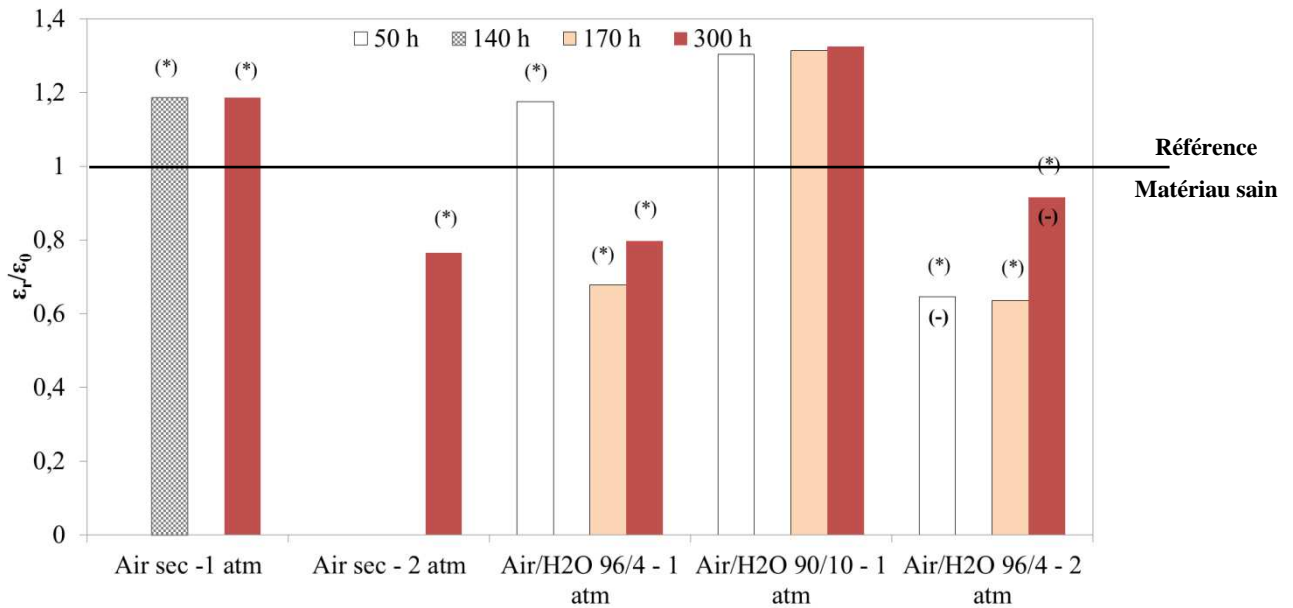


Figure V-6 : Evolution de la déformation à la rupture en traction cyclée à 550°C des éprouvettes de type haltère vieilles à 550°C en fonction du temps et des conditions de vieillissement (pression totale et mélange Air/H₂O)

Légende: (*) éprouvette ayant rompu hors de de la zone utile en traction cyclée à 550°C
 (-) évolution des déformations en défaut lors des essais en traction cyclée à 550°C

Les évolutions des modules sécants sont déterminées à partir des courbes contrainte-déformation des éprouvettes haltères testées en traction cyclée à 550°C (sans déplacement de l'éprouvette dans les mors). L'évolution E/E_0 permet de suivre l'état d'endommagement dans le matériau au cours de l'essai jusqu'à sa rupture (Figure V-7). Pour s'affranchir de la dispersion du matériau, il est choisi de considérer le paramètre d'endommagement E/E_0 (avec E le module sécant des boucles d'hystérésis et E_0 le module initial de l'éprouvette calculé à partir du pré-endommagement à 150 MPa).

Pour les éprouvettes vieilles sous air sec, il est constaté un endommagement plus rapide que pour le matériau de référence, entraînant cependant peu de conséquences sur les propriétés mécaniques à rupture du matériau (Figure V-7). L'analyse des ouvertures de cycle

et des déformations résiduelles en fonction de la contrainte maximale suivent cette tendance (Figure V-8 et Figure V-9). Les évolutions observées sont similaires à celle obtenue sur le matériau non oxydé.

Quelle que soit la pression totale considérée 1 ou 2 atm, les vieillissements réalisés sous air sec à 550°C n'entraînent pas de modifications significatives du comportement mécanique du Cerasep®A40C (résultats en accord avec les variations de masse mesurées).

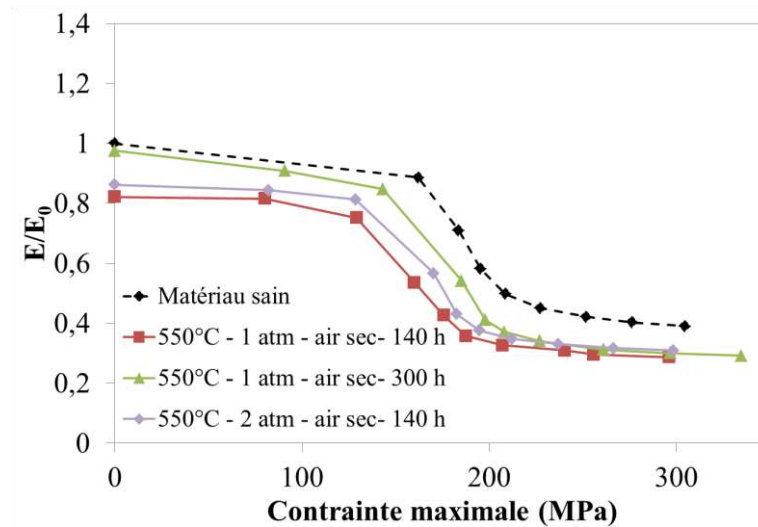


Figure V-7 : Evolution du module sécant en fonction de la contrainte maximale appliquée des éprouvettes de Cerasep®A40C vieillies à 550°C sous air sec et de l'éprouvette de référence non oxydée

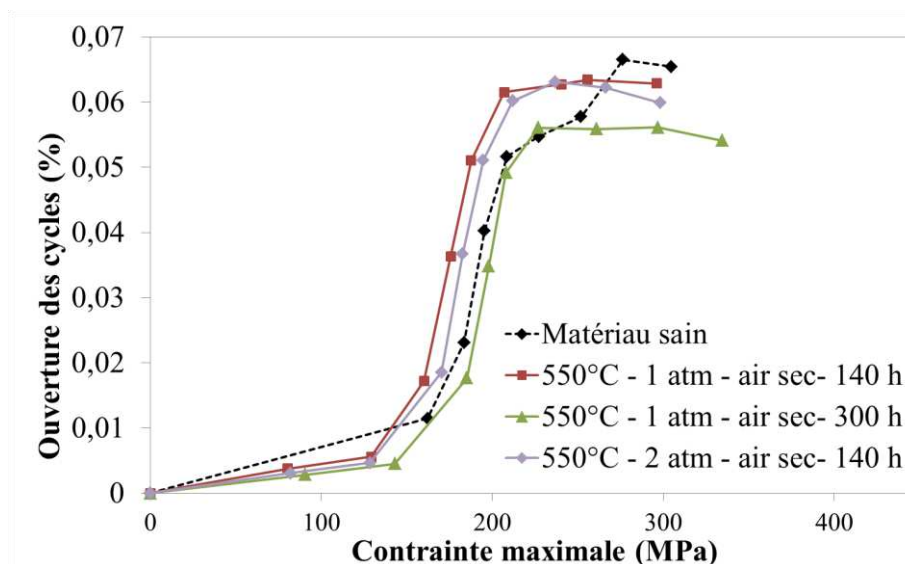


Figure V-8 : Evolution des ouvertures de cycle en fonction de la contrainte maximale appliquée des éprouvettes de Cerasep®A40C vieillies à 550°C sous air sec et de l'éprouvette de référence non oxydée

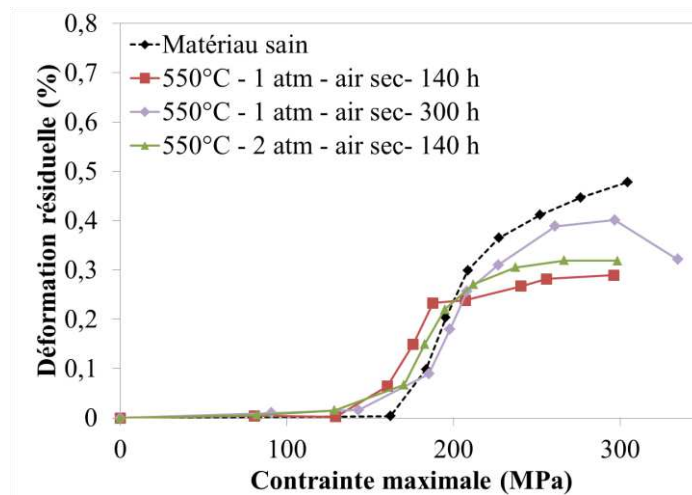


Figure V-9 : Evolution des déformations résiduelles en fonction de la contrainte maximale appliquée des éprouvettes de Cerasep®A40C vieillies à 550°C sous air sec et de l'éprouvette de référence non oxydée

Les éprouvettes vieillies sous air humide présentent globalement un endommagement plus rapide que celui observé pour les éprouvettes vieillies sous air sec et le matériau non oxydé (Figure V-10). Les vieillissements sous air humide entraînent alors des modifications dans le matériau influençant le comportement mécanique du Cerasep®A40C. L'endommagement peut en effet devenir plus important par l'action faiblement protectrice du verre et/ou la création d'espaces libres au niveau des interfaces fibres-matrice dans ces conditions d'oxydation/corrosion. En d'autres termes, la limite du domaine linéaire est abaissée (glissement entre fibre et matrice) et la fissuration matricielle commence à plus faible contrainte entraînant une saturation à un niveau de sollicitation moins élevé.

La comparaison de l'évolution des modules sécants des éprouvettes vieillies dans les deux mélanges Air/H₂O permet de voir que les éprouvettes vieillies dans le mélange 96/4 présentent un endommagement plus critique que les autres. Cela peut s'expliquer par la différence de réactivité des constituants riches en SiC. Cette dernière augmente avec la teneur en vapeur d'eau du milieu environnant. Il est alors possible que les modifications de la rugosité de surface par formation d'une couche de silice plus épaisse dans le mélange Air/H₂O 90/10 limitent l'endommagement du matériau vieilli dans ces conditions comparativement à celui vieilli dans le mélange Air/H₂O 96/4.

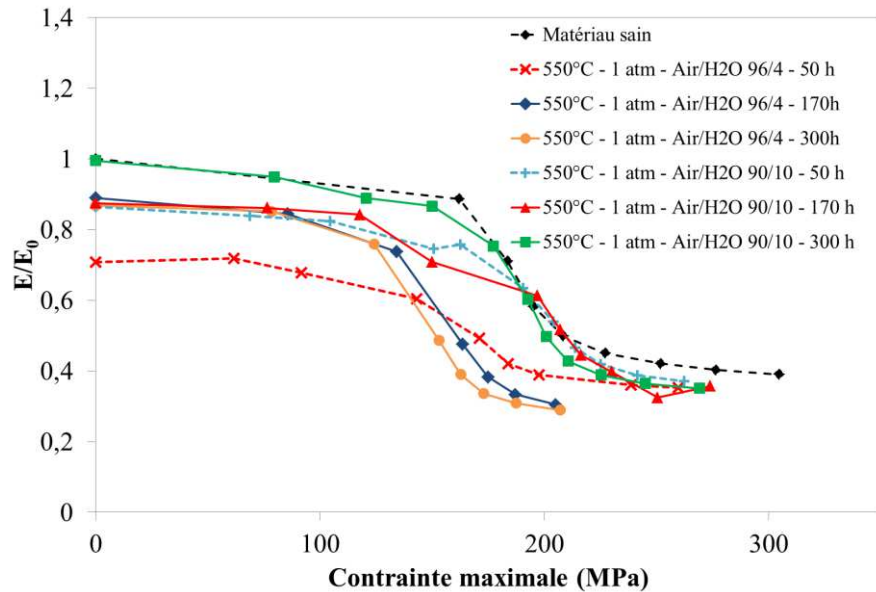


Figure V-10 : Evolution du module sécant en fonction de la contrainte maximale appliquée des éprouvettes de Cerasep®A40C vieillies à 550°C sous air humide et de l'éprouvette de référence non oxydée

Les ouvertures de cycles mesurées pour les éprouvettes vieillies sous air humide sont plus élevées que celles mesurées pour le matériau sain. Ce phénomène caractérise une augmentation des longueurs déliées associée à un affaiblissement de la liaison fibre-matrice (Figure V-11).

Il est aussi intéressant de constater que les éprouvettes vieillies dans le mélange Air/H₂O 96/4 présentent un affaiblissement de la liaison fibre-matrice légèrement plus marqué que les éprouvettes vieillies dans le mélange Air/H₂O 90/10. Ce phénomène peut être expliqué par les mêmes raisons données précédemment pour les évolutions des modules sécants (modification des surfaces « frottantes » riches en SiC par formation d'une couche de silice plus épaisse dans le mélange Air/H₂O 90/10).

Les valeurs plus élevées de déformations résiduelles traduisent aussi une dégradation plus marquée des éprouvettes vieillies, notamment dans le mélange Air/H₂O 96/4 après 50 heures (Figure V-12). En accord avec les variations de masse des éprouvettes vieillies à 550°C, il est noté que ces premières heures correspondraient à une oxydation des interphases accessibles via les fissures matricielles. Dans ce faible temps, les processus d'oxydation/corrosion des couches matricielles ne conduisent pas à la formation d'oxyde liquide cicatrisant en quantité suffisante pour combler l'entrée des fissures et limiter la consommation des interphases.

La disparition de ce lien entre fibre et matrice provoque ainsi un abaissement de l'efficacité du transfert de charge. Aucune modification notable des surfaces libérées ne se produit pour augmenter la contrainte de cisaillement interfacial.

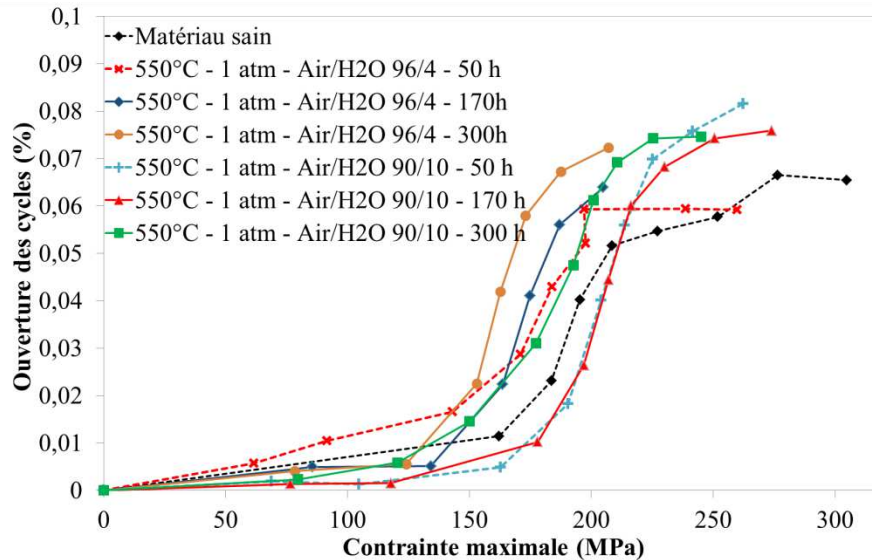


Figure V-11 : Evolution des ouvertures de cycle en fonction de la contrainte maximale appliquée des éprouvettes de Cerasep®A40C vieillies à 550°C sous air humide et de l'éprouvette de référence non oxydée

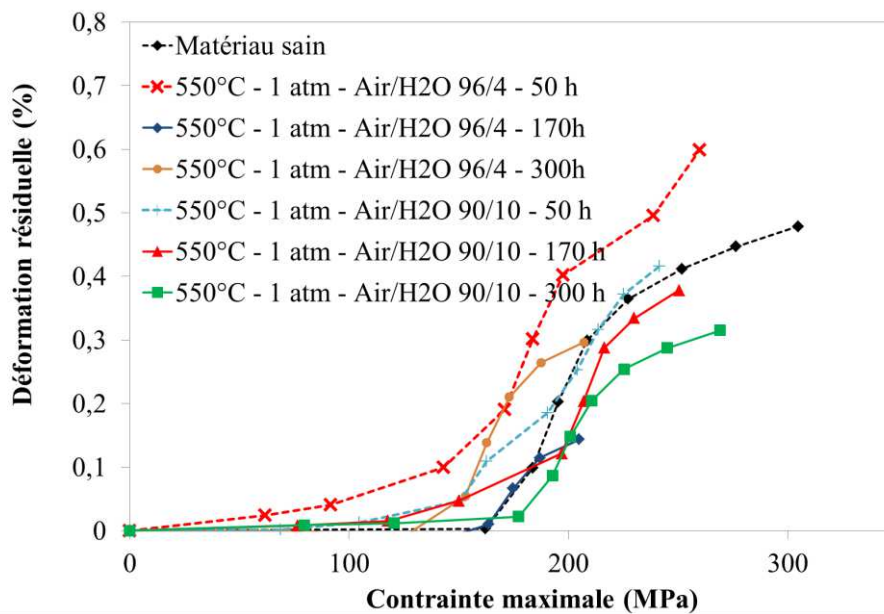


Figure V-12 : Evolution des déformations résiduelles en fonction de la contrainte maximale appliquée des éprouvettes de Cerasep®A40C vieillies à 550°C sous air humide et de l'éprouvette de référence non oxydée

V.2.3. Caractérisations morphologiques, physico-chimiques et discussion des résultats

- Vieillessement sous air sec

L'observation des faciès de rupture et des coupes polies des éprouvettes vieillesse à 550°C sous air sec à une pression totale de 1 ou 2 atm met en évidence les faibles dégradations des matériaux dans ces conditions de vieillessement.

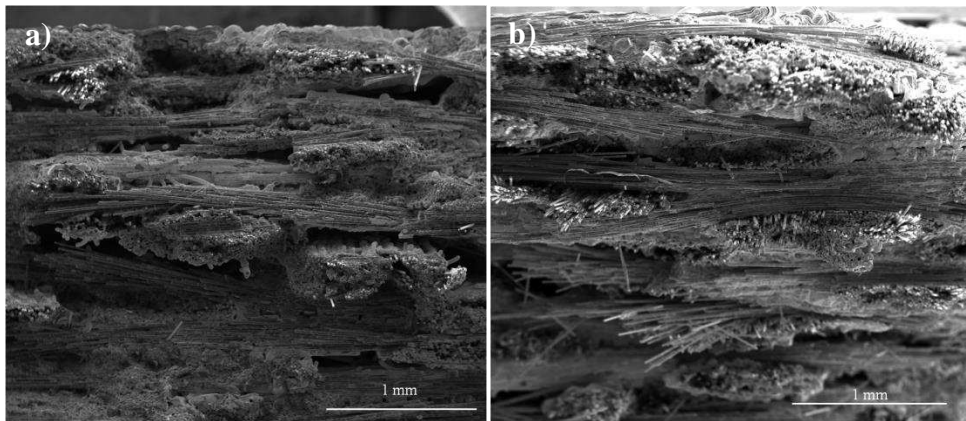


Figure V-13 : Micrographies MEB des faciès de rupture en traction cyclée à 550°C des éprouvettes de Cerasep®A40C oxydées sous air sec à 550°C pendant 300 h a) à pression atmosphérique 1 atm, b) à 2 atm

Les faciès de rupture observés révèlent un mode de rupture non fragile uniforme sur la section avec un déchaussement des fibres similaire à celui observé sur matériau sain de l'ordre de $400 \pm 200 \mu\text{m}$ quel que soit le temps de vieillessement. Des cartographies EDS ont été réalisées à la surface de ces faciès, ils n'ont pas permis de détecter des zones à forte concentration en oxygène révélatrice de la présence d'oxyde que ce soit au niveau des couches matricielles ou dans les torons fibreux. Enfin, l'analyse du faciès des fibres (Figure V-14) des éprouvettes vieillesse sous air sec montre globalement des miroirs assez étendus (Figure V-15) témoignant de leur rupture à faible énergie.

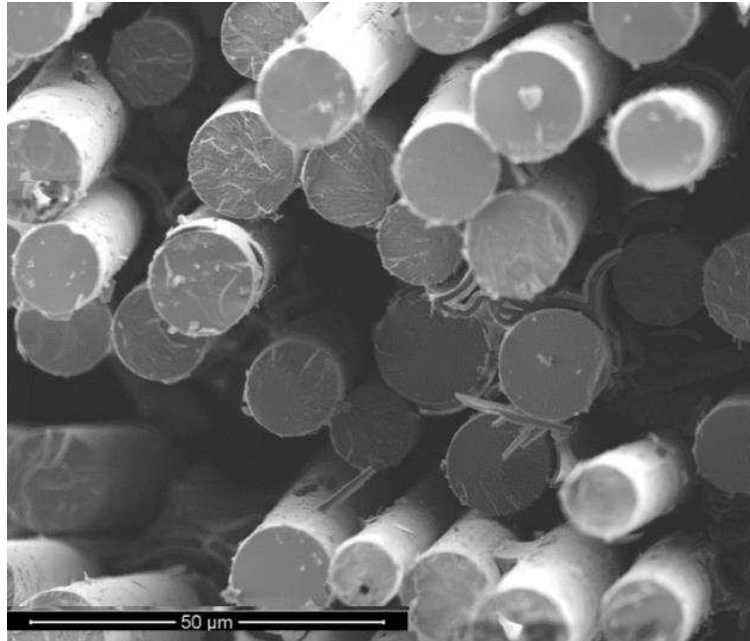


Figure V-14 : Micrographie MEB des faciès de rupture des fibres pour l'éprouvette de Cerasep®A40C vieillie sous air sec à 550°C à pression atmosphérique pendant 300 h

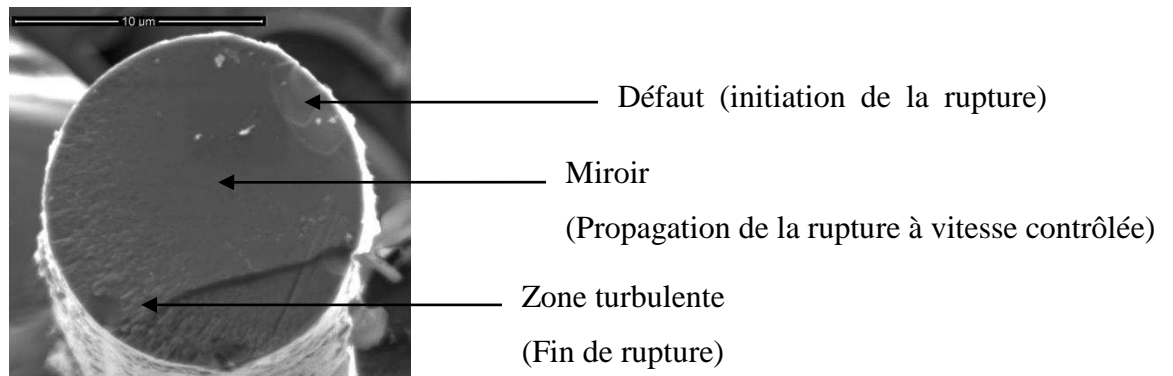


Figure V-15 : Micrographie MEB d'un faciès de rupture d'une fibre typiquement observé pour les éprouvettes de Cerasep®A40C vieilles sous air sec à 550°C à 1 ou 2 atm

Les observations des coupes polies (longitudinales ou transversales) révèlent un matériau très peu dégradé à 550°C sous air sec à 1 ou 2 atm. Les couches extérieures matricielles des éprouvettes vieilles ne montrent pas de changements morphologiques significatifs même après 300 heures de vieillissement (Figure V-16). Des cartographies EDS ont permis de montrer le maintien de l'interphase pyrocarbone autour des fibres Nicalon 207 dans les premières strates (sous le seal-coat) du Cerasep®A40C quelles que soient les conditions de vieillissement sous air sec (Figure V-17).

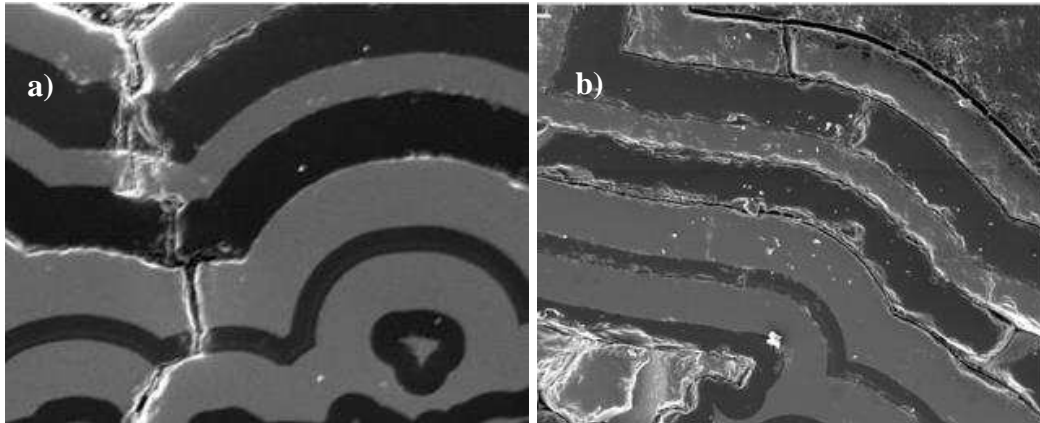


Figure V-16: Micrographies MEB du seal-coat de coupes polies transversales à l'axe de sollicitation des éprouvettes de Cerasep®A40C oxydées sous air sec à 550°C pendant 300 h a) à 1 atm, b) à 2 atm

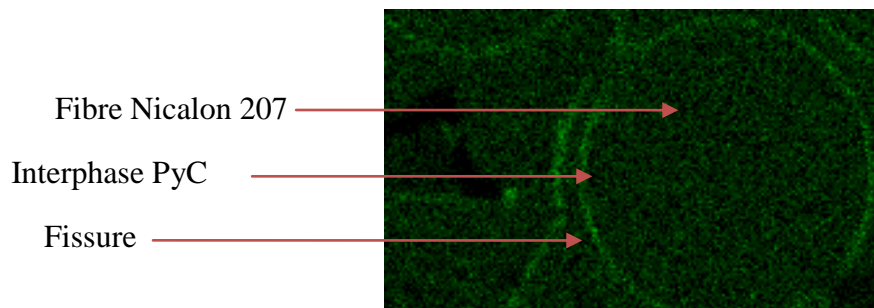


Figure V-17 : Cartographie EDS donnant la répartition du carbone dans la première strate de l'éprouvette vieillie autour d'une fibre Nicalon 207 proche d'une fissure à 550°C sous air sec à 1 atm pendant 300 h

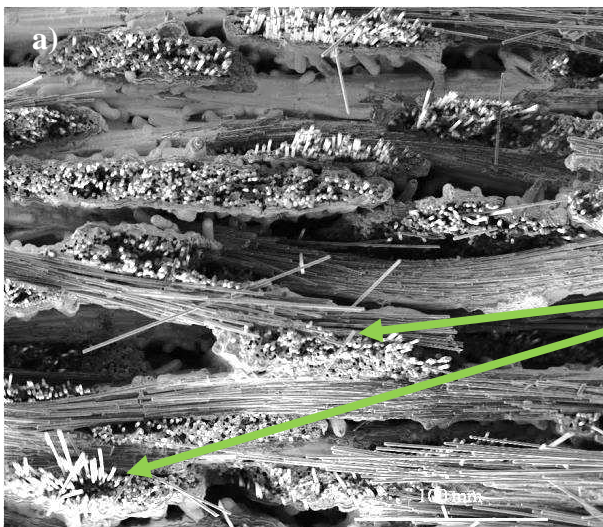
Sous air sec, on s'attend à ce que le B_2O_3 formé par oxydation ne soit pas volatilisé significativement et colmate les fissures matricielles. Les caractérisations chimiques n'ont cependant pas permis de mettre en évidence la présence d'oxyde : sa quantité est certainement trop faible pour être détectée. Cette hypothèse est en accord avec les très faibles variations de masse mesurées pendant 300 heures d'oxydation ($< 0,01\%$). Néanmoins, une protection du renfort fibreux à cœur et en périphérie du matériau s'avère efficace. Ces conditions de vieillissement ne sont pas pénalisantes pour le Cerasep®A40C, puisqu'au bout de 300 heures de vieillissement les propriétés mécaniques à rupture des éprouvettes sont maintenues malgré un endommagement légèrement plus rapide que le matériau sain.

- Vieillissement sous air humide

Pour les éprouvettes vieillies sous air humide (Air/H₂O 96/4 et 90/10) à 1 atm et sous Air/H₂O 96/4 à 2 atm, les faciès de rupture évoluent en fonction du temps de vieillissement.

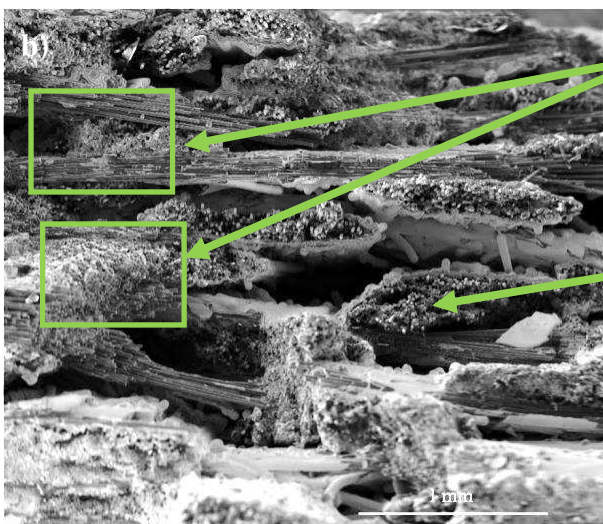
Ainsi, les éprouvettes vieilles pendant 50 heures possèdent des faciès similaires à celui observé pour le matériau non oxydé, avec des longueurs moyennes d'extraction de fibres du même ordre de grandeur ($400 \pm 200 \mu\text{m}$).

En revanche, pour des temps supérieurs, les faciès de rupture présentent à la fois des zones de rupture « classique » semblables à celles observées sur le composite non oxydé avec déchaussement des fibres ($400 \pm 200 \mu\text{m}$) et des zones de rupture fragile (les fibres ont rompu dans le plan matriciel). Ces faciès et/ou zone seront nommés faciès de rupture et/ou zone « mixte » (Figure V-18).



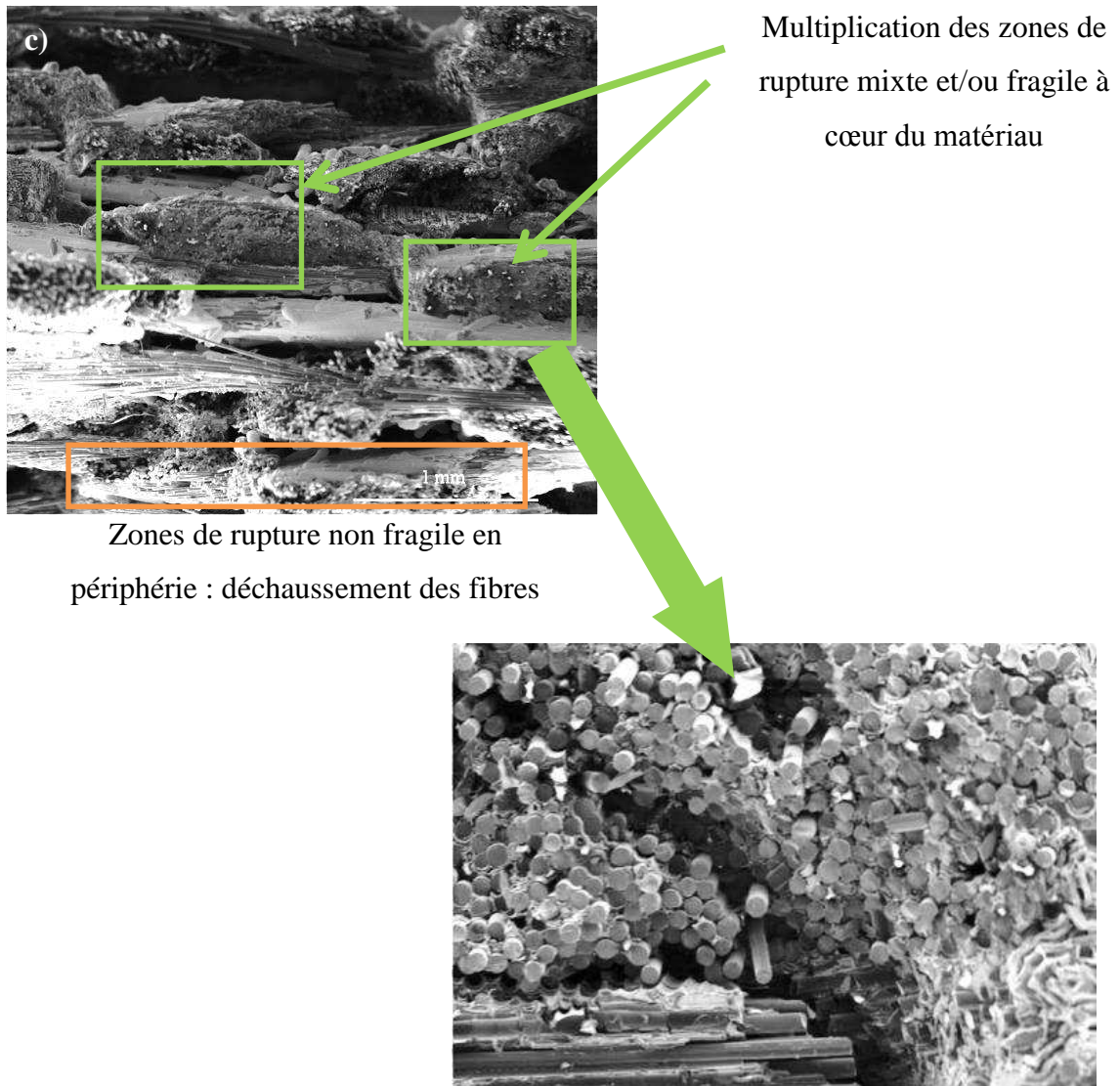
Faciès de rupture similaire au faciès de rupture du matériau non oxydé

Déchaussement des fibres



Apparition de zones de rupture mixte à cœur du matériau

Diminution des longueurs d'extraction de fibre



**Figure V-18: Micrographies MEB des faciès de rupture en traction cyclée à 550°C des éprouvettes de Cerasep®A40C oxydées sous air humide Air/H₂O 96/4 à 550°C à pression atmosphérique pendant a) 50 h, b) 170 h et c) 300 h
d) Agrandissement d'une zone de rupture mixte**

Ces zones de rupture fragile se caractérisent par des ruptures de fibres avec : (1) le défaut responsable de la rupture de type surfacique et (2) la faible étendue du miroir indiquant une rupture pour une énergie très élevée. A l'opposé, les fibres en périphérie du matériau, qui ont rompu avec un déchaussement notable présentent des faciès avec des zones "miroir" plus étendues (Figure V-19). Cette différence de comportement indique que les fibres en périphérie ont rompu à plus faible énergie.

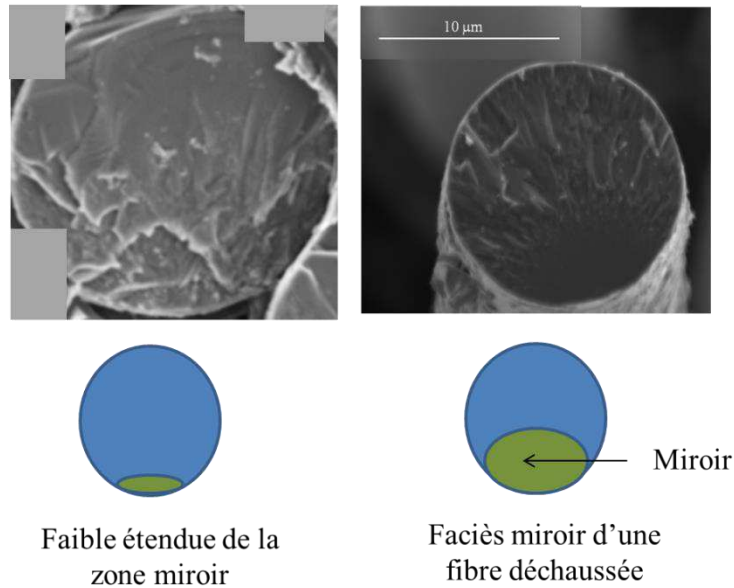


Figure V-19 : Faciès de rupture des fibres observés dans des zones de rupture fragile et non fragile

L'observation des coupes polies révèle pour toutes les éprouvettes vieilles sous air humide à 550°C, des zones de décohésion le long des couches matricielles B-C. Ces zones de décohésion peuvent être expliquées par la présence d'un verre au niveau de ces interfaces, qui a ensuite été arraché lors des étapes de polissage en raison de sa fragilité. Néanmoins, la réalisation de cartographie chimique au niveau de ces décohésions n'a mis en évidence que des zones comblées par la résine d'enrobage. Ces décohésions correspondent alors à des espaces vides créés le long des couches B-C lors des vieillissements des éprouvettes. Comparativement, les éprouvettes vieilles à 2 atm avec la vitesse de perte de masse la moins élevée présentent des zones de décohésion moins marquées.

Enfin, les couches matricielles riches en SiC étant moins réactives ont des interfaces moins dégradées que celles des couches B-C.

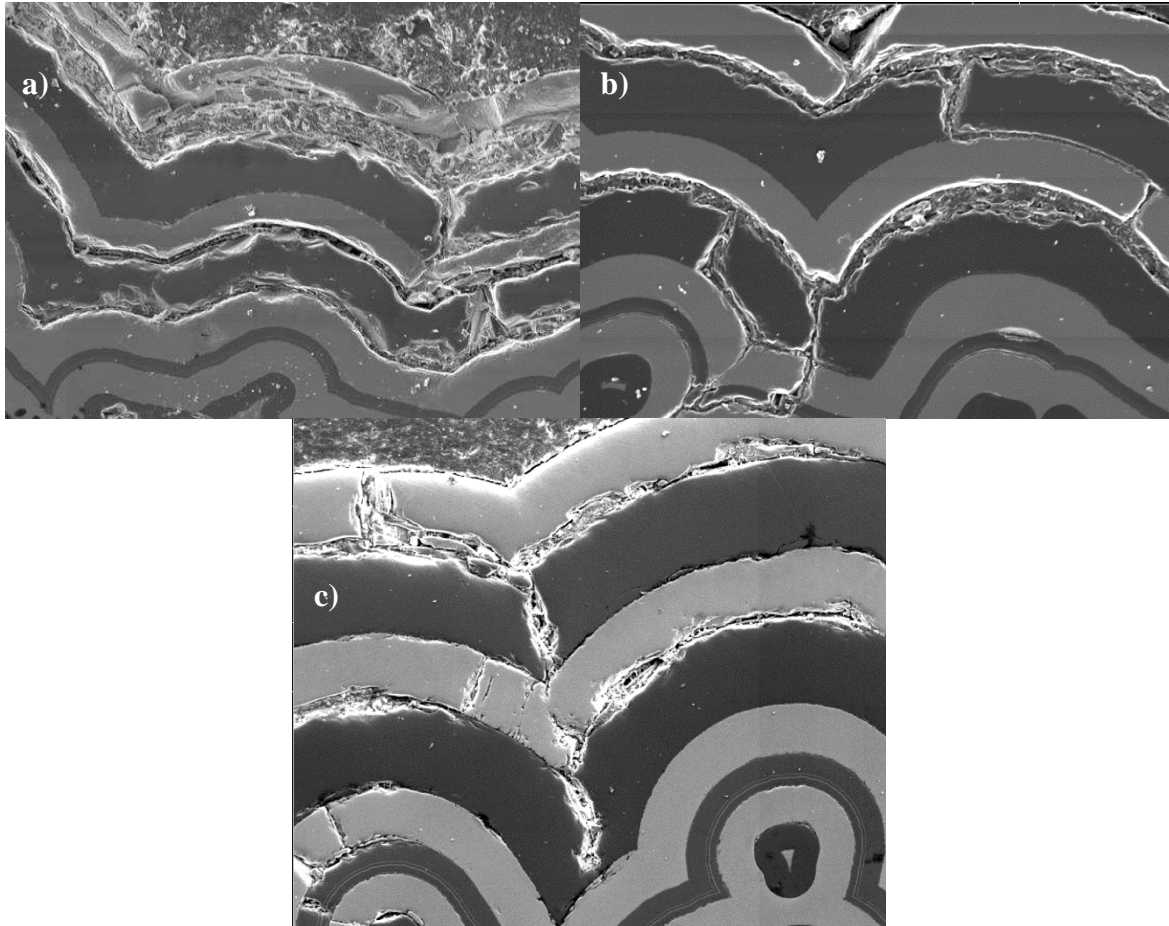


Figure V-20 : Micrographies MEB du seal-coat de coupes polies des éprouvettes de Cerasep®A40C oxydées sous Air/H₂O a) 96/4, b) 90/10 à pression atmosphérique, c) 96/4 à 2 atm à 550°C pendant 300 h

A 550°C, sous air humide, quelle que soit la pression totale considérée, des modifications du faciès de rupture ont pu être constatées. Des zones de rupture mixte ont été observées principalement à cœur du matériau. Une analyse statistique du nombre de ces zones en fonction du temps de vieillissement a été réalisée. Ainsi, l'augmentation du temps d'oxydation des éprouvettes conduit à une élévation du nombre de torons ayant rompu brutalement dans le faciès de rupture (Figure V-21). Les dégradations chimiques des éprouvettes par oxydation/corrosion induisent alors ces modifications. Dans ces conditions, les espèces hydroxydes gazeuses ($H_xB_yO_z$) formées peuvent diffuser vers l'extérieur via les fissures matricielles, mais aussi vers l'intérieur du matériau. La dissolution de ces hydroxydes, dans la silice formée par l'oxydation des constituants riches en SiC, notamment les fibres, contribue à augmenter grandement leurs vitesses d'oxydation (augmentation de la perméabilité de la couche de SiO_2).

La rugosité de surface des fibres augmente avec cette couche de SiO₂ non uniformément répartie. Les déplacements fibre-matrice sont limités, voire bloqués, entraînant une élévation de la contrainte interfaciale τ [Jacobson1999, More2001].

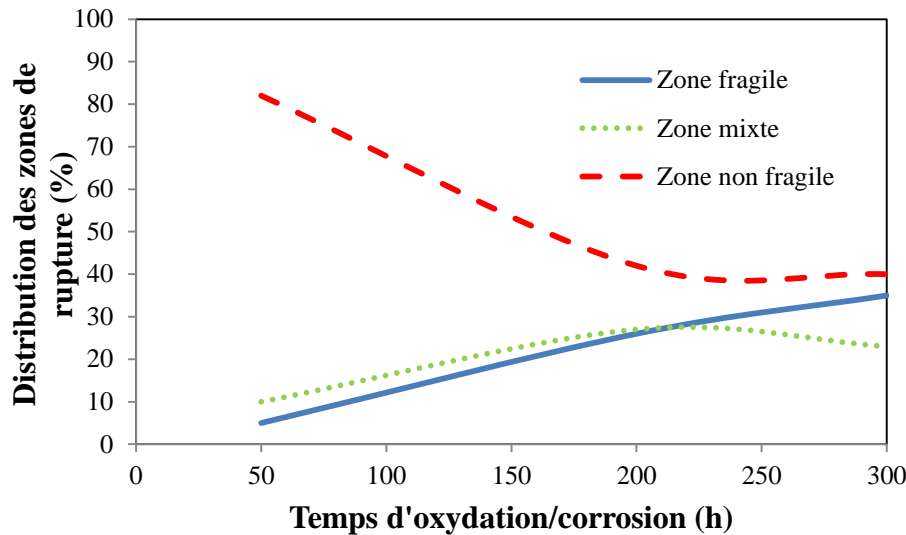


Figure V-21 : Distribution statistique des différentes zones de rupture (fragile, non fragile, mixte) au sein des éprouvettes de Cerasep®A40 vieillies sous air humide (Air/H₂O 96/4) à 550°C à pression atmosphérique en fonction du temps de vieillissement

La présence de silice autour des fibres dans les zones de rupture fragile et/ou mixte n'a pas été mise en évidence lors des caractérisations physico-chimiques. L'observation des faibles étendues des zones "miroir" de ces fibres témoigne néanmoins de l'augmentation de la contrainte τ dans ces zones en accord avec l'explication donnée précédemment. A plus longue durée ($t \gg 300$ heures), un collage des fibres « efficace et décelable » pourrait entraîner un comportement fragile du composite.

En outre, la comparaison des éprouvettes vieillies dans le mélange Air/H₂O 96/4 et dans le mélange 90/10 n'a pas révélé de différence morphologique notable en accord avec les faibles vitesses de perte de masse mesurées. Les dégradations constatées se situent dans les premières couches matricielles et notamment le long des couches B-C. Au niveau de ces couches ou en fond de fissure, aucune trace de verre n'a été mise en évidence. Néanmoins, la présence de résine d'enrobage le long des couches B-C indique la création d'espace vide lors de l'oxydation du Cerasep®A40C. Les espaces de B-C consommés n'ont pas été comblés par le B₂O₃ qui est entièrement volatilisé.

Les caractérisations physico-chimiques du renfort fibreux n'ont pas révélé de dégradations significatives à cœur ou en périphérie du matériau : la présence des interphases de PyC a pu être vérifiée. De plus, aucune zone écaillée n'a été observée autour des fibres, ce qui aurait pu témoigner de la présence éventuelle d'un verre friable et arraché lors des étapes de polissage. Les résultats sont identiques pour les éprouvettes vieillies à 550°C dans le mélange Air/H₂O 96/4 à 2 atm avec des dégradations morphologiques moins marquées que celles oxydées à 1 atm, en accord avec les variations de masse mesurées.

Malgré des conditions de vieillissement variables à 550°C, les caractérisations morphologiques ne permettent pas de révéler des modifications significatives en fonction de la pression totale (1 ou 2 atm) ou du mélange gazeux considéré (Air/H₂O 96/4 ou 90/10). Le temps maximal de 300 heures de vieillissement n'est sûrement pas suffisant pour dégrader de manière notable le Cerasep®A40C en accord avec les propriétés mécaniques des éprouvettes.

Ces conditions correspondent cependant toutes à des conditions de non cicatrisation du matériau.

V.3. Comportement en oxydation/corrosion du Cerasep®A40C dans un mélange Air/H₂O 96/4 à pression atmosphérique

V.3.1. Suivi des variations de masse des éprouvettes pendant leur vieillissement

Les variations de masse des éprouvettes vieillies entre 550 et 950°C dans un mélange Air/H₂O 96/4 à pression atmosphérique sont données dans la Figure V-22.

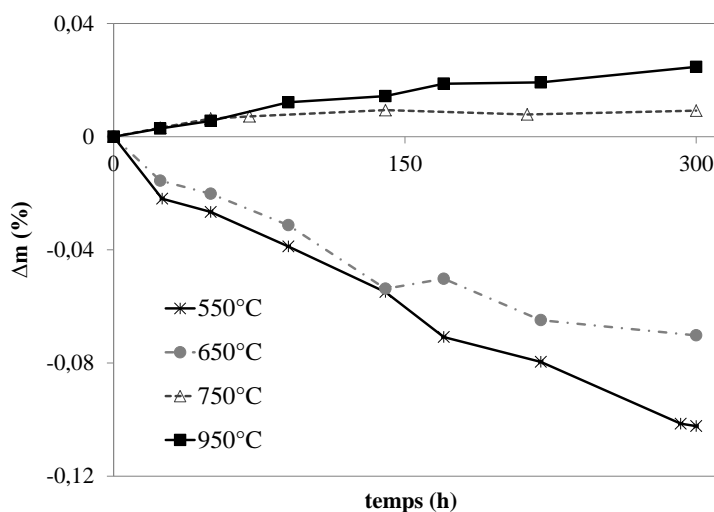


Figure V-22 : Variations massiques des éprouvettes de Cerasep®A40C vieillies dans le mélange gazeux Air/H₂O 96/4 à pression atmosphérique entre 550 et 950°C

En fonction de la température, deux comportements peuvent être distingués. Ainsi, pour les températures de 550 et 650°C, une perte de masse quasi linéaire est mesurée dans le temps. Alors que pour les températures supérieures, 750 et 950°C, un gain de masse est mesuré.

Les pertes de masse sont associées à une volatilisation continue d'une proportion constante et quasi totale des oxydes formés par oxydation/corrosion des couches matricielles alors que les gains de masse indiquent la formation d'oxydes condensés au sein du composite lors de son vieillissement. Dans la mesure où ces variations de masse sont quasi linéaires sur les temps d'expérimentation supérieurs à 25 heures, des vitesses de prise ou de perte de masse globale sont calculées à partir des points expérimentaux et sont présentées dans le Tableau V-2.

Température (°C)	Vitesse de prise ou de perte de masse (g.h ⁻¹)
550	- 1,1.10 ⁻⁴
650	- 8,6.10 ⁻⁵
750	+ 2,6.10 ⁻⁵
950	+ 8,1.10 ⁻⁵

Tableau V-2 : Vitesse de prise ou de perte de masse calculée pour les vieillissements dans un mélange Air/H₂O 96/4 à pression atmosphérique sur éprouvettes haltères de Cerasep®A40C

L'augmentation de la température dans un milieu gazeux donné conduit respectivement à l'augmentation de la vitesse d'oxydation des couches matricielles B-C [Garitte2007] et à la diminution de la vitesse de volatilisation du B₂O₃ formé en accord avec les résultats thermodynamiques du chapitre IV. A 550 et 650°C, les pertes de masse quasiment linéaires en fonction du temps traduisent la consommation du matériau et plus précisément la récession des couches matricielles B-C. La vitesse de volatilisation du B₂O₃ devient égale à la vitesse d'oxydation de B-C qui est alors incapable de se protéger. En considérant que l'équilibre thermodynamique est toujours établi à l'interface liquide/gaz, quel que soit le processus réactionnel limitant, la vitesse de volatilisation peut s'exprimer proportionnellement aux pressions partielles P_{H_xByO_z} et donc à P_{B₂O₃eq}. Le calcul des pressions partielles P_{B₂O₃eq} à 550 et 650°C dans le mélange Air/H₂O 96/4 montre un abaissement de la vitesse de volatilisation du B₂O₃ d'un facteur 1,8.

Cette valeur est très proche du facteur expérimental de 1,3 calculé à partir des vitesses de perte de masse à 550 et 650°C. Ainsi, bien que le matériau soit un composite multi-constituant, son comportement en oxydation est fortement dépendant de celui du matériau B-C à ces basses températures.

Les campagnes de vieillissement à 750 et 950°C révèlent en revanche des variations de masse positives, et ce, dès les premières heures de vieillissement. Cela s'explique par la formation d'un oxyde condensé au sein du composite. Comme il a été dit précédemment, l'élévation de la température conduit à une augmentation de l'oxydation des couches matricielles B-C et inversement à un fort abaissement de la vitesse de volatilisation de B_2O_3 . Le calcul des $P_{B_2O_3eq}$ révèle une diminution des pressions de B_2O_3 d'un facteur 4 entre 550 et 950°C. Entre 750 et 950°C, cette diminution n'est que d'un facteur 1,3. Expérimentalement, la vitesse de prise de masse à 950°C est multipliée par 3 par rapport à celle mesurée à 750°C.

Le gain de masse observé qui est beaucoup plus grand que celui prévu théoriquement s'explique par la contribution des éléments riches en silicium pour ces températures et notamment la couche Si-B-C (réactive dès 800°C). Ces deux températures indiquent alors la compétition entre (i) la formation du B_2O_3 , (ii) sa volatilisation en présence de $H_2O(g)$, (iii) la formation de silice protectrice par l'oxydation des couches matricielles riches en SiC et (iv) la dissolution par le B_2O_3 de la silice formée.

V.3.2. Propriétés mécaniques post-vieillessement

Les éprouvettes vieilles à 550, 650 et 750°C ont toutes rompu dans les mors ou les congés entraînant alors une sous-estimation des propriétés mécaniques à rupture du matériau après vieillissement. A titre indicatif, l'abaissement de la contrainte peut excéder 30% pour ces éprouvettes. Ces résultats ne permettent pas de corréler l'évolution de la contrainte à rupture aux vieillissements réalisés.

En revanche, les éprouvettes vieilles à 950°C ont rompu dans la zone utile avec des contraintes jugées équivalentes à celle du matériau non oxydé quel que soit le temps de vieillissement (Figure V-23).

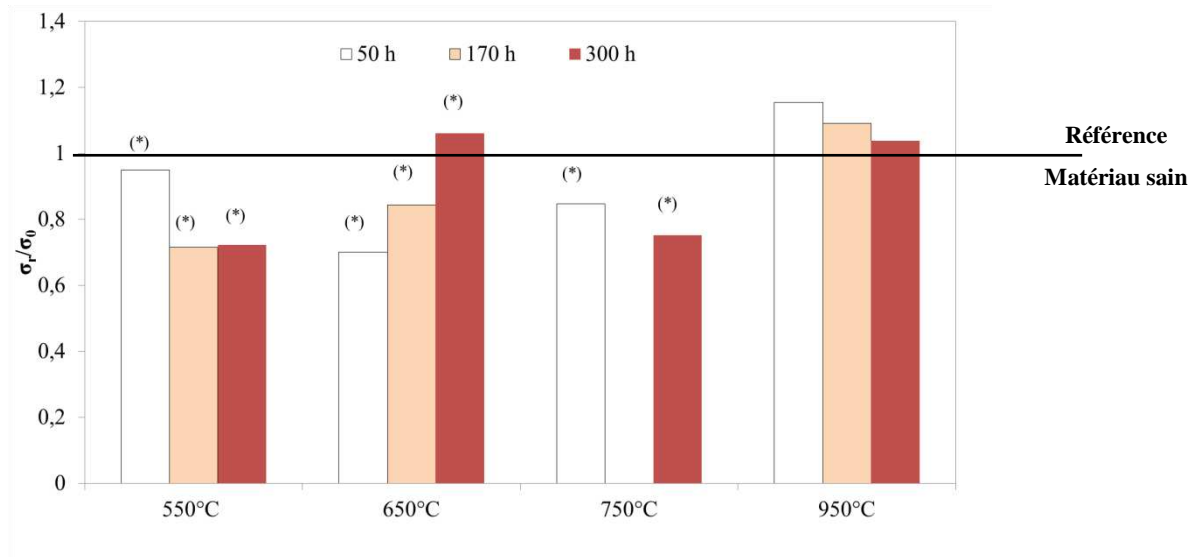


Figure V-23 : Evolution de la contrainte à la rupture en traction cyclée à 550°C des éprouvettes de type haltère vieilles à 550°C en fonction du temps et des conditions de vieillissement (pression totale et mélange Air/H₂O)

Légende: () éprouvette ayant rompu hors de de la zone utile en traction cyclée à 550°C*

La comparaison des déformations à rupture des éprouvettes est difficile suite aux problèmes rencontrés lors des essais mécaniques pour les éprouvettes vieilles à 650 et 750°C. Elles sont néanmoins présentées dans la Figure V-24 et fournies à titre indicatif. Comme il est attendu, les courbes globales mécaniques traduisant un comportement en compression avec des déformations très faibles voir négatives, révèlent des abaissements notables des valeurs des déformations à rupture. A l’opposé, les courbes de comportement avec des évolutions de déformation « en excès » indiquent une valeur au-dessus de celle du matériau non oxydé.

Les éprouvettes vieilles à 950°C présentent des déformations à rupture équivalentes à celles mesurées sur le matériau sain témoignant de la faible influence du vieillissement sur le Cerasep®A40C.

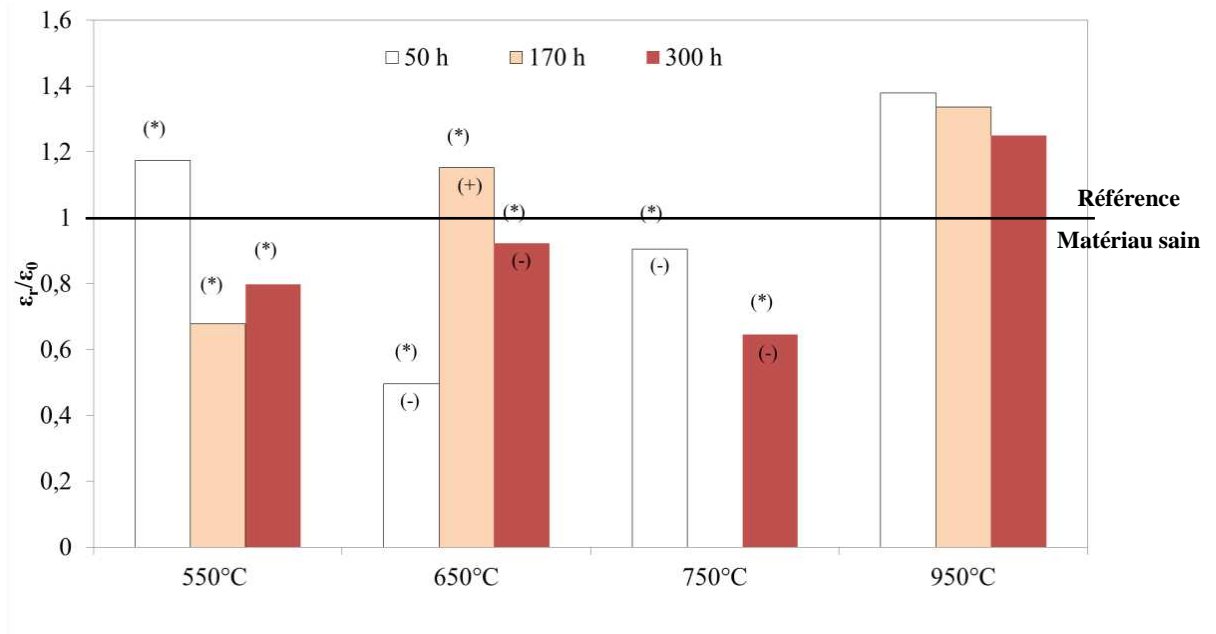


Figure V-24 : Evolution de la déformation à rupture en traction cyclée à 550°C des éprouvettes de type haltère vieilles à 550°C en fonction du temps et des conditions de vieillissement (pression totale et mélange Air/H₂O)

Légende: (*) éprouvette ayant rompu hors de la zone utile en traction cyclée à 550°C

(-) ou (+) évolution des déformations respectivement en défaut ou en excès lors des essais

Les exploitations (évolutions du paramètre d'endommagement, des ouvertures de cycle et des déformations résiduelles) sont présentées pour les éprouvettes vieilles à 550 et 950°C dans le mélange Air/H₂O 96/4 à pression atmosphérique dans les figures V-25 à V-27. Pour ces éprouvettes, aucun problème d'enregistrement des déplacements n'a été identifié lors des essais de traction cyclée à 550°C post-vieillesissement.

L'évolution du paramètre d'endommagement E/E_0 des éprouvettes vieilles à 550°C a déjà été présentée dans la première partie de chapitre. Les éprouvettes vieilles à 950°C présentent un endommagement très similaire au matériau de référence non oxydé. Néanmoins, une rigidification des éprouvettes est constatée pour les faibles contraintes pouvant être attribuée à la présence de silice formée par oxydation des couches matricielles riches en SiC.

Cet endommagement différent pour les éprouvettes vieilles à 950 et 550°C sont en accord avec les variations de masse mesurées.

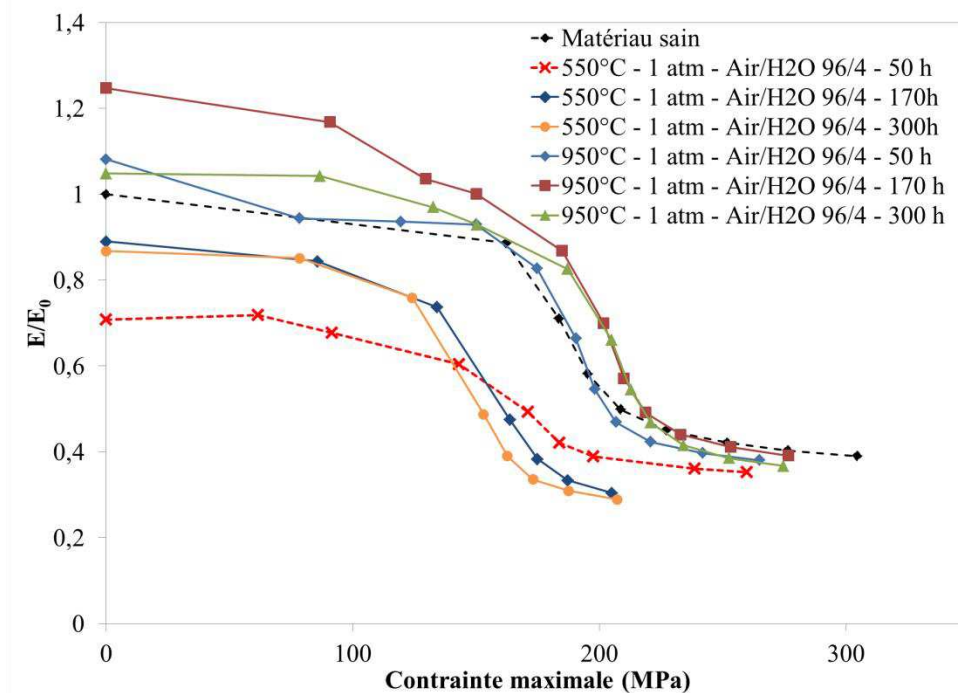


Figure V-25 : Evolution du paramètre d'endommagement E/E_0 en fonction de la contrainte maximale appliquée des éprouvettes de Cerasep®A40C vieillies à 550 et 950°C sous air humide à pression atmosphérique

Les évolutions des ouvertures de cycles et des déformations résiduelles (Figure V-26 et Figure V-27) témoignent également de dégradations bien différentes en fonction de la température de vieillissement. Les éprouvettes vieillies à 550°C présentent une augmentation rapide des ouvertures de cycles et des déformations résiduelles caractéristiques résultant d'un affaiblissement de la liaison fibre-matrice favorisant le glissement des fibres dans la gaine matricielle.

En revanche, celles vieillies à 950°C présentent des ouvertures de cycles et des déformations résiduelles globalement similaires à celles observées sur le matériau non oxydé. Néanmoins, les ouvertures de cycles des éprouvettes vieillies augmentent de manière plus significative à partir de 200 MPa. Cela implique alors un affaiblissement de la liaison fibre-matrice plus important que dans le matériau sain. Cet affaiblissement peut-être expliqué par la présence éventuelle d'un oxyde liquide remplaçant progressivement l'interphase de carbone lors de l'essai mécanique à 550°C favorisant le glissement de la fibre dans la gaine matricielle.

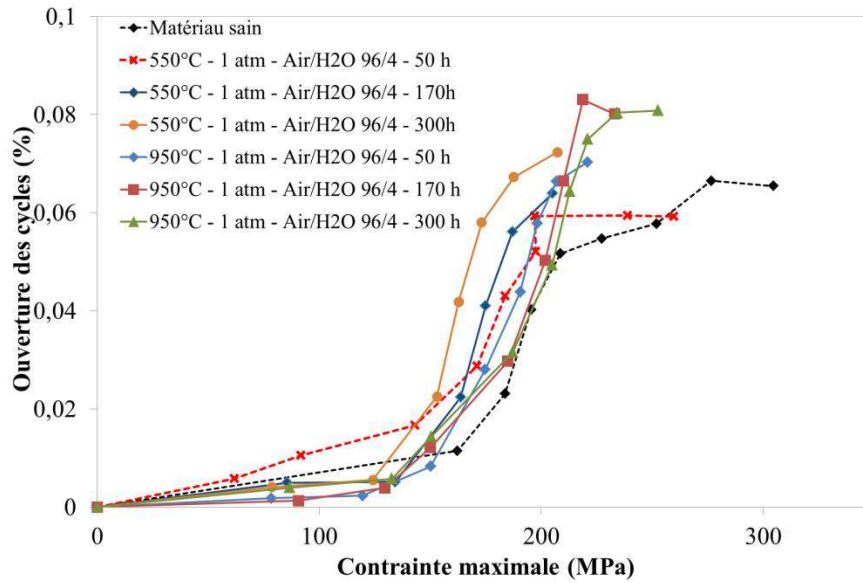


Figure V-26 : Evolution des ouvertures de cycle en fonction de contrainte maximale appliquée des éprouvettes de Cerasep®A40C vieillies à 550 et 950°C sous air humide à pression atmosphérique

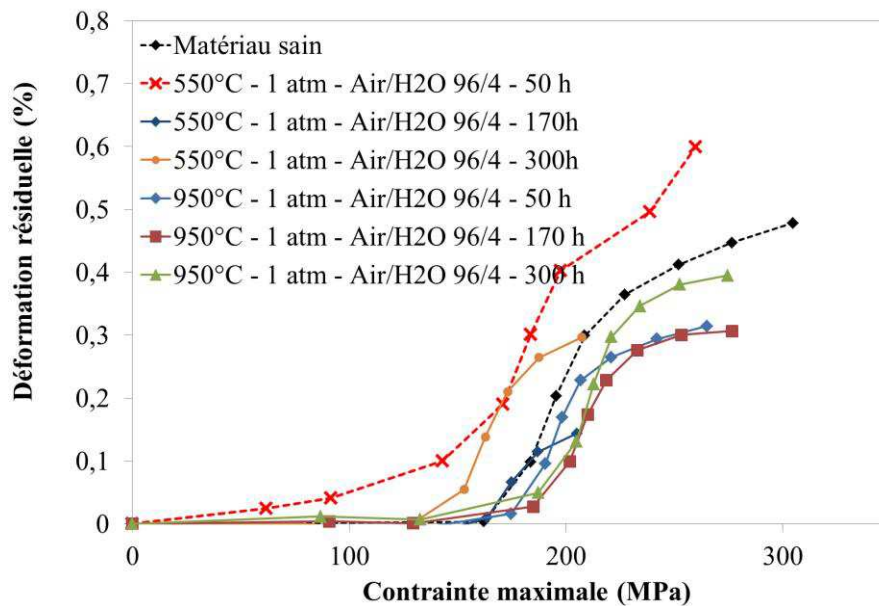


Figure V-27 : Evolution des déformations résiduelles en fonction de la contrainte maximale appliquée des éprouvettes de Cerasep®A40C vieillies à 550 et 950°C sous air humide à pression atmosphérique

V.3.3. Caractérisations morphologiques, analyses physico-chimiques et discussion des résultats

Compte tenu des variations de masse mesurées lors des campagnes de vieillissement à 550, 650, 750 et 950°C dans le mélange Air/H₂O 96/4 à 1 atm, il est choisi de présenter les résultats des caractérisations morphologiques en deux parties.

La première partie est consacrée aux campagnes réalisées à 550 et 650°C entraînant toutes les deux des pertes de masse du matériau dans le temps. A l'opposé, la deuxième partie présente les résultats obtenus sur les éprouvettes vieilles à 750 et 950°C qui présentent des gains de masse quel que soit le temps d'oxydation/corrosion.

- Vieillissements à 550 et 650°C

Les analyses morphologiques et physico-chimiques des éprouvettes vieilles à 550°C ont déjà été présentées (§V.2.3). Elles sont ici juste rappelées et comparées à celles des éprouvettes vieilles à 650°C.

Quelle que soit la température considérée, 550 ou 650°C, l'aspect des faciès de rupture des éprouvettes évolue dans le temps. Ainsi, à partir de 170 heures de vieillissement, des zones de rupture mixte apparaissent au sein du faciès de rupture avec diminution des longueurs de déchaussement des fibres (Figure V-28).

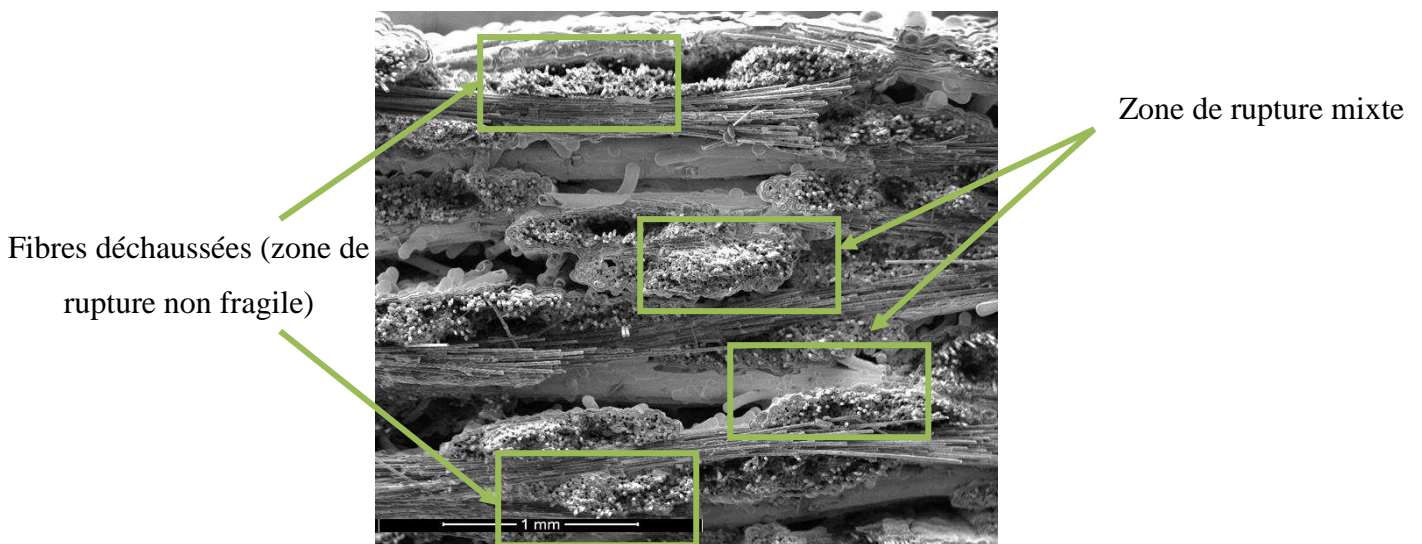


Figure V-28 : Micrographie MEB du faciès de rupture de l'éprouvette de Cerasep®A40C vieillie pendant 300 h à 650°C dans le mélange Air/H₂O 96/4 à 1 atm

L'observation des faciès de rupture des fibres conduit aux mêmes conclusions établies précédemment (Figure V-29).

Dans les zones de rupture fragile et/ou mixte, les fibres présentent des zones "miroir" peu étendues témoignant de leur rupture sous des contraintes locales élevées comparativement aux zones "miroir" des fibres extraites. Enfin, aucune trace de verre boré n'a été détectée au niveau des faciès de rupture.

Les sections polies des éprouvettes vieillies à 650°C s'apparentent également à celles observées à 550°C avec la présence de zones de décohésion le long des couches matricielles B-C. Ces espaces sont créés lors de l'oxydation du matériau. Les couches SiC et Si-B-C sont peu dégradées en accord avec leur faible réactivité vis-à-vis de l'oxydation/corrosion.

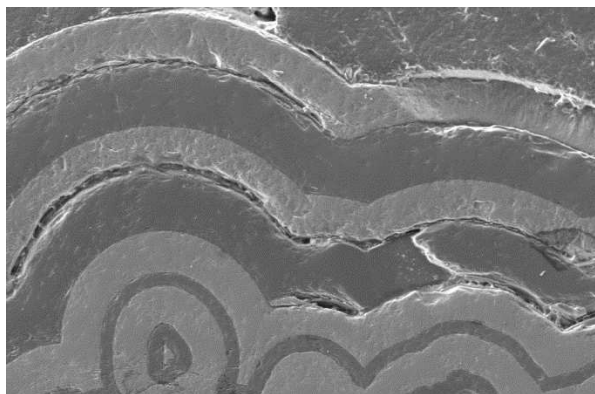


Figure V-29 : Micrographie MEB du seal-coat d'une coupe polie d'une éprouvette de Cerasep®A40C oxydée sous Air/H₂O 96/4 à 650°C à pression atmosphérique pendant 300 h

Néanmoins, ces dégradations restent localisées au voisinage des premières couches du seal-coat. L'observation des fibres des premières strates du matériau ne montre pas de propagation de l'oxydation à cœur. La présence des interphases de pyrocarbone est toujours détectée par cartographies EDS. Enfin, les analyses chimiques en fond de fissures ou au niveau des zones de décohésion le long des couches matricielle B-C ne révèlent pas la présence de verre.

A pression totale et composition du mélange gazeux fixées, l'augmentation de la température de 550 à 650°C conduit à une diminution de la vitesse de volatilisation du B₂O₃ alors que la vitesse d'oxydation des couches B-C augmente. Néanmoins, quelle que soit la température, la variation de masse mesurée est une perte de masse quasiment linéaire en fonction du temps de vieillissement témoignant de la récession entretenue du matériau dans ces conditions de température et de P_{H₂O}/P_{O₂}.

Des problèmes de glissement des éprouvettes dans les mors lors des essais mécaniques ne permettent pas de réaliser l'exploitation proposée dans ces travaux pour les matériaux vieillies à 650°C. Cependant, les éprouvettes vieillies à 650°C présentent des dégradations morphologiques similaires à celles des éprouvettes à 550°C, il est alors possible de supposer que leur comportement mécanique le soit également.

Les vieillissements à 550°C entraînent un endommagement plus grand que celui généralement observé pour le matériau non oxydé avec un abaissement du module sécant dès les faibles contraintes. Des ouvertures de fissures qui semblent plus marquées sont également constatées pouvant témoigner d'un affaiblissement de la liaison fibre-matrice.

Ces conditions de vieillissement sont pénalisantes pour le Cerasep®A40C. Elles correspondent à des conditions d'utilisation critiques de ce matériau puisque le processus de cicatrisation ne peut pas intervenir.

- Vieillissements à 750 et 950°C

Dans ces conditions de vieillissement, un gain de masse est mesuré quel que soit le temps d'oxydation/corrosion. L'observation des faciès de rupture des éprouvettes vieilles révèle des faciès de rupture mixtes, mais cette fois-ci dès les 50 premières heures d'oxydation (Figure V-30 et Figure V-31). Les zones de rupture mixte et/ou fragile sont encadrées sur les micrographies MEB des faciès de rupture.

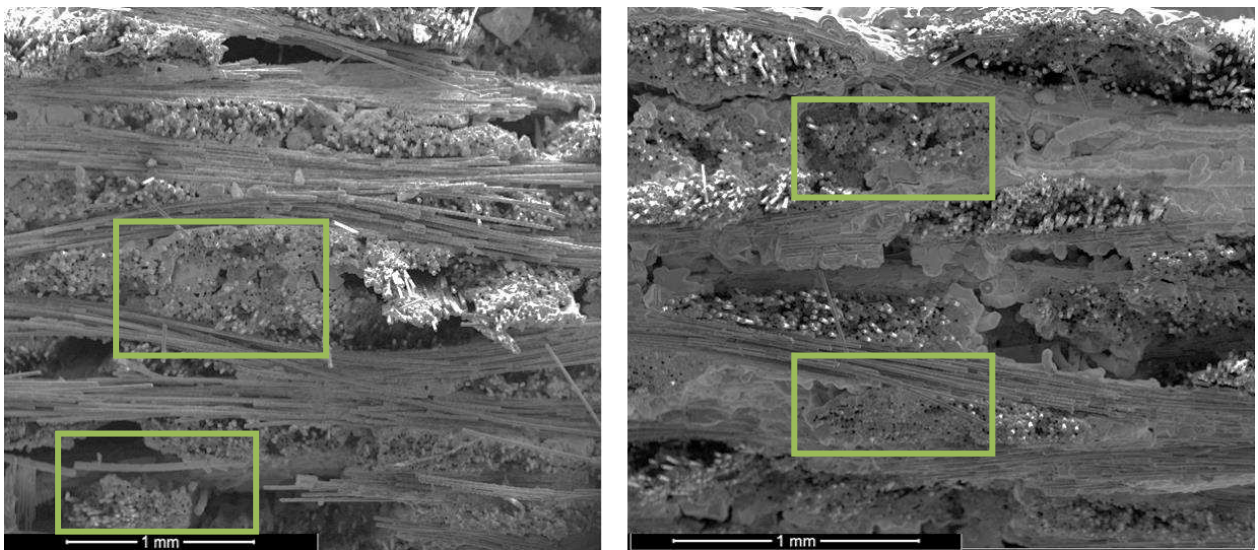


Figure V-30 : Micrographies MEB des faciès de rupture des éprouvettes oxydées sous air humide (Air/H₂O 96/4) à 750°C à pression atmosphérique ; a) 50 h et b) 300 h

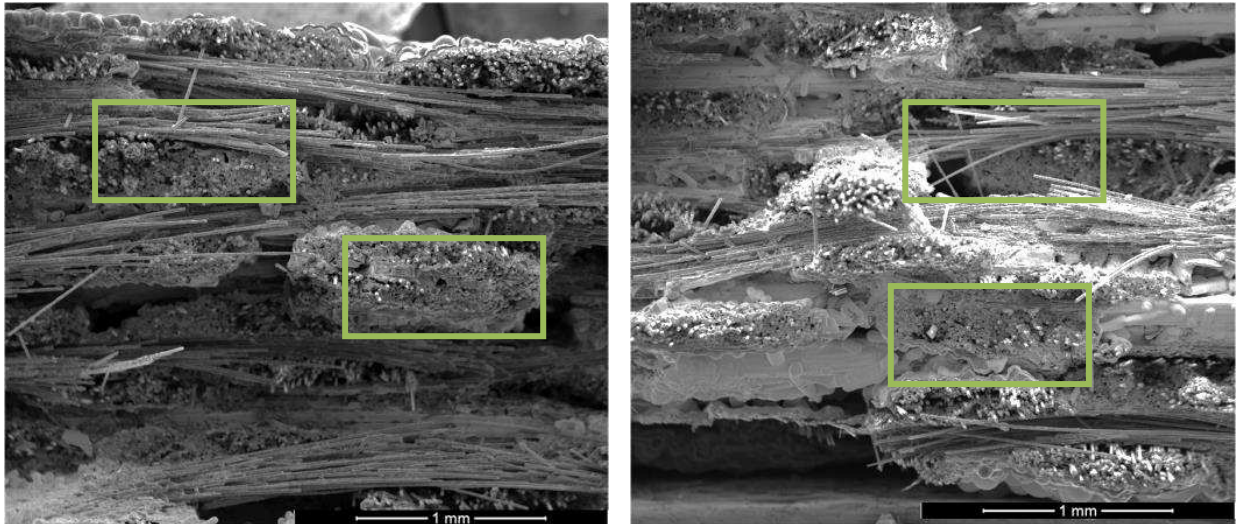


Figure V-31 : Micrographies MEB des faciès de rupture des éprouvettes oxydées sous air humide (Air/H₂O 96/4) à 950°C à pression atmosphérique ; a) 50 h et b) 300 h

L'apparition de ces zones de rupture mixte dans les premières heures d'oxydation témoigne d'une progression de l'oxydation vers le cœur du matériau. L'observation des coupes polies révèle des couches matricielles faiblement dégradées quel que soit le temps de vieillissement. Les couches B-C, pourtant très réactives à ces températures, ne présentent pas les zones de décohésion précédemment constatées pour les autres éprouvettes (Figure V-32).

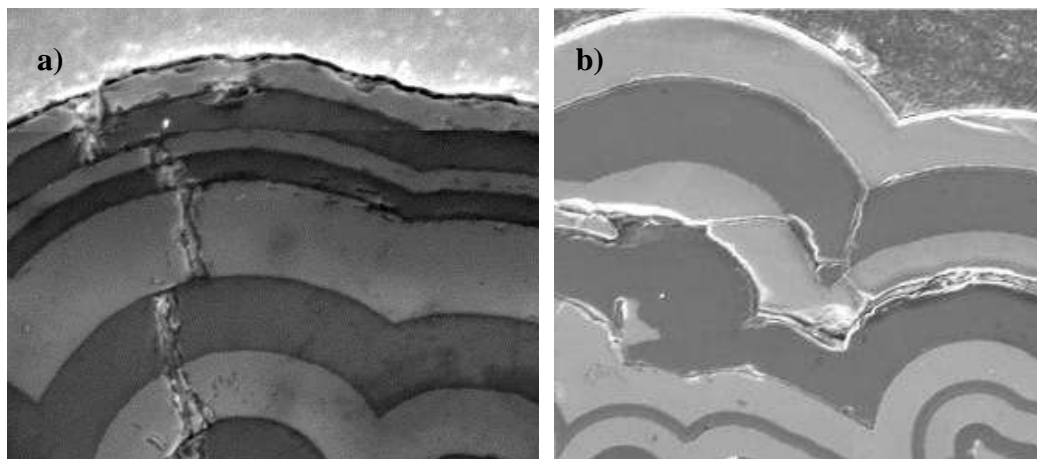


Figure V-32 : Micrographies MEB du seal-coat de coupes polies des éprouvettes de Cerasep®A40C oxydées sous Air/H₂O 96/4 à pression atmosphérique pendant 300 h a) à 750°C, b) à 950°C

Cette faible dégradation du matériau au bout de 300 heures implique la mise en place d'une protection du matériau dans le temps, limitant ainsi les phénomènes d'oxydation/corrosion. Les variations de masse mesurées indiquent de plus la présence d'un verre boré ou de type borosilicate au sein du composite après vieillissement.

Des observations complémentaires sur coupes polies par polissage ionique sont venues compléter ces résultats. Pour les éprouvettes vieilles à 750°C, il n'a pas été possible de révéler la présence de B_2O_3 et/ou de $B_2O_3-SiO_2$ au sein du composite et ce, même au bout de 300 heures. Néanmoins, la faible dégradation du matériau ne peut s'expliquer que par la formation de bouchon cicatrisant de trioxyde de bore au sein des fissures. De plus, la variation de masse mesurée au bout de 300 h est très faible de l'ordre de 0,009 % témoignant de la très faible quantité de verre formé dans l'éprouvette.

Pour l'éprouvette vieillie pendant 300 heures à 950°C, des verres borés (confirmé par cartographie EDS) ont pu être détectés dans les fissures matricielles et autour des blocs de matrice ex-résine au plus près du seal-coat (verre indiqué par des flèches dans la Figure V-33 et Figure V-34).

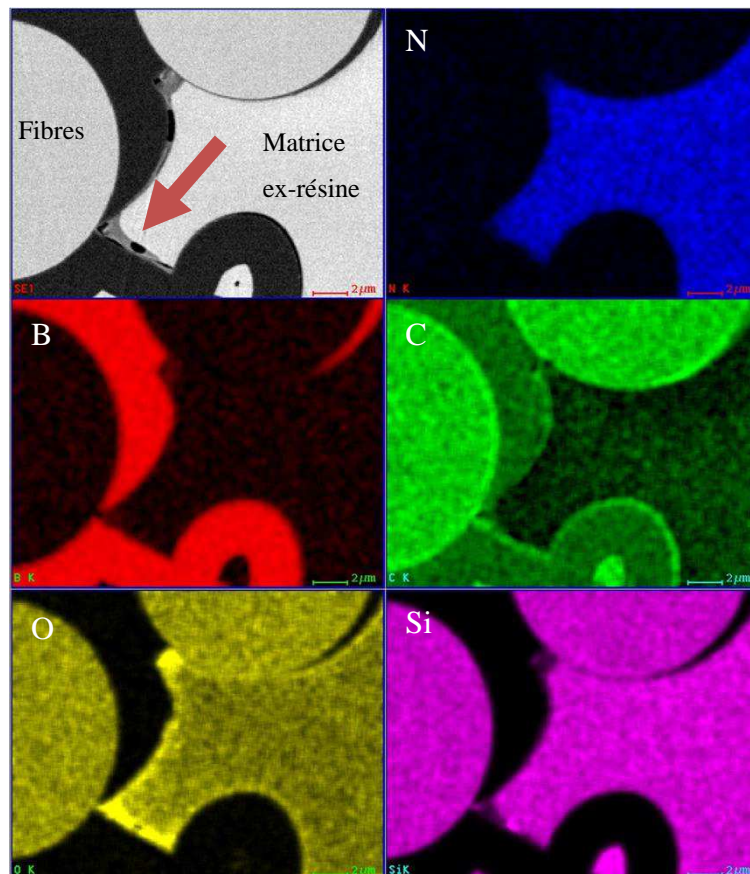


Figure V-33 : Cartographie des éléments N, B, C, O et Si par EDS sur une section polie par polissage ionique d'une éprouvette de Cerasep®A40C vieillie sous air humide (Air/H₂O 96/4) à 950°C à pression atmosphérique pendant 300 h

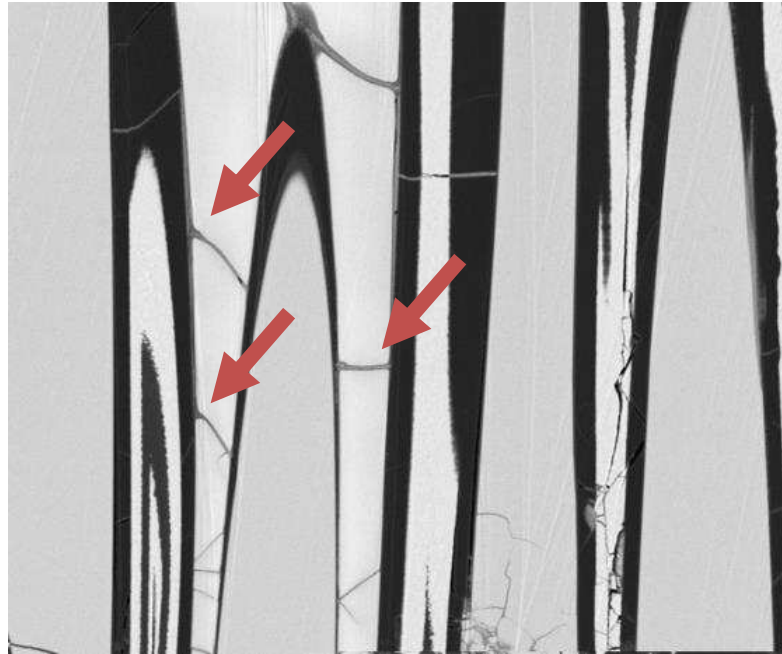


Figure V-34 : Micrographie MEB d'une coupe transversale après polissage ionique (perpendiculaire à l'axe de sollicitation) de l'éprouvette de Cerasep®A40C vieillie sous air humide (Air/H₂O 96/4) à 950°C à pression atmosphérique pendant 300 h

Les vieillissements réalisés à 750 et 950°C dans un mélange Air/H₂O 96/4 à pression atmosphérique s'avèrent être des conditions de cicatrisation du Cerasep®A40C. Dans ces conditions la vitesse d'oxydation des couches matricielles B-C, qui est supérieure à celle de la volatilisation du B₂O₃, permet la formation d'oxyde résiduel condensé cicatrisant les fissures matricielles. De plus, cette cicatrisation semble efficace puisque même après 300 heures de vieillissement les propriétés mécaniques du matériau ne sont pas affectées malgré un faible affaiblissement de la liaison fibre-matrice pour les hautes contraintes (≤ 200 MPa). Il est également important de préciser que ce verre se trouve principalement proche du seal-coat au voisinage de la première strate du composite. A cœur du matériau, aucun verre n'a été détecté, ce qui corrobore bien le fait que les fissures d'accès ont dû être comblées, limitant alors la diffusion des agents oxydant au cœur du composite. Il est aussi possible de penser que l'écoulement du verre est difficile et très lent au sein du matériau. Souvent, lorsqu'il a été observé, le B₂O₃ est localisé dans les fines fissures au contact de la matrice ex-résine et de la fibre. L'effet des forces capillaires sur la capacité d'écoulement du verre est alors ici un phénomène non négligeable, puisque après vieillissement, sur coupes polies, il a été montré que le verre mouille parfaitement la matrice ex-résine et s'accumule préférentiellement sur la fibre (Annexe 2).

Le verre ainsi au contact de ces deux constituants peut entraîner leur dégradation prématurée dans le temps. Ces interactions chimiques ont été détaillées dans le chapitre IV.

Dans les éprouvettes vieilles, ces constituants (fibres et matrice ex-résine) au contact du verre ne présentent pas de dégradations significatives comme conséquence de ces phénomènes même au bout de 300 heures de vieillissement. Les quantités de verre étant extrêmement faibles, dans des espaces confinés, la saturation en silice du verre peut se produire pour une quantité très faible de silice dissoute (donc de SiC attaqué), ce qui limite alors la dégradation prématurée des fibres et/ou matrice ex-résine.

Pour les longues durées dans ces conditions de vieillissement, il devrait être possible d'observer une autocicatrisation effective du matériau malgré une dégradation prématurée possible des fibres Nicalon 207 et de la matrice ex-résine. Cette dégradation pourrait cependant demeurer très localisée et ne pas avoir d'influence sur le comportement mécanique du matériau

V.4. Conclusion

Les caractérisations mécaniques et physico-chimiques des éprouvettes de Cerasep®A40C ont permis de préciser le comportement en oxydation/corrosion du matériau en fonction des conditions de vieillissement. Il est alors possible de donner les conditions d'autocicatrisation du Cerasep®A40C (Figure V-35) en fonction des paramètres environnementaux testés.

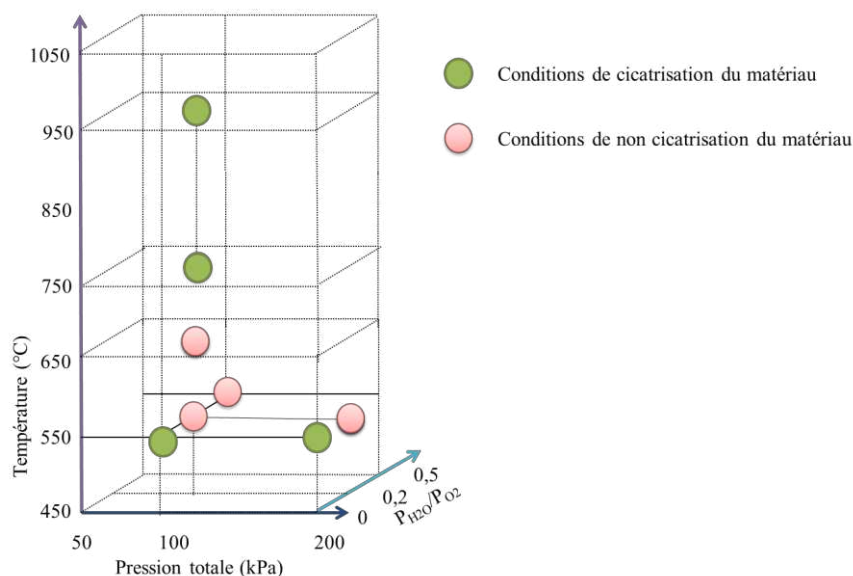


Figure V-35 : Conditions de fonctionnement critique/non critique du Cerasep®A40C

En présence d'humidité dans le milieu gazeux, quelle que soit la pression totale, la température de 550°C est une température critique de fonctionnement du matériau. Dans ces conditions, l'oxydation des couches B-C n'est pas suffisante pour former une quantité de B₂O₃ permettant de combler les fissures matricielles.

Dans le mélange Air/H₂O 96/4 soit P_{H₂O}/P_{O₂} de 0,2, à 1 atm, la cicatrisation effective du Cerasep®A40C apparaît à partir de 750°C. Ainsi, comme il était attendu, l'augmentation de la température conduit à une élévation des vitesses d'oxydation des couches B-C et à une diminution de la volatilisation de B₂O₃ formé. La vitesse d'oxydation du B-C étant alors supérieure à celle de la volatilisation du trioxyde de bore, elle permet la formation d'un oxyde condensé résiduel conduisant au comblement des fissures matricielles du Cerasep®A40C.

Conclusion générale

Les composites thermostrostructuraux à matrice séquencée tel que le Cerasep®A40C sont destinés à remplacer les superalliages comme éléments de structure des parties chaudes des moteurs aéronautiques. La présence d'éléments borés dans le séquençage matriciel permet la formation d'un oxyde protecteur dès les faibles températures (460°C). Cet oxyde s'écoule le long des couches et fissures matricielles permettant de limiter la diffusion des espèces oxydantes dans le matériau. Ce processus de cicatrisation présente néanmoins des limites, et particulièrement en présence de vapeur d'eau dans le milieu gazeux environnant. En fonction des conditions de température et de $P_{\text{H}_2\text{O}}(\text{g})$, les oxydes borés formés peuvent se volatiliser en espèces hydroxydes gazeuses. Cette volatilisation ralentit l'autocicatrisation des fissures dans le temps et peut même conduire à la ruine prématurée du matériau.

L'objectif de ces travaux de thèse était comprendre le comportement en oxydation/corrosion du Cerasep®A40C dans des conditions environnementales données :

- Température : 450 à 1000°C,
- Pression totale : 0,5 à 2 atm,
- $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{O}_2}$: 0, 0,2 et 0,5 correspondant respectivement à des mélanges Air/H₂O 100/0, 96/4 et 90/10.

Afin d'identifier et de déterminer les phénomènes physico-chimiques de dégradation par oxydation/corrosion du Cerasep®A40C, une démarche multi-échelle scindée en deux parties a été utilisée. La première partie est consacrée à la description du comportement en oxydation des constituants du composite telles que les fibres Nicalon 207 et la consolidation voie liquide (céramique ex-résine), les interphases de PyC et les éléments des couches matricielles ayant déjà fait l'objet de travaux antérieurs. Enfin, la stabilité thermo-chimique des oxydes cicatrisants a également été étudiée par (i) la quantification de leur volatilisation, (ii) leur capacité de mouillage sur les constituants du Cerasep®A40C et (iii) les interactions existantes avec les éléments riches en SiC. La seconde partie est focalisée sur le comportement global en oxydation/corrosion du composite.

La vitesse d'oxydation/corrosion de la fibre Nicalon 207 a pu être établie sous air sec et humide pour des températures comprises entre 450 et 800°C. Ainsi, sous air sec une loi cinétique d'oxydation/corrosion parabolique a pu être écrite. Une valeur d'énergie d'activation apparente de 102 kJ.mol⁻¹ a été calculée, en accord avec les énergies d'activation apparente préalablement déterminées dans la littérature pour des températures $\geq 800^\circ\text{C}$.

Sous air humide, un modèle linéaire-parabolique a pu être proposé pour simuler le comportement global en oxydation, l'énergie d'activation calculée de 93 kJ.mol^{-1} témoigne de la réactivité plus élevée de la fibre vis-à-vis de l'oxydation/corrosion en présence de vapeur d'eau dans le milieu environnant. Cette loi cinétique d'oxydation permet d'avoir une meilleure estimation de la formation de silice. Pour ces faibles températures, la négligence du domaine linéaire peut entraîner une sous-estimation des valeurs d'épaisseur de silice et donc de SiC consommé. A titre d'exemple, à 550°C pour 1000 heures d'oxydation une sous-estimation de 25% est obtenue en ne considérant qu'un régime d'oxydation parabolique. Enfin, les lois cinétiques d'oxydation/corrosion de la fibre Nicalon 207 permettent de prévoir les épaisseurs de silice formée avec moins de 20% d'erreur sous air sec et moins de 15% sous air humide entre 450 et 1000°C .

Dans le cas de la matrice ex-résine, les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence la complexité des phénomènes d'oxydation de ce constituant. Cette complexité résulte de sa grande hétérogénéité chimique. Sous air sec, deux processus d'oxydation ont été observés en fonction de la température. Pour les températures inférieures ou égales à 750°C , un régime d'oxydation linéaire est constaté traduisant la non protection efficace des surfaces. Pour les températures supérieures, des vitesses d'oxydation paraboliques sont données avec un amortissement pour les plus hautes températures. Ce phénomène est sûrement dû à l'activation des surfaces moins réactives aux plus faibles températures (les liaisons Si-N notamment) permettant la croissance d'une couche de silice protectrice plus rapidement dans le temps. En accord avec ces résultats, les vieillissements de la matrice ex-résine sous air humide conduisent à la formation d'une couche de silice limitant la diffusion des espèces oxydantes. Cette oxydation plus homogène des blocs ex-résine est confirmée par l'apparition d'un régime parabolique dès 700°C . La présence de vapeur d'eau dans le milieu gazeux environnant entraîne l'activation des surfaces les moins réactives sous air sec et conduit à la formation d'une couche d'oxyde plus passivante. Il n'a pas été possible d'écrire une loi cinétique d'oxydation complète, mais des vitesses d'oxydation/corrosion moyennes ont pu être calculées dans les conditions environnementales testées. Enfin, les résultats des différentes analyses physico-chimiques réalisées (XPS, EPMA et EDS) confrontés aux épaisseurs de silice mesurées à la surface des blocs établissent en première tendance un lien entre la résistance à l'oxydation de la matrice ex-résine et sa composition en oxygène/azote. Plus l'échantillon est riche en oxygène et pauvre en azote, plus sa résistance à l'oxydation est faible.

L'approche thermodynamique des équilibres gaz/phases condensées ($\text{H}_2\text{O}_{(g)}/\text{B}_2\text{O}_{3(l)}$) a permis une nouvelle quantification de la volatilisation du B_2O_3 par l'expression d'une pression partielle équivalente de B_2O_3 consommée ($P_{\text{B}_2\text{O}_3\text{eq}}$). Les influences de la température, de la $P_{\text{H}_2\text{O}(g)}$ et de la pression totale ont pu être données. Ainsi, les deux paramètres déterminants dans la volatilisation du B_2O_3 sont la température et $P_{\text{H}_2\text{O}(g)}$. Pour une température fixée, l'augmentation de $P_{\text{H}_2\text{O}(g)}$ conduit irrémédiablement à l'augmentation de la volatilisation de B_2O_3 . En revanche, pour un milieu gazeux donné, il est apparu que les températures les plus critiques de volatilisation sont les très faibles températures : 400 – 600°C, et les très hautes : 1200 – 1400°C. Les températures intermédiaires marquent en effet un abaissement significatif de la volatilisation du B_2O_3 . Ensuite, les $P_{\text{H}_x\text{B}_y\text{O}_z}$ ont été calculées entre 450 et 650°C pour différents borosilicates pour juger de l'influence de l'ajout de silice dans le verre sur la volatilisation du B_2O_3 . Comme il était attendu, une baisse de la volatilisation du trioxyde de bore est relevée. Elle est cependant peu significative puisqu'elle entraîne une chute maximale de l'ordre de 20 % à 650°C. Cela s'explique par le faible taux de silice pouvant être dissoute dans le verre entre 450 et 650°C (respectivement de l'ordre de 6 et 16 % molaire).

Des mesures de mouillabilité de borosilicates sur différents substrats représentatifs des constituants du Cerasep®A40C ont été réalisées pour juger la capacité des verres à s'étaler et combler des fissures dans le composite. Ces tests ont été réalisés pour deux températures 550 et 625°C pour venir compléter les données disponibles à 500, 700, 900, 1000 et 1100°C [Wery2008]. Entre 550 et 625°C, quels que soient le verre testé et le substrat considéré, l'angle de mouillage mesuré est correct puisque les angles mesurés dans ces conditions restent inférieurs à 25°. Ces verres peuvent ainsi participer au processus de cicatrisation matriciel du Cerasep®A40C.

Les effets de synergie existant entre le verre de B_2O_3 , la fibre Nicalon 207 et la matrice ex-résine ont été également étudiés suivant le protocole mis en place par Garitte pour les fibres Hi-Nicalon [Garitte2007]. Ainsi, dans le cas des fibres Nicalon 207, une accélération de l'oxydation sous air sec en présence de B_2O_3 a pu être constatée (multipliée par 100 à 800°C). En revanche, l'abaissement de la température de vieillissement a fait apparaître un changement du régime d'oxydation de la fibre sous air sec avec une augmentation notable du domaine linéaire dans le temps (jusqu'à 16 heures à 700°C). Ce phénomène n'avait pas été constaté pour la fibre Hi-Nicalon. Il révèle alors une meilleure protection de la fibre Hi-Nicalon par la formation d'une couche de silice à sa surface. Dans le cas de la fibre Nicalon 207, les caractérisations morphologiques ont révélé l'absence de silice à la surface des fibres

quelles que soient les conditions considérées. En revanche, une couche dont la composition appartient au système B-C-O-Si a été observée à l'interface fibre-verre. Son rapport $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ correspond à un borosilicate saturé à la température d'essai. La formation de cette couche intermédiaire pourrait justifier l'absence de couche de silice à la surface de la fibre.

Dans le cas de la matrice ex-résine, une accélération de la vitesse d'oxydation a été également constatée en présence de B_2O_3 sous air sec (multipliée par 120 à 800°C). En revanche, un régime parabolique d'oxydation est mis en évidence dès 700°C . Ce phénomène pourrait s'expliquer par l'activation des surfaces les moins réactives avec B_2O_3 sous air sec. Les effets de l'augmentation de la température en présence du verre suivent les mêmes tendances que sous air sec. L'élévation de la température permet la mise en place d'une meilleure protection du matériau. Un ralentissement de la vitesse d'oxydation pourrait être relevé pour les températures supérieures ou égales à 900°C .

Enfin, les vieillissements d'éprouvettes de Cerasep®A40C pré-endommagées à 150 MPa puis caractérisées (mécanique et physico-chimie) ont permis de comprendre les phénomènes d'oxydation/corrosion de ce matériau dans les conditions fixées. A 550°C , les éprouvettes vieilles sous air sec à 1 ou 2 atm n'ont pas révélé de dégradations significatives morphologiques ou mécaniques. Ces conditions correspondent à la formation de B_2O_3 non volatilisé de manière significative. Ce dernier s'écoule ainsi le long des couches matricielles et permet de colmater les fissures. La dégradation par oxydation/corrosion du matériau est alors limitée dans le temps. L'ajout de vapeur d'eau dans le milieu gazeux correspondant à un rapport de $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{O}_2}$ de 0,2 ou 0,5 a conduit à une dégradation du matériau et notamment des couches matricielles B-C. En effet, dans ces conditions quelle que soit la pression totale, l'oxyde B_2O_3 formé est volatilisé et le processus d'autocicatrisation du Cerasep®A40C ne peut se mettre en place.

Les vieillissements réalisés à pression atmosphérique avec un $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{O}_2}$ de 0,2 (Air/ H_2O 96/4) à 550, 650, 750 et 950°C ont permis de relever l'influence de la température et de situer les domaines de non cicatrisation/cicatrisation du Cerasep®A40C. Ainsi, une cicatrisation du composite a pu être mise en évidence dès 750°C avec de très faibles dégradations morphologiques des couches matricielles au bout de 300 heures. A partir de 750°C , l'oxydation de la matrice génère une quantité de verre suffisante pour pouvoir combler les fissures du matériau. De plus, sous air humide, les couches riches en SiC deviennent plus réactives et apportent également leur contribution dans le processus de cicatrisation.

Les perspectives de ce travail de thèse sont multiples. Pour mieux comprendre les mécanismes généraux régissant l'oxydation/corrosion de la matrice ex-résine, il serait intéressant de poursuivre les études de vieillissements par ATG. Une meilleure estimation du comportement en oxydation/corrosion pourrait être obtenue par un meilleur contrôle de la poudre initiale et par la multiplication des essais à une température fixée. De même, augmenter l'étendue de la gamme de température d'étude ($\geq 900^\circ\text{C}$) permettrait d'avoir une vue plus globale du comportement en oxydation de la matrice ex-résine en fonction de la température. A très hautes températures, toutes les surfaces des blocs de matrices ex-résine doivent s'activer contrairement à ce qui est observé entre 700 et 900°C.

Pour le comportement en oxydation de la fibre Nicalon 207 en présence de B_2O_3 sous air sec, les temps d'expérimentation peut-être trop courts n'ont pas permis de faire apparaître le régime parabolique attendu aux temps longs par la formation d'une couche de silice protectrice. Il serait intéressant de réaliser des mesures par ATG pour des temps supérieures à 24 heures pour tenter de mettre en évidence la protection de la fibre. Enfin, la couche B-C-O-Si mise en évidence à l'interface fibre-verre mériterait une étude plus approfondie notamment par la mesure de son épaisseur moyenne en fonction du temps et/ou la quantification des éléments B, C, O, Si en fonction des conditions de vieillissement.

La description du comportement en oxydation de la matrice ex-résine en présence de B_2O_3 devrait également être poursuivie. Il serait judicieux de réaliser des vieillissements de blocs de matrice dans des borosilicates avec différents pourcentages de SiO_2 . Les caractérisations morphologiques et physico-chimiques devraient ensuite être conduites sur ce type d'échantillon. Le mécanisme d'oxydation en présence de trioxyde de bore de ce constituant serait alors mieux compris.

Enfin dans l'étude du comportement en oxydation/corrosion du composite, les temps d'oxydation/corrosion peuvent parfois paraître trop courts. Morphologiquement, les dégradations mises en évidence se situaient principalement au voisinage des premières couches matricielles témoignant de la faible propagation de l'oxydation/corrosion dans le matériau même dans des conditions de récession des couches matricielles B-C. La réalisation des tractions cyclées post-vieillessement à 550°C a parfois conduit à la rupture des éprouvettes haltères dans les mors suite aux problèmes de « mors froids ». Un chauffage de l'éprouvette entière lors de l'essai de traction cyclée serait plus approprié afin d'éviter ces gradients de température.

Références bibliographiques

[Berjonneau2006]

J. Berjonneau. "Mécanismes de dépôt par voie gazeuse de céramiques base Si-B-C". Thèse de doctorat de l'Université Bordeaux I, n° 3146 (2006)

[Bouillon1991]

E. Bouillon, F. Langlais, R. Pailler, R. Naslain, F. Cruege, P.V. Huong, J.C. Sarthou, A. Delpuech, C. Laffon, P. Lagarde, M. Monthieux & A. Oberlon, "Conversion mechanisms of a polycarbosilane precursor into an SiC-based ceramic material", *Journal of Materials Science*, 26, 1333-1345 (1991)

[Brückner1966]

V.R. Brückner, "Physikalisch-chemische untersuchungen im system B₂O₃-SiO₂", *Glastechn. Ber.*, 39, 283-293, (1966)

[Carrere1996]

P. Carrere, "Comportement thermomécanique d'un composite de type SiC/SiC", Thèse de doctorat de l'Université Bordeaux I, n° 1592 (1996)

[Cawley 1988]

J. D. Cawley & R. S. Boyce, "Solution to the Diffusion Equation for the Double Oxidation in Dry Oxygen Including Lazy Exchange Between Network and Interstitial Oxygen" *Philos. Mag. B.*, 58, 589 (1988).

[Chermant1989]

J. L. Chermant, "Les céramiques thermomécaniques", Presses du CNRS (1989)

[Christin2001]

F. Christin, "Design, fabrication and application of C/C, C/SiC and SiC/SiC composites", *High Temperature Ceramic Matrix Composites, HTCMC-4*, édité par W. Krenkel & R. Naslain, Munich, Allemagne, 731-43 (2001)

[Chollon2001]

G. Chollon, "Oxidation behaviour of ceramic fibres from the Si-C-N-O system and related sub-systems", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20, 1959-1974 (2000)

[Costello1986]

J. A. Costello, R. E. Tressler, "Oxidation kinetics of silicon carbide crystals and ceramics: I, in dry oxygen", *Journal of the American Ceramic Society*, 69, 674-681 (1986)

[Deal1975]

B. E. Deal & A. S. Grove, "General relationship for the thermal oxidation of silicon", *J. Appl. Pys.*, 36 [12], 3370-78 (1975)

[Doremus1976]

R. H. Doremus, "Oxidation of silicon by water and oxygen and diffusion in fused silica", *J. Phys. Chem.*, 80 [16], 1773-75 (1976)

[Doremus 1995]

R.H. Doremus, "Diffusion of water in silica glass", *J. Mater. Res.*, 10 [9], 2379-2389 (1995)

[Doremus 2004]

R.H. Doremus, "Transport of oxygen in silicate glasses", *J. of Non-Crystalline Solids*, 349, 242-247 (2004)

[Farizy2002]

G. Farizy, "Mécanisme de fluage sous air de composites $\text{SiC}_f/\text{SiBC}_m$, à matrice auto-cicatrisante", Thèse de doctorat, Université Caen (2002)

[Filipuzzi1991]

L. Filipuzzi, "Oxydation des composites SiC/SiC et de leurs constituants : approche expérimentale, modélisation et influence sur le comportement mécanique", Thèse de doctorat, Université Bordeaux I (1991)

[Garitte2007]

E. Garitte, "Etude de l'oxydation/corrosion des composites céramique", Thèse de doctorat, Université Bordeaux I (2007)

[Goujard1994]

S. Goujard, L. Vandenbulcke & H. Tawil, "Oxidation behaviour of 2D and 3D C/SiC thermostructural materials protected by CVD polylayers coatings", *J. Mat. Science*, 29, 6212-20 (1994)

[Grigorev 1973]

A.I. Grigorev & D.I. Polishchuk, "Determination of the coefficient of oxygen diffusion in boron oxide and its dependence on temperature", *Fiz. Aerodisp. Sist.*, 8, 87 (1973)

[Haul 1962]

R. Haul & G. Dumbgen, "Oxygen Mobility in TiO_2 , SiO_2 , and Fused Quartz by Heterogeneous Isotropic Exchange", *Z. Elektrochem.*, 66 [8-9], 636-41 (1962).

[Henager1998]

C.H. Henager Jr., C.A. Lewinsohn & R.H. Jones, "Subcritical crack growth in CVI SiC_f/SiC composites at elevated temperatures: effect of fiber creep rate", *Acta. Mater.*, 49, 3727-3738 (2001)

[Hetherington1964]

G. Hetherington, K. H. Jack & J. C. Kennedy, "The viscosity of vitreous silica", *Physics and Chemistry of Glasses*, 5 n°5 (1964)

[Huger1993]

M. Huger, S. Souchard & C. Gault, "Oxidation of nicalon fibres", *Journal of Materials Science Letters*, 12, 414-416 (1993)

[Jacobson1999]

N.S. Jacobson, "High-temperature oxidation of boron nitride: II, Boron nitride layer in composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, 82[6], 1473-1482 (1999)

[Laffon 1989]

C. Laffon, M. Flank, P. Lagarde, M. Laridjani, R. Hagege, P. Olry, J. Cotteret, J. Dixmier, J.L. Miquel, H. Hommel, A.P. Legrand., "Study of Nicalon-based ceramic fibers and powders by EXAFS spectrometry, X-ray diffractometry and some additional methods", *Journal of Materials Science*, 24, 1503-1512 (1989)

[Landolt1997]

D. Landolt, *Traité des Matériaux 12 : Corrosion et chimie de surface des métaux*, Alden Press édité par Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1997)

[Mackenzie1959]

J. D. Mackenzie, "Structure of liquid boron trioxide", *J. Phys. Chem.*, 63 [11], 1875-1878 (1959)

[McKee 2000]

D.W. McKee, "Oxidation protection of carbon materials", *Science of Carbon Materials*, Chap. 12 (2000)

[Martens2000]

R. Martens & W. Muller-Warmuth, "Structural groups and their mixing in borosilicate glasses various compositions – an NMR study", *J. of Non Crystalline Solids*, 265, 167-175 (2000)

[Martin1998]

E. Martin, "Microraman study of crystallographic defects in SiC crystals", *Solids-State Electronics*, 42 [12], 2309-14 (1998)

[Martin2003]

X. Martin, "Oxydation/corrosion de matériaux composites (SiCf/SiBCm) à matrice autocicatrisante", Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux I, n°2749 (2003)

[Mikkelson 1984]

J. C. Mikkleson, "Self-Diffusivity of Network Oxygen in Vitreous SiO₂", *Appl. Phys. Lett.*, 45 [11], 1187 (1984).

[More2001]

More, "Effects of high water vapor pressures on the oxidation of SiC-based fibre reinforced composites", *Mat. Sc. Forum*, 369-372, 385-93 (2001)

[Moulson 1961]

A.J. Moulson & J.P. Roberts, "Water in silica glass", *Trans. Faraday Soc.*, 57, 1208-1216 (1961)

[Muehlenbachs 1977]

K. Muehlenbachs & H. A. Schaeffer, "Oxygen Diffusion in Vitreous Silica-Utilization of Natural Abundances", *Cart. Miner.*, 15, 179-84 (1977).

[Napolitano1965]

A. Napolitano, P.B. Macedo & E.G. Hawkins, "Viscosity and density of boron trioxide", J. Am. Ceram. Soc., 48 [12], 613-616 (1965)

[Naslain2003]

R. Naslain & F. Christin, "SiC Matrix Composite Materials for Advanced Jet Engines", in MRS bulletin/September 2003, 654-58 (2003)

[Norton 1961]

F.J. Norton, "Permeation of gaseous oxygen through vitreous silica", Nature, 171, 701 (1961)

[Opila1997]

E. J. Opila, "Paralinear oxidation of CVD SiC in water vapor", J. Am. Ceram. Soc., 80 [1], 197-205 (1997)

[Opila1999]

E. J. Opila, "Variation of the oxidation rate of silicon carbide with water vapor pressure", J. Am. Ceram. Soc., 82 [3], 625-36 (1999)

[Pijolat2010]

M. Pijolat, « Germination, croissance et modèles cinétiques », Corrosion et protection des matériaux à haute température, Presses des Mines, Collection Sciences de la matière, 179-193 (2010)

[Quémard2005]

L. Quémard, "Corrosion à haute température et à haute pression de composites thermosturcturaux à matrice séquencée SiCf/[Si,B,C]m". Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux I, n°3019 (2005)

[Ramberg 2001]

C. E. Ramberg & W. L. Worrell, "Oxygen transport in silica at high temperatures: Implications of oxidation kinetics", J. Am. Ceram. Soc., 84 [11], 2607-2616 (2001)

[Rebillat2010]

F. Rebillat, E. Garitte et A. Guette, "Quantification of higher SiC fiber oxidation rates in presence of B₂O₃ under air", Ceramic Transactions 215, pp. 135-149, 2010

[Riebling1964]

E. F. Riebling, "Structure of borosilicate and borogermanate melts at 1300°C ; viscosity and density study", J. Am. Ceram. Soc., 47 [10], 478-482 (1964)

[Rockett1965]

Rockett, "Phase relations in the system boron oxide-silica", J. Am. Ceram. Soc., 48 [2], 75-80 (1965)

[Sarrazin2000]

P. Sarrazin, A. Galerie & J. Fouletier, "Les mécanismes de la corrosion sèche", édité par EDP SCIENCES, Chapitre 5 (2000)

[Schlichting 1982]

J. Schlichting, "Oxygen transport through silica surface layers on silicon-containing ceramic materials", *High Temperatures-High Pressures*, 14, 717-724 (1982)

[Shimoo2002]

T. Shimoo, T. Morita & K. Okamura, "Oxidation behavior and thermal stability of Si-C-O fibers (Nicalon) in carbon dioxide", *Journal of Materials Science*, 37, 3181-3188 (2002)

[Singhal1976]

S. C. Singhal, "Effect of water vapour on the oxidation of hot pressed silicon nitride and silicon carbide", *J. Am. Ceram. Soc.*, 59 [1-2], 81-82 (1976)

[Sucov 1963]

E. W. Sucov, "Diffusion in Vitreous Silica." *J. Am. Ceram. Soc.*, 46 [1], 14-20 (1963).

[Takada1995]

A. Takada, C. R. A. Catlow & G. D. Price, "Computer modeling of B₂O₃: part II. Molecular dynamics simulations of vitreous structures", *J. Phys. Condens. Matter.*, 7, 8693-8722 (1995)

[Takeda1998]

M. Takeda, A. Urano, J. Sakamoto & Y. Imai, "Microstructure and oxidation behavior of silicon carbide fibers derived from polycarbosilane", *Journal of the American Ceramic Society*, 85, 1771-1776 (2000)

[Tedmon1966]

C. S. Tedmon, "The effect of oxide volatilisation on the oxidation kinetics of Cr and Fe-Cr alloy", *J. Electrochem. Soc.*, 113 [8], 766-68 (1966)

[Tokuda 1971]

T. Tokuda, T. Ito & T. Yamaguchi, "Self diffusion in a glassformer melt oxygen transport in boron trioxide", *Z. Naturforsch.*, 26, 2058-2060 (1971)

[Tomozawa 1989]

H. Tomozawz & M. Tomozawz, "Diffusion of water into a borosilicate glass", *J. of Non-Crystalline Solids*, 109 [2-3], 311-317 (1989)

[Viricelle, 1997]

J. P. Viricelle, "Study of the oxidation behaviour", Brite-Euram Contract, Université de Limoges (1997)

[Wang1998]

S. Wang & J. F. Stebbins, "On the structure of borosilicate glasses: a triple quantum magic angle spinning ¹⁷O nuclear magnetic resonance study", *J. of Non Crystalline Solids*, 231, 286-290 (1998)

[Wery2008]

S. Wery, "Etude de la réactivité de composites à matrice céramique à haute température".
Thèse de doctorat de l'Université de Perpignan (2008)

[Williams 1965]

E. L. Williams, "Diffusion of Oxygen in Fused Silica." J. Am. Céram. Soc., 48 [4], 190-94
(1965).

[Yinnon 1977]

H. Yinnon, "A Proton Activation Study of Oxygen Diffusion in Multi-component Glass
Forming Systems", Ph. D. Thesis. Case Western Reserve University. Cleveland. OH. (1977).

[Yoshimi 2002]

K. Yoshimi, S. Nakatani, T. Suda, S. Hanada & H. Habazaki, "Oxidation behavior of
Mo₅SiB₂-based alloy at elevated temperatures", Intermetallics, 10, 407-414 (2002)

[Youngblood1998]

G. E. Youngblood, R. H. Jones, A. Kohyama & L. L. Snead, "Radiation response of SiC-
based fibers", Journal of Nuclear Materials, vol. 258-263, 1551-1556 (1998)

[Zachariasen1932]

W. H. Zachariasen, "The atomic arrangement in glass", (1932) (à vérifier)

[Zhang1998]

W. G. Zhang, H. M. Cheng, H. Sano, "The effects of nanoparticulate SiC upon the oxidation
behavior of C-SiC-B₄C composites", Carbon, 36 [11], 1591-95 (1998)

Annexe 1

**Récapitulatif des suivis massiques, des propriétés mécaniques et caractérisations morphologiques des éprouvettes de Cerasep®A40C
vieilles**

Eprouvette	Conditions de vieillissement				Δm (%)	Caractérisation mécaniques post-vieillessement						Caractérisations chimiques				Bilan cicatrisation ?
	T (°C)	P totale (atm)	Air/H ₂ O	t (h)		Zone rupture éprouvette	Faciès de rupture	E (Gpa)	ϵ_r (%)	σ_r (Mpa)	Commentaires	Seal-coat?	Fibres ?	Interphase ?	Commentaires	
1982-3	550	1	100/0	140	-0,0001	mors	Non fragile	123	1,1	371	Pas d'abaissement significatif	Pas de dégradations significatives	Fibres saines	Semble présente	Difficultés de mettre en évidence verre (très faible quantité)	Oui, atmosphère sèche pas de volatilisation du B ₂ O ₃
1981-3				300	-0,0002	congés	Non fragile	133	1,10	395						
1982-2	550	2	100/0	140	-0,0009	Zone utile	Non fragile	141	1,06	369	Pas d'abaissement significatif	Pas de dégradations significatives	Fibres saines	Encore présente	Difficultés de mettre en évidence verre (très faible quantité)	Oui, atmosphère sèche pas de volatilisation du B ₂ O ₃
1982-1				300	0,0102	mors	Non fragile	x	0,71	310	Essai mécanique non exploitable					
1983-1	550	1	96/4	50	-0,0266	congés	Non fragile	80	1,09	301	Pas d'abaissement significatif	Pas de dégradations significatives	Fibres saines	Encore présente	Absence de verre formée + dégradations du seal-coat + perte de masse	Non, conditions de volatilisation du B ₂ O ₃
1983-2				170	-0,0708	mors	Mixte (fragile à cœur)	120	0,63	227	Léger abaissement des ptès mécaniques à rupture	B ₄ C légèrement dégradé + écaillage				
1983-3				300	-0,1023	mors		108	0,74	229						

Eprouvette	Conditions de vieillissement				Δm (%)	Caractérisation mécanique post-vieillessement						Caractérisations chimiques				Bilan cicatrisation ?
	T (°C)	P totale (atm)	Air/H ₂ O	t (h)		Zone rupture éprouvette	Facès de rupture	E (GPa)	ϵ_r (%)	σ_r (MPa)	Commentaires	Seal-coat?	Fibres ?	Interphase ?	Commentaires	
1984-3	550	1	90/10	50	-0,0389	Zone utile	Non fragile	143	1,21	345	Pas d'abaissement significatif	Pas de dégradations significatives	Fibres saines	Encore présente	Absence de verre formée + dégradations du seal-coat + perte de masse	Non, conditions de volatilisation du B ₂ O ₃
1984-2				170	-0,1073	Zone utile	Mixte (fragile à cœur)	141	1,22	375		B ₄ C légèrement dégradé + écaillage				
1984-1				300	-0,1141	Zone utile		133	1,23	369						
1987-3	550	2	96/4	50	-0,011	mors	Mixte (rupture fragile/non fragile)	90	0,60	236	Problème extensomètre	Pas de dégradations significatives	Fibres saines	Encore présente	Absence de verre formée + dégradations du seal-coat + perte de masse	Non, conditions de volatilisation du B ₂ O ₃
691-1				170	-0,029	mors		90	0,59	209		B ₄ C légèrement dégradé + écaillage				
1987-2				300	-0,048	mors		114	0,85	304						
1986-1	650	1	96/4	50	-0,0202	mors	Non fragile	99	0,46	212,9	Problème extensomètre	Pas de dégradations significatives	Fibres saines	Encore présente	Absence de verre formée + dégradations du seal-coat + perte de masse	Non, conditions de volatilisation du B ₂ O ₃
1986-3				170	-0,0502	mors	Mixte (fragile à cœur)	98	1,07	256,7		B ₄ C légèrement dégradé + écaillage				
1986-2				300	-0,0702	mors		90	0,86	322,3						
683-3	750	1	96/4	50	0,0056	mors	Mixte	116	0,84	257,5	Problème extensomètre	Pas de dégradations significatives	Fibres saines	Encore présente	Gain de masse	Oui, présence de verre supposée
691-2				300	0,009	mors		90	0,6	228,4						
1985-1	950	1	96/4	50	0,0056	Zone utile	Mixte	159	1,28	366	Pas d'abaissement significatif	Pas de dégradations significatives	Fibres saines	Encore présente	Gain de masse + mise en évidence de verre	Oui, présence de verre en fond de fissure
1985-3				170	0,0187	Zone utile			1,24	346						
1985-2				300	0,0247	Zone utile			159	1,16						

Annexe 2

A Multi-Scale Approach of Degradation Mechanisms inside a SiC(f)/Si–B–C(m) Based Self-Healing Matrix Composite in a Dry Oxidizing Environment

Florence Nualas · Francis Rebillat

Received: 20 June 2012 / Published online: 21 February 2013
© Springer Science+Business Media New York 2013

Abstract Ceramic matrix composites are potential candidates to replace the nickel-based alloys in advanced aeronautic engines. The durability of a SiC(f)/PyC(i)/Si–B–C(m) with a sequenced self-healing matrix and Nicalon fibers was investigated at low temperature. To better understand the degradation mechanisms inside this composite, a multi-scale approach was chosen. Firstly, the oxidation behavior of Nicalon fibers and the B₄C phase was studied under dry air at 550 °C. The composite structure was then aged in similar oxidizing conditions. Correlation between the different systems led to an accurate description of the degradation mechanisms inside a composite material and to an evaluation of the efficiency of the self-healing process.

Keywords Oxidation · Composite · Nicalon · Boron oxide

Introduction

Ceramic matrix composites such as SiC(f)/PyC(i)/SiC(m) consist in a SiC matrix reinforced with SiC fibers. These materials exhibit a low density and high thermomechanical properties, so they are potential candidates to replace the nickel-based alloys in advanced aeronautic engines as in civilian aircrafts [1]. These composites display cracks due to their elaboration process, but also due to service conditions that include mechanical loading. These matrix cracks become an extended network for oxygen diffusion. The oxidation of the PyC weak interphase

F. Nualas (✉) · F. Rebillat
Laboratoire des Composites Thermostructuraux, UMR 5801 (CNRS-SAFRAN-CEA-Université de Bordeaux 1), 3 allée de la Boétie, 33600 Pessac, France
e-mail: nualas@lcts.u-bordeaux1.fr

F. Rebillat
e-mail: rebillat@lcts.u-bordeaux1.fr

and the interfacial degradations can deeply occur inside the composite. To limit this process, ceramic matrix composites SiC(f)/PyC(i)/Si–B–C(m) with a sequenced self-healing matrix have been developed and investigated. The introduction of boron in the matrix as B₄C phase allows the formation of an oxide at low temperature able to seal matrix cracks. To resume, the self-healing process consists in consuming part of incoming oxygen and limiting its access to the PyC interphase by sealing the matrix cracks with a liquid B₂O₃ oxide phase. Self-healing processes have been investigated in previous works for similar materials at 600 and 1,200 °C [2]. In this work, the life time of a SiC(f)/PyC(i)/Si–B–C(m) composite was evaluated at lower temperature (550 °C). In order to clarify the role of each element of the composite in the self-healing scenario, a multi-scale approach was chosen. In a first step, oxidation tests were performed on Nicalon fibers to extract their oxidation kinetic law and on the B₄C phase to characterize its role in the self-healing process at 550 °C, and in a second one, the whole composite is oxidized to evaluate the efficiency of the self-healing process.

Experimental Procedures

Materials and Oxidation Chemical Reactions

The investigated material is the Cerasep[®] A40C manufactured by Snecma Propulsion Solide (SAFRAN GROUP). It is a woven-SiC-fiber reinforced Si–B–C sequenced matrix composite. This material is schematized in Fig. 1. The different matrix layers consist of crystallized SiC, and amorphous Si–B–C phases. The interphase is pyrocarbon. The sequenced matrix is reinforced by Nicalon SiC fibers (NLM207). Nicalon fiber is polycarbosilane-derived SiC fiber obtained by reticulation under O₂ and pyrolysis. These fibers are manufactured by Nippon Carbon Co., Ltd (Japan) in the form of yarn with 500 fibers.

The oxidation behavior of silicon carbide under several oxidizing atmospheres has been widely studied in literature. Nevertheless, for Nicalon NLM207 fibers, quantitative results have been reported only for relatively high temperatures

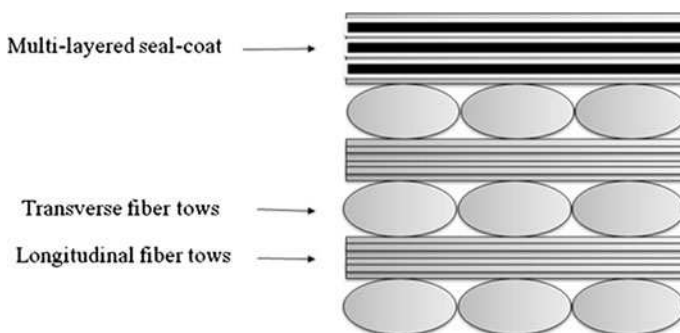


Fig. 1 Schematic representation of the Cerasep[®] A40C composite

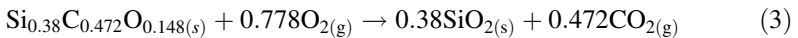
(≥ 700 °C). To describe the oxidation mechanism of the Nicalon fibers, the growth of the silica scale is described by Eq. 1 proposed by Deal and Grove [3]:

$$x^2 + Ax = B(t + \tau) \quad (1)$$

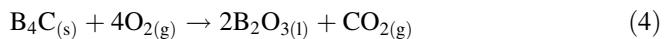
where x is the thickness of the silica scale, τ is the initial thickness (often neglected), A and B are reaction constants. For long exposure time, the Deal and Grove model is simplified and the growth rate of silica is described by a parabolic law (Eq. 2), when the oxygen diffusion through the silica scale becomes the limiting step.

$$x^2 = k_p t \quad (2)$$

The mean composition of Nicalon NLM207 fibers after desizing is $\text{Si}_{0.38}\text{C}_{0.472}\text{O}_{0.148}$ [4]. Assuming that oxygen in the fiber participates in oxidation, the global oxidation reaction is (Eq. 3):



Boron oxide is a good candidate to seal matrix cracks by filling and flowing. Indeed, it exhibits a low melting point (about 460 °C), and an appropriate viscosity. This oxide can be obtained by the oxidation of B_4C at low temperature (<700 °C) according to reaction 4.



The oxidation kinetic law of the B_4C phase has been established in previous studies by Garitte [5]. At low temperatures (<600 °C) its oxidation kinetic (Eqs. 5, 6) is written as the thickness of consumed boron carbide and formed boron oxide for oxygen partial pressures ranging between 10 and 80 kPa.

$$k_p(\text{B}_4\text{C}) = 1.14 \times 10^8 \cdot \exp\left(-\frac{204000}{RT}\right) \cdot P_{\text{O}_2}^{0.9} \text{ (}\mu\text{m}^2 \text{ h}^{-1}\text{)} \quad (5)$$

$$k_p(\text{B}_2\text{O}_3) = 2.04 \times 10^9 \cdot \exp\left(-\frac{204000}{RT}\right) \cdot P_{\text{O}_2}^{0.9} \text{ (}\mu\text{m}^2 \text{ h}^{-1}\text{)} \quad (6)$$

Nevertheless, under dry air, this oxide volatilizes significantly above 900 °C (Eq. 7).



Thus, B_4C is the main constituent inside the matrix that participates in the self-healing process at low temperature.

Samples and Oxidation Tests

In order to establish a scenario of degradation of the Cerasep[®]A40C composite material, the oxidation behavior of each component must be described. Thus, the oxidation kinetic rate of Nicalon fibers was determined and the oxidation behavior of the B_4C phase was investigated.

To extract the oxidation kinetic law of Nicalon fibers, oxidation tests were performed on four bundles of 5 cm long. Oxidation tests were carried out at temperatures ranging from 550 to 800 °C during test times between 100 and 500 h.

To investigate the role of the B₄C phase in the self-healing process, polished-cross sections of composites were oxidized. The progressive formation of the liquid B₂O₃ phase was displayed, particularly, its ability to spread on the composite surface. This property depends on its chemical affinity with the different constituents and its viscosity. To prepare such a specimen, a thin slice of composite was cut, polished and oxidized.

The different oxidation tests were realized in a high temperature furnace at atmospheric pressure in dry air. The uniform heating zone of the furnace is approximately 200 mm long. During the ageing, materials were oriented parallel to the gas flow in alumina sample holders (purity: 99.7 %). Samples were extracted from the hot furnace, cooled in ambient air and mass variation is measured. Then, they were again introduced in the furnace at the working temperature.

Materials Characterizations

After ageing, the thickness of the formed silica ring around Nicalon fibers was measured from observations by scanning electron microscopy (SEM) (Fig. 2). To measure the thinnest ones (≤ 50 nm), Auger electron spectroscopy (AES) with an Ar sputtering system was used.

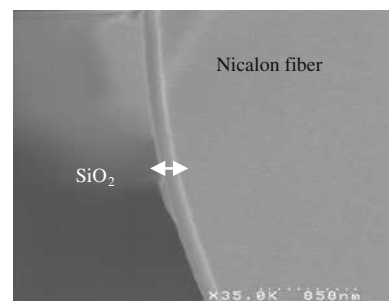
Observations by SEM with an energy dispersive spectroscopy (EDS) device on the oxidized composite specimens allow to determine the chemical composition of formed species and their repartition after exposure.

Results

Oxidation Kinetic Law of Nicalon Fibers Under Dry Air

As predicted by the Deal and Grove model, the evolution of silica thickness versus time follows a parabolic evolution. The activation energy was extracted from an Arrhenius plot (Fig. 3): 102 ± 12 kJ mol⁻¹ in a gaseous mixture with an O₂ partial pressure of 20 kPa from 550 to 800 °C.

Fig. 2 Silica ring on a Nicalon fiber after 408 h ageing at 600 °C in dry air



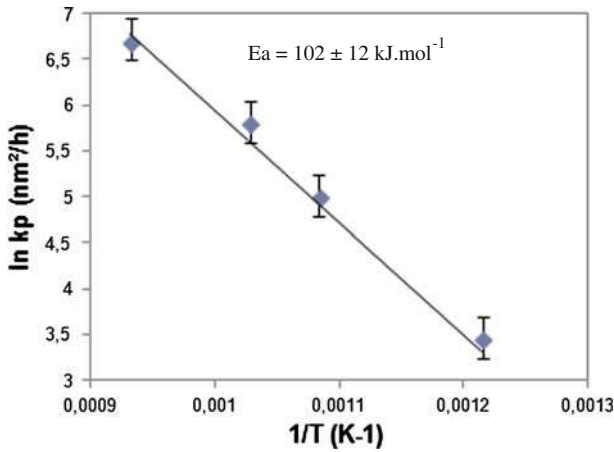


Fig. 3 Arrhenius plot of the oxidation rates from 550 to 800 °C for SiC Nicalon fibers in dry air (P_{O_2} : 20 kPa)

In dry air, the oxidation kinetic law of SiC Nicalon fibers can be written for temperatures ranging from 550 to 800 °C by the following equation (written as the thickness of silica formed):

$$k_p = 8.14 \times 10^7 \cdot \exp\left(-\frac{102000}{RT}\right) \text{ (nm}^2 \text{ h}^{-1}\text{)} \quad (8)$$

Formation Rate of B_2O_3 by Oxidation of B_4C

When a material is oxidized, it is partially consumed and only a low part of the whole formed oxide contributes to a volume expansion above the material (Fig. 4a). Only this low part can participate to close a matrix crack and form a cork limiting further oxidation inside the composite. On Fig. 4b, the consumed thickness of B_4C and respectively the whole thickness of the oxide formed are reported, distinguishing the part leading to a volume expansion of the material. However, in the case of a

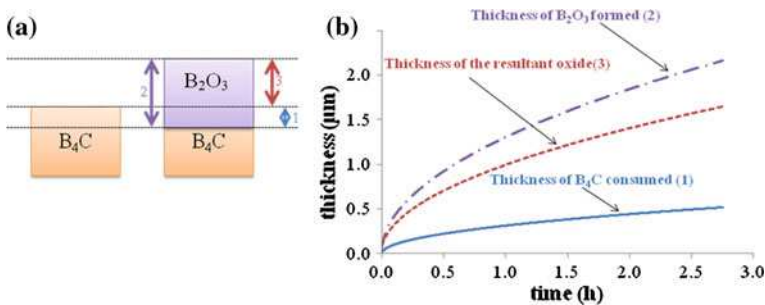


Fig. 4 Oxidation of B_4C : **a** Schematic of thicknesses of consumed B_4C and formed B_2O_3 , and **b** Boron carbide and boron oxide thicknesses calculated at 550 °C under an O_2 partial pressure of 20 kPa

liquid oxide formed, this protected oxide can flow and its thickness may not increase.

Oxidation of a Multi-Constituents Composite Material

From SEM observations on aged polished cross sections of composite, the B_4C layer appears as the most reactive constituent at 550 °C. Indeed, other layers are not significantly oxidized with no morphologic modification compared to the B_4C phase. EDS analyses confirm that boron oxide is the main oxide formed at this temperature and as expected, the thickness of boron oxide increases with time (Fig. 5).

It observed that B_2O_3 preferentially concentrates on Nicalon fibers. This means that fibers are less wet by B_2O_3 than the SiC CVI matrix (Fig. 5). Along the cross section of the multi-layered seal-coat, on oxidized B_4C layers, no oxide drop is visible (Fig. 6) and B_2O_3 is not detected by EDS analyses. Then, B_2O_3 is supposed to spread on the seal-coat surface and form a thin oxide film not detectable by EDS (the excess of B_2O_3 should flow out of the observed cross section along the side of the composite).

Oxidation of Dog-Bone Composite Specimens

Respectively, pre-damaged dog-bone composite specimens are aged at 550 °C at atmospheric pressure in dry air and the weight changes are punctually measured.

Only a very low variation is recorded during the oxidation of Cerasep® A40C composite after exposures of 300 h (<0.01 %) (Fig. 7).

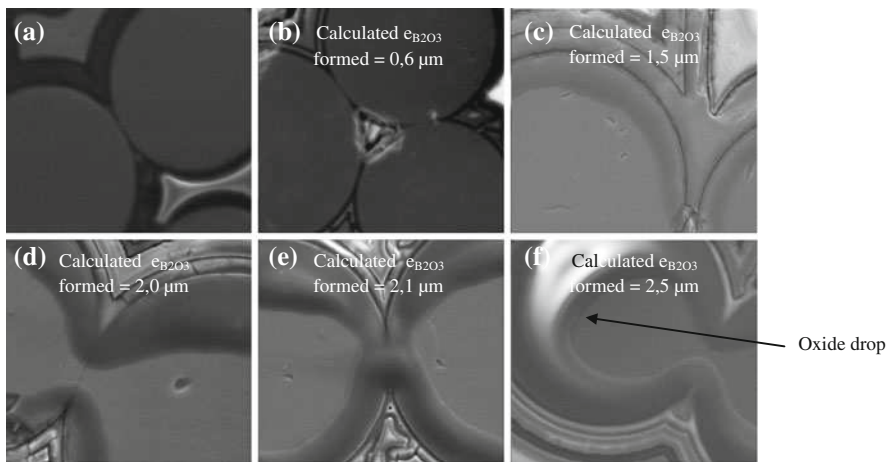


Fig. 5 Polished cross section of the Cerasep® A40C specimen exposed at 550 °C in dry air at atmospheric pressure for variable times: **a** 0 min; **b** 15 min; **c** 75 min; **d** 135 min; **e** 165 min and **f** 225 min

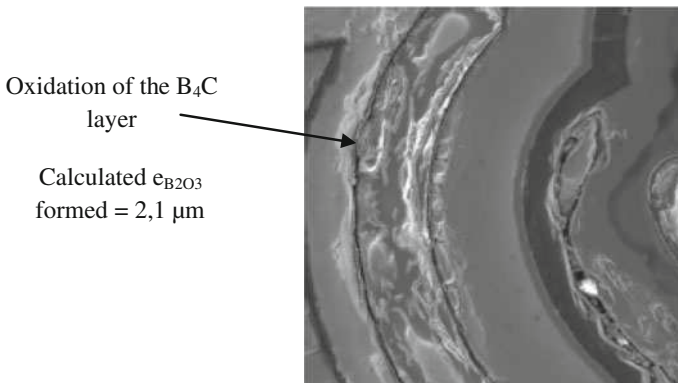


Fig. 6 Polished cross section of the Cerasep[®]A40C specimen exposed at 550 °C in dry air at atmospheric pressure for 165 min

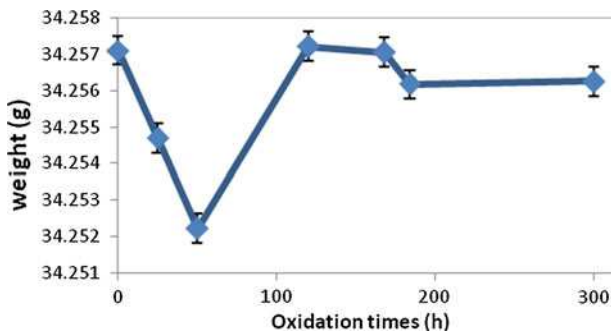


Fig. 7 Mass variations recorded during the oxidation of the dog-bone composite under dry air at atmospheric pressure at 550 °C

Discussions

Oxidation Kinetic Law of Nicalon Fibers Under Dry Air

The oxidation kinetic law of Nicalon fiber established in this work has to be compared to data obtained from others works at higher temperatures from literature [4]. Huger et al. realized oxidation tests on Nicalon fibers at temperatures higher than 700 °C, but no kinetic law was extracted. He gave an activation energy of 80 (± 60) kJ mol⁻¹. Furthermore, a linear domain is mentioned for short exposure times (<10 h) at 700 °C. However, Huger realized his tests in ambient air, and moisture is probably present. Indeed, H₂O leads to increase the SiO₂ layer permeability by formation of Si–OH chemical bonding [6]. With this increase of the layer permeability, the linear domain is extended. On the contrary, a linear domain is not highlighted in our work. Indeed, in this latter domain, at low temperature the involved mass variation is too low to be accurately recorded. The measured thickness of the silica scale by SEA with an Ar sputtering system does not allow to

Fig. 8 Contact angle between liquid B_2O_3 and SiC, Si–B–C and B_4C specimens in dry oxygen for temperatures ranging from 500 to 800 °C [7]

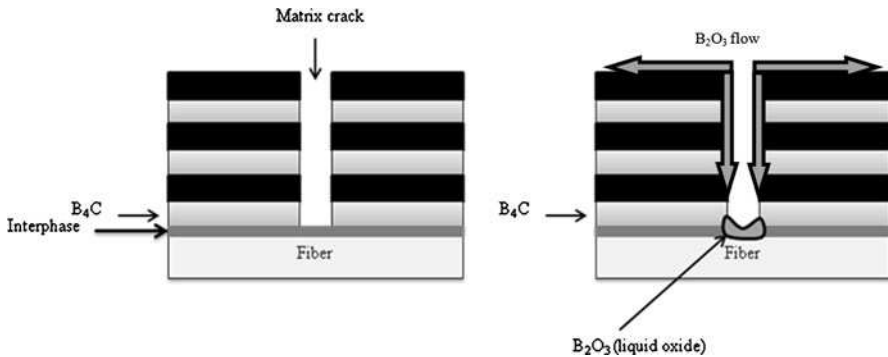
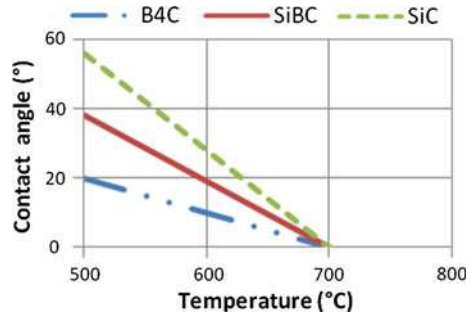


Fig. 9 Schematic of the oxidation process inside a self-healing matrix crack at 550 °C under dry air at atmospheric pressure

conclude on the linear or parabolic evolution of the initial oxide growth rate in this work.

The Self-Healing Process

Observations of cross sections of oxidized composites show that at 550 °C under dry air, boron carbide is the main constituent consumed and boron oxide is the oxide formed with the capability to seal a matrix crack. At 550 °C, due to the high oxidation rate of carbon, the low mass loss recorded during the first 50 h of oxidation (Fig. 7) can be related to the oxidation of the carbon interphase, before the establishment of the protection by B_2O_3 .

During the self-healing process, B_2O_3 preferentially concentrates on the Nicalon fibers and tends to flow along the multilayered seal-coat. Indeed, at 550 °C, under dry air, the contact angle between B_2O_3 and the different constituents of the seal-coat is lower than 90° (Fig. 8) that prove the good glass wettability.

Moreover, the viscosity of the B_2O_3 oxide for temperatures ranging from 600 to 1,100 °C allows the formation of sealant thin film [8], and the results obtained in this paper show that this property can be extended below 600 °C, at least up to 550 °C. Hence, an oxidation scenario is proposed in Fig. 9.

Conclusion

A more accurate description of the oxidation behavior of the Cerasep[®]A40C is proposed at 550 °C under dry air using a multi-scale approach: the first level is the oxidation rates of the fibers and the B₄C phase, and the second one is the oxidation of the whole composite. It is shown that the self-healing process is efficient at 550 °C and matrix cracks are sealed. Complementary analyses will be done, and especially on the dog-bone composite oxidized to clarify the oxidation progression through a pre-damaging crack. Post-exposure mechanical tests must be done to predict the durability of the CMC. Eventually, corrosion tests will be performed to take into account the B₂O₃ volatilization in a wet atmosphere. Thus, the B₂O₃ formation will be compared to the B₂O₃ rate to estimate and foresee the self-healing efficiency.

Acknowledgments This work has been supported by the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) and Snecma Propulsion Solide (SPS, SAFRAN GROUP) through a grant given to F. Nualas. The authors are grateful to SPS for production of samples supply.

References

1. R. Naslain and F. Christin, *MRS Bulletin* **28**, 654 (2003).
2. L. Quémar, *Corrosion à haute température et à haute pression de composites thermostructuraux à matrice séquencée SiC/[Si,C,B] et C/[Si,C,B] pour applications aéronautiques*, Ph.D. Thesis. Université de Bordeaux 1, Talence, France (2005).
3. B. E. Deal and A.S. Grove, *Journal of Applied Physics* **36**, 3770 (1975).
4. M. Huger, *Journal of Materials Science Letters* **12**, 414 (1993).
5. E. Garitte, *Etude de l'oxydation/corrosion des composites céramiques*, Ph.D. Thesis. Université de Bordeaux 1, Talence, France (2007).
6. E. J. Opila, *Journal of American Ceramic Society* **82**, 625 (1999).
7. S. Wery, *Etude de la réactivité de composites à matrice céramique à haute température*, Ph.D. Thesis. Université de Perpignan, Perpignan, France (2008).
8. A. Napolitano, *National Bureau of Standard* **48**, 613 (1965).