



**HAL**  
open science

# Evolution du comportement d'un Composite à Matrice Céramique (CMC) auto-cicatrisante sous cyclage thermomécanique en atmosphère oxydante

Rémi-Julien Bertrand-Vieville

► **To cite this version:**

Rémi-Julien Bertrand-Vieville. Evolution du comportement d'un Composite à Matrice Céramique (CMC) auto-cicatrisante sous cyclage thermomécanique en atmosphère oxydante. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Bordeaux, 2016. Français. NNT : 2016BORD0278 . tel-01443564

**HAL Id: tel-01443564**

**<https://theses.hal.science/tel-01443564>**

Submitted on 23 Jan 2017

**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.

THÈSE PRÉSENTÉE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR DE**

**L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE : Sciences chimiques

SPÉCIALITÉ : Physico-chimie de la matière condensée

Par M. Rémi-Julien BERTRAND VIEVILLE

**Evolution du comportement d'un Composite à Matrice  
Céramique (CMC) auto-cicatrisante sous cyclage  
thermomécanique en atmosphère oxydante**

Sous la direction de : Francis REBILLAT  
(Co-encadrant : Gérald CAMUS)

Soutenue le 9/12/2016

Membres du jury :

M. CUTARD, Thierry  
M. REYNAUD, Pascal  
M. SANGLEBOEUF, Jean-Christophe  
M. TEYSSANDIER, Francis  
M. REBILLAT, Francis  
M. CAMUS, Gérald  
M. HERB, Vincent

Professeur à L'Ecole des Mines d'Albi  
Chargé de Recherche CNRS au MATEIS  
Professeur Institut de physique de Rennes  
Directeur de recherche Institut PROMENS  
Professeur de l'université de Bordeaux  
Chargé de Recherche CNRS au LCTS  
Ingénieur Safran Ceramics

Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Invité



## REMERCIEMENTS

La thèse est un projet de trois ans ayant souvent l'image d'un étudiant qui travaille dans son laboratoire seul sur son sujet. Or, c'est loin d'être le cas. C'est au contraire grâce aux multiples échanges, aux différentes collaborations, aux nombreuses réunions et discussions que le doctorant se remet en question, se questionne afin de progresser dans le bon sens.

A ce titre, je vais tacher de remercier l'ensemble des personnes qui m'ont accompagné pendant ces trois années (en espérant oublier personne).

Cette thèse, en contrat CIFRE avec Safran HERAKLES devenu Safran Ceramics, s'est effectuée au sein du Laboratoire des Composites ThermoStructuraux (LCTS) à Bordeaux. Je tiens donc à remercier **Francis Teyssandier** (ancien directeur du laboratoire) et **Gerard Vignoles** (directeur du laboratoire) de m'avoir fait confiance et permis de réaliser mes travaux au sein du laboratoire.

Tout d'abord, je remercie mon directeur de thèse **Francis Rebillat** pour son implication, ses remarques pertinentes, et ses « voila, voila ». Je remercie aussi mon second directeur de thèse **Gérald Camus** pour son aide précieuse dans la compréhension des phénomènes mécaniques. D'une manière générale travailler avec tout les deux fut un réel plaisir et très instructif. Toujours à l'écoute et facilement disponible (même Francis, malgré ses nombreuses fonctions) je ne peux que vous remercier de m'avoir accompagné et encadré durant ces trois ans.

Je remercie mes ingénieurs de suivi Safran, **Anne Mouret**, **Jean-François Henne** et **Sebastien Denneulin**, de m'avoir fourni le matériau de l'étude et la problématique industrielle. Je remercie particulièrement **Vincent Herb** pour ses conseils et explications quand j'en avais besoin. A vous tous, merci, et j'espère avoir répondu à l'essentiel de vos interrogations.

Je remercie mes rapporteurs **Pascal Reynaud**, Chargé de Recherche CNRS à L'INSA de Lyon au sein du MATEIS et **Jean-Christophe Sangleboeuf**, Directeur Adjoint et Professeur au sein du Département Mécanique et Verres de l'Institut de physique de Rennes d'avoir bien voulu examiner et rapporter ce travail. Je remercie de même **Thierry Cutard**, Professeur et Directeur de l'ICA-Albi, dont je suis issu, ainsi que **Francis Teyssandier**, Directeur de Recherche au sein du PROMENS pour leur participation à mon jury de thèse.

Durant trois ans, j'ai été amené à travailler avec de nombreuses personnes au sein du laboratoire. Je tiens à remercier **Bruno Humez** pour la mise en place et le suivi des essais. Un essai n'est rien s'il n'y a pas une bonne caractérisation micrographique, à ce titre je remercie **Muriel Alrivie** de m'avoir enseigné les différentes méthodes de préparations des échantillons. Je remercie **Georges Chollon** pour les analyses Raman. Un grand merci à **Sébastien Couthures** et **Pierre Bordenave** qui m'ont respectivement aidé pour utiliser les fours et pour finaliser le montage du tableau de gaz et d'une manière plus générale pour tout ce que vous apportez au laboratoire qui sans vous tournerait moins vite. Je remercie **Olivier Caty** de m'avoir permis de réaliser des tomographies et d'utiliser la machine de traction sous tomographe. Enfin, je remercie l'ensemble des personnes qui m'ont formé, donné un conseil, une astuce au cours de ces trois ans.

Je tiens à remercier **Arnaud Delehouze** (l'ouragan du laboratoire) pour sa motivation, sa vision industrielle et ses précieux conseils lors de ma recherche d'emploi.

Il y avait au laboratoire un homme, un collègue, devenu un ami responsable du service de caractérisation microstructurale, **Patrick Weisbecker**, qui nous a quittés bien trop rapidement. Son implication dans l'ensemble des sujets, ses connaissances, ses qualités, sa curiosité faisaient de lui l'une des personnes les plus appréciées au laboratoire. C'est avec beaucoup de tristesse que je te dis merci **Patrick**.

Je remercie **Jonathan Jouveau** pour son implication et son sérieux lors de son stage pas forcément évident.

Trois ans à partager le même bureau, forcément ça crée des liens. Je remercie **Paul Carminati** de m'avoir supporté, moi et l'odeur de ma serviette séchant après mes entraînements. De façon plus générale je remercie l'ensemble de mes collègues docteurs et doctorants **Coraline, Solène, Caroline, Simon, Cyril, Matthieu, Brice, Romain, Charlotte, Amandine et Guillaume**.

Merci à mes collègues devenus des amis, grâce à ces bons moments passés en dehors du laboratoire : **Paul, Simon, Alexandre et Adrien**. Le central, notre repère, les barbecues, les soirées tarots, les matchs de l'UBB. Une spéciale dédicace à **Adrien** pour toutes les fois où tu es venu me chercher à l'aéroport le lundi matin et de me supporter quand j'use de mauvaise foi.

Je remercie **ma famille** d'avoir toujours respecté mes choix, soutenu quand tout allait bien et surtout quand ça allait moins bien. Promis, huit ans, j'en ai fini avec les études.

**Emilie**, trois ans de thèse, trois ans que tu marches (au sens propre et figuré) à mes côtés. Merci pour tout. Ta capacité à toujours tout positiver est une source de motivation. J'ouvre le bal, cela sera bientôt ton tour...

Je termine par un grand merci à...**la Nature**, cet espace infini qui me permet de m'évader, de me vider l'esprit et de me ressourcer.

*“ Sachez vous éloigner, car lorsque vous reviendrez  
à votre travail votre jugement sera plus sûr ”*

*Léonard De Vinci*



## Table des matières

### **Introduction générale**

### **Chapitre I : Synthèse bibliographique du comportement thermomécanique des Composites à Matrice Céramique autocicatrisante**

I.	De la matrice SiC à la matrice multi-séquencée auto-cicatrisante à base du ternaire Si-B-C.....	7
I.A)	Réactivité des différents constituants d'une matrice multi-séquencée .....	10
I.A.1)	Le carbure de silicium.....	10
I.A.2)	Le carbure de bore (B <sub>4</sub> C) .....	13
I.A.3)	Le ternaire [Si-B-C] .....	14
I.A.4)	L'interphase .....	16
I.A.5)	La fibre Nicalon NL207 .....	17
I.A.6)	La matrice SiC ex-résine .....	21
I.B)	Viscosité et mouillabilité des borosilicates .....	23
I.B.1)	Viscosité des oxydes.....	23
I.B.2)	Mouillabilité des oxydes .....	24
I.C)	Effets de synergie entre l'oxyde et les différents constituants d'un CMC SiC/PyC/[Si-B-C].....	29
I.C.1)	Synergie entre le verre et la fibre .....	30
I.C.2)	Synergie entre le verre et la matrice ex-résine.....	32
I.D)	Comportement de l'oxyde sous cyclage thermomécanique.....	33
II.	Comportement thermomécanique d'un CMC à matrice multi-séquencée auto-cicatrisante.....	36
II.A)	Comportement mécanique à température ambiante .....	36
II.A.1)	Traction monotone .....	36
II.B)	Comportement mécanique à haute température .....	39
II.B.1)	En température sous atmosphère neutre .....	39
II.B.2)	Fatigue statique et fatigue cyclique .....	40
II.B.3)	En température sous atmosphère oxydante .....	48
	Synthèse .....	52

### **Chapitre II : Matériau et techniques expérimentales**

I.	Les techniques de caractérisation morphologiques et physico-chimiques.....	57
I.A)	Technique de polissage .....	57
I.B)	Microscopie optique (MO) .....	58
I.C)	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	58
I.D)	La spectroscopie Raman .....	59



II.	Le matériau de l'étude : un tissé interlié (2.nD), le CERASEP® A40C .....	59
II.A)	Analyse morphologique .....	60
II.B)	Etude de la porosité .....	61
II.C)	Analyse microstructurale des différents éléments .....	62
II.C.1)	La fibre Nicalon NL 207 .....	63
II.C.2)	La matrice de consolidation ex-résine .....	63
II.C.3)	La matrice multicouche ex-CVI .....	64
	Conclusion .....	67
III.	Moyen de caractérisation et techniques expérimentales .....	67
III.A)	Eprouvettes et moyens de caractérisation mécanique .....	67
III.A.1)	Machine de traction électromécanique à température ambiante .....	68
III.A.2)	Machine de traction hydraulique à haute température et en atmosphère ambiante.....	69
III.A.3)	Machine de traction électromécanique à haute température et en atmosphère contrôlée .....	69
III.A.4)	Platine de traction in-situ sous MEB .....	70
III.A.5)	Mini-machine de traction sous tomographe .....	71
III.A.6)	Résumé sur les moyens thermomécaniques .....	72
III.A.7)	Profil thermique du four inductif et du four à lampes .....	72
III.B)	Evolution des paramètres liés à l'endommagement .....	73
	Conclusion .....	77
<b>Chapitre III : Caractérisation du comportement mécanique du matériau</b>		
I.	Caractérisation du comportement thermomécanique du matériau .....	81
I.A)	Comportement mécanique quasi-statique à température ambiante .....	81
I.A.1)	Comportement mécanique en traction avec cycles de décharge/recharge .....	81
I.A.2)	Analyse mésoscopique .....	82
I.A.3)	Observations microscopiques.....	87
	Conclusion .....	90
I.B)	Comportement mécanique quasi-statique à haute température sous atmosphère inerte.....	91
I.B.1)	Analyse mésoscopique du comportement mécanique en traction à haute température (avec cycle de décharge/recharge) .....	91
I.B.2)	Observations microscopiques.....	95
	Conclusion .....	97
I.C)	Fatigue thermique .....	97
II.	Observation de deux niveaux de contraintes pour contrôler deux états d'endommagement différents.....	99

II.A) Etat d'endommagement pour un chargement de 70 MPa .....	99
II.B) Etat d'endommagement pour un chargement de 120 MPa .....	100
Conclusion .....	101

**Chapitre IV : Comportement du matériau sous vieillissement avec caractérisation thermomécanique**

I. Vieillissement avec caractérisations thermomécaniques sous atmosphère ambiante .....	105
I.A) Protocole expérimental mis en place .....	105
I.A.1) Evolution de la rigidité du matériau.....	109
I.A.2) Evolution des boucles durant les cyclages thermomécaniques .....	112
I.A.3) Emission acoustique et cyclage thermomécanique .....	119
I.A.4) Analyse des déformations .....	120
I.A.5) Traction résiduelle à température ambiante.....	124
I.A.6) Caractérisation microstructurale de l'endommagement.....	125
I.B) Interprétation des résultats expérimentaux .....	132
I.B.1) Influence de la température .....	132
I.B.2) Influence de la durée de vieillissement.....	133
I.B.3) Influence de la méthode de refermeture des fissures .....	134
I.B.4) Influence de l'endommagement.....	135
I.B.5) Influence des passages à basse température sur la tenue mécanique .....	136
II. Essais in-situ permettant d'observer l'influence de l'oxyde.....	137
II.A) Test de maintien sous charge sur mini-composite suivi de traction in-situ .....	137
II.A.1) Analyse du comportement à la suite d'un refroidissement sans charge (cycle C5).....	139
II.A.2) Analyse du comportement à la suite d'un refroidissement sous charge (cycle C3) .....	140
II.B) Essai in-situ sous tomographe .....	142
Conclusion .....	147

**Chapitre V : Synergie entre la viscosité de l'oxyde et le phénomène de rigidification**

Influence de la viscosité de l'oxyde sur le comportement mécanique .....	153
I. Protocole expérimental mis en place.....	153
II. Résultats expérimentaux.....	154
II.A) Evolution des modules au cours du refroidissement.....	154
II.B) Influence de la durée du palier d'oxydation sous charge.....	158
II.C) Influence du type de refroidissement.....	159
II.D) Evolution des cycles de caractérisation et des déformations .....	161
II.E) Partition des déformations .....	164

II.F) Comportement résiduel du matériau.....	165
II.G) Analyse microstructurale .....	171
III. Synthèse .....	176
Conclusion .....	179

**Chapitre VI : Influence sur la durée de vie (DDV) de la fatigue cyclique durant une rampe thermique sous atmosphère oxydante**

Comportement en fatigue sous atmosphère oxydante .....	183
I. Introduction .....	183
I.A) Pourquoi des essais de fatigue .....	183
I.B) Protocole expérimental mis en place.....	183
II. Fatigue cyclique isotherme.....	186
II.A) Résultats.....	186
II.B) Observations microscopique .....	188
II.C) Conclusion .....	190
III. Fatigue cyclique et statique anisotherme .....	191
III.A) Résultats.....	191
III.B) Observations microscopiques.....	203
III.C) Conclusion .....	208
IV. Phénomène de cavitation.....	209
V. Synthèse .....	212
Conclusion .....	217

**Synthèse, conclusions et perspectives**

**Références bibliographique**

## Introduction générale

L'aviation civile est en pleine croissance, le nombre d'avions étant appelé à doubler entre les années 2010 et 2030. Boeing estime qu'il y aura 33 500 nouveaux avions à livrer d'ici 2030, et Airbus table sur un chiffre de 32 600 avions [Boeing-2015, Airbus-2015]. Cependant, le transport aérien est de plus en plus confronté à trois principaux défis, i.e. énergétique, environnemental et économique. Des considérations comme les nuisances sonores (bruit des moteurs), la diminution de la consommation ou encore l'augmentation des rendements représentent des enjeux clés pour les industriels et autres équipementiers aéronautiques. De plus, les normes, en matière de nuisances sonores par exemple, sont de plus en plus strictes. Ainsi L'ACARE (le Conseil Consultatif pour la Recherche Aéronautique en Europe) a fixé comme objectif dans son projet « Flightpath 2050 » une réduction de près de : (i) 65% du bruit des moteurs, (ii) 75% des rejets de CO<sub>2</sub> par passager et par kilomètre parcouru et (iii) 90% des émissions de NO<sub>x</sub>, le tout par rapport à l'année 2000 [Flightpath2050-2011]. Pour cela, les motoristes se doivent de trouver des solutions innovantes et « en ruptures technologiques » pour atteindre ces objectifs, en particulier dans le domaine des matériaux.

Les composites à matrice céramiques (CMC) sont l'une des solutions envisagées notamment ceux basés sur le carbure de silicium (SiC). Le carbure de silicium est cependant un matériau intrinsèquement fragile, ce qui empêche son utilisation en tant que matériau de structure. Il offre néanmoins des propriétés de réfractarité, de dureté, de résistance au fluage le tout avec une densité faible qui font de lui un matériau très intéressant [Chermant-1989]. Le passage à un composite (matrice, interphase et fibre), permet de s'affranchir de la fragilité du SiC massif et d'obtenir un matériau tenace alliant un comportement mécanique non fragile à une faible densité et une forte réfractarité. Cette non-fragilité est la conséquence de la présence d'une interphase déposée sur la fibre, judicieusement choisie et venant jouer le rôle de « fusible mécanique » entre la fibre et la matrice. Cette interphase offre au composite un comportement endommageable non-linéaire via sa capacité à dévier les fissures matricielles d'un mode I à un mode II en surfaces des fibres. Ces propriétés très intéressantes ont d'abord été mises à contribution pour des applications dans l'aéronautique militaire et le spatial. Leur première application remonte à la fin des années 1980, sur les volets secondaires de la tuyère du turboréacteur M88 équipant l'avion de chasse Rafale, ou encore les divergents et les chambres de combustion dans le spatial [Christin-2002, Christin-2005, Bouillon-2005].

Cependant, dans le cas d'une application dans l'aéronautique civile, les motoristes sont confrontés au problème de la durée de vie des pièces (dépassant souvent plusieurs dizaines de milliers d'heures) sur une plage de température très grande (20-1300°C) pouvant favoriser une oxydation du matériau. Lorsque l'environnement est agressif (présence d'O<sub>2</sub>), cette dégradation du matériau aura lieu à cœur au niveau du renfort fibreux et des différentes couches carbonées (sensibles à l'oxydation dès 400°C) [Lamouroux-2001]. De plus, afin de pouvoir être concurrentiel sur le marché des moteurs pour l'aviation civile, le coût de production rentre en jeu. Ainsi le choix de Safran Ceramics de développer un matériau avec une fibre Nicalon première génération (1250\$/kg

pour la fibre 1<sup>er</sup> génération contre 7000\$/kg pour celle de 3<sup>ème</sup> génération [Papakonstantinou-2001]) permet de remplir en partie cet objectif de réduction des coûts. Cependant ces fibres riches en oxygène présentent une plus grande sensibilité à l'oxydation, ce qui peut d'autant plus réduire la durée de vie du composite. Cette oxydation est liée à la diffusion de l'oxygène au sein des fissures qui se forment lorsque le CMC est soumis à des contraintes (thermiques, mécaniques, ou le plus souvent, thermomécaniques). Ainsi il est nécessaire de développer des protections (internes et/ou externes) permettant de lutter efficacement contre la diffusion de l'oxygène au sein du matériau.

Le principe actuellement retenu pour retarder l'oxydation est basé sur « l'auto-cicatrisation ». L'objectif est double : i) consommer l'oxygène qui se diffuse au sein des microfissures matricielles et ii) limiter cette diffusion en favorisant la création d'un oxyde ayant pour objectif de colmater les fissures. Ce double processus va être réalisé grâce aux différentes couches céramiques de la matrice. En réagissant avec le dioxygène, ces couches créent un oxyde avec une expansion volumique importante (augmentation de l'ordre de 280% pour le B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vis-à-vis de la couche [BC] [Martin-2003]), une température de transition vitreuse relativement bas, assurant d'excellentes propriétés de cicatrisation et une faible perméabilité à l'O<sub>2</sub>.

La matrice permettant de réaliser ce principe « d'auto-cicatrisation » mise au point par Safran Herakles (Le Haillan), est une matrice multicouche qui combine différents carbures appartenant au système [Si-B-C]. Elle est élaborée par infiltration chimique en phase vapeur (CVI, Chemical Vapor Infiltration). En effet, si la matrice en SiC permet la formation d'une couche de silice dès 1000°C pouvant résister à l'oxydation jusqu'à 1500°C, le passage par une matrice multi séquencées en [Si, B, C] [Goujard-1994, Vandenbulcke-1996] est nécessaire afin d'avoir un domaine de températures intermédiaires d'utilisation et de protection contre l'oxydation, sous les 1000°C. Ainsi, les couches borées conduisent à une oxydation de la matrice et à une cicatrisation aux environs de 450°C [Martin-2003]. De plus, l'oxyde borosilicaté B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> obtenu aux températures supérieures, a un large domaine de faible viscosité permettant un écoulement et une cicatrisation optimale [Napolitano-1965]. Cependant, ce processus de cicatrisation est limité par la présence d'humidité dans l'air. En fonction de la température et de la pression partielle en H<sub>2</sub>O(g), les oxydes formés réagissent avec l'eau et se volatilisent sous forme d'hydroxyde (H<sub>x</sub>B<sub>y</sub>O<sub>z</sub>) [Quémar-2005]. Cette volatilisation ralentit l'autocicatrisation et, dans le pire des cas, entraîne, la destruction de la phase cicatrisante, une consommation et donc une récession des couches matricielles.

Si à la base un composite à matrice céramique est composé de trois entités (fibre, interphase, matrice), au sein des matériaux auto-cicatrisants il est essentiel de prendre en compte un quatrième composant, l'oxyde, créé durant l'utilisation du matériau. En effet, cet oxyde va interagir avec son environnement proche, c'est-à-dire les différentes couches de la matrice ainsi que l'interphase, puis dans un second temps la fibre. Le trioxyde de bore ayant la capacité de dissoudre la couche de SiO<sub>2</sub> protectrice de SiC, il existe une dégradation prématurée des fibres Nicalon en présence d'oxyde [Martin-2003, Quémar-2005, Garitte-2007, Nualas-2013]. De plus, l'oxyde créé en fond de fissure subit les mêmes contraintes thermomécaniques que le matériau. Il apparaît nécessaire de définir le comportement de cet oxyde lorsqu'il subit un cyclage thermique, en fonction de son état : visqueux (si T > 450°C) ou solide (si T < 450°C). Si à cela s'ajoute un cyclage mécanique, ouvrant et refermant les fissures contenant du verre, l'oxyde devra accommoder par déformation, par rupture adhésive ou cohésive une partie des déplacements relatifs des surfaces de la fissure.

Dans le cadre des travaux présentés dans ce manuscrit, le comportement mécanique d'un composite à matrice céramique du type  $\text{SiC}_f/\text{PyC}/[\text{Si-B-C}]_m$  est investigué. Ce matériau est voué à être utilisé pour la fabrication de pièces dites « tièdes » au sein d'un moteur d'avion (arrière corps par exemple). Or, au cours d'un vol court courrier, cette pièce va transiter entre différents chargements mécaniques et différentes températures (d'environ 650°C lors du décollage pour ensuite rester proche des 500°C durant la phase de vol, puis diminuer vers 350°C lorsque débute la descente, et enfin remonter vers 600°C lors de l'atterrissage). Ainsi, le matériau subit en plus d'un cyclage mécanique complexe des cyclages thermiques autour de la température de fusion du trioxyde de bore (450°C). L'état de l'oxyde au sein du matériau est donc susceptible d'évoluer durant la phase de service de la pièce. L'objectif est donc de comprendre quelle peut être l'influence de l'oxyde « autocicatrisant » présent plus ou moins à cœur du matériau (selon le type d'endommagement) lors de cyclages thermomécaniques complexes. Les travaux antérieurs n'ont abordé que succinctement l'influence que peut avoir un cyclage mécanique sur l'oxyde présent dans les fissures [Carrere-1996, Martin-2003, Hemon-2013]. D'autres études ont montré l'influence du cyclage thermique (entre 500°C et 700°C) sur le processus d'autocicatrisation [Garitte-2007] mais les études ont rarement été menées entre un état solide et un état liquide de l'oxyde. Enfin, très peu de travaux se sont intéressés au couplage d'un cyclage mécanique conjointement à un cyclage thermique.

L'influence de l'oxyde sur le comportement mécanique est analysée grâce à la réalisation de protocoles expérimentaux spécifiques. Les températures d'étude retenues pour ces travaux [100°C - 400°C - 800°C] assurent de se trouver (i) dans un régime de cicatrisation optimale sous air ambiant ( $P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1 \text{ kPa}$ ) en minimisant les effets de volatilisation ( $T = 800^\circ\text{C}$ ), (ii) de se placer dans des conditions où l'oxydation ne doit pas avoir lieu ( $T = 400^\circ\text{C}$ ) et (iii) permet d'éviter une latence thermique trop importante lors du refroidissement tout en se rapprochant de la température ambiante ( $T = 100^\circ\text{C}$ ). Le réseau de fissures et ses conséquences (décohésion/glisement), appelés endommagement, qui se développe au sein du composite dépendent fortement de la contrainte appliquée. Les essais sont menés à bien pour deux contraintes (72 MPa et 156 MPa). La première permet l'obtention d'un réseau de fissures localisé uniquement dans la matrice externe du matériau, alors que la seconde engendre un endommagement généralisé à l'ensemble du matériau. Cela permet d'observer l'influence que peut avoir la localisation, et la quantité d'oxyde qui est fortement dépendante du réseau de fissures.

L'évolution du comportement mécanique du matériau sera suivit en fonction de l'évolution de la viscosité de l'oxyde. De nombreux auteurs ont montré que la viscosité et la mouillabilité de l'oxyde sont fortement dépendant de (i) la température, et (ii) du taux de silice au sein de l'oxyde borosilicaté ( $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) [Martin-2003, Wery-2008, Nualas-2013]. Un soin particulier sera apporté à la détermination d'une évolution du comportement mécanique du matériau en fonction de la viscosité de l'oxyde.

Par ailleurs, le contexte industriel de ces travaux (thèse CIFRE avec Safran Ceramics), implique d'avoir en permanence un regard sur la notion de durée de vie du matériau et de tenue mécanique. Ainsi, des caractérisations mécaniques résiduelles (traction résiduelle) à la suite des divers essais réalisés de vieillissement thermomécanique permettront d'observer si les phénomènes induits par l'oxyde au sein du matériau viennent ou non engendrer une diminution dans la tenue mécanique du matériau, et/ou une modification des cinétiques d'endommagement.

Ce mémoire de thèse, qui compile trois années de travail, est composé des chapitres suivants :

➤ Chapitre I « **Synthèse bibliographique du comportement thermomécanique des Composites à Matrice Céramique autocicatrisante** »

La synthèse bibliographique, scindée en deux parties, abordera tout d'abord le développement des CMC et le principe de l'auto-cicatrisation. La formation de l'oxyde, son comportement en fonction de la température et du taux de silice seront explicités. Le second point traitera du comportement mécanique du composite à température ambiante et sous haute température, en atmosphère neutre ou oxydante.

➤ Chapitre II « **Matériau et techniques expérimentales** »

Les moyens d'essais et techniques expérimentales utilisées au cours de ces travaux sont présentés. Les caractérisations initiales (porosité, analyse Raman, caractérisation microscopique) du matériau de l'étude sont détaillées.

La démarche expérimentale mise en place afin de caractériser l'influence de l'oxyde sur le comportement du matériau se dissocie en quatre parties : (i) identifier le comportement mécanique intrinsèque du matériau (à température ambiante, à haute température sous atmosphère neutre, et le comportement à la fatigue thermique), (ii) mettre en évidence une éventuelle interaction entre l'oxyde présent dans le matériau et le comportement mécanique macroscopique de celui-ci, (iii) déterminer si la viscosité de l'oxyde (très dépendante de la température) vient modifier les transferts de charge F/M et (iv) observer quel peut être le comportement du matériau lorsque de la fatigue cyclique est réalisée en même temps qu'une rampe thermique. En effet, l'alternance d'ouverture/fermeture des fissures peut altérer l'auto-cicatrisation du matériau.

Ainsi, le mémoire de thèse comportera quatre chapitres principaux qui se basent sur ce découpage, Chapitre III « **Caractérisation du comportement mécanique du matériau** », Chapitre IV « **Comportement du matériau sous vieillissement avec caractérisation thermomécanique** », Chapitre V « **Synergie entre la viscosité de l'oxyde et le phénomène de rigidification** » et Chapitre VI « **Influence sur la durée de vie (DDV) de la fatigue cyclique durant une rampe thermique sous atmosphère oxydante** ».

# Chapitre I

Synthèse bibliographique du comportement  
thermomécanique des Composites à Matrice Céramique  
Auto-cicatrisante



## Table des matières

I.	De la matrice SiC à la matrice multi-séquencée auto-cicatrisante à base du ternaire Si-B-C.....	7
I.A)	Réactivité des différents constituants d'une matrice multi-séquencée.....	10
I.A.1)	Le carbure de silicium .....	10
I.A.2)	Le carbure de bore (B <sub>4</sub> C) .....	13
I.A.3)	Le ternaire [Si-B-C] .....	14
I.A.4)	L'interphase .....	16
I.A.5)	La fibre Nicalon NL207 .....	17
I.A.6)	La matrice SiC ex-résine .....	21
I.B)	Viscosité et mouillabilité des borosilicates .....	23
I.B.1)	Viscosité des oxydes.....	23
I.B.2)	Mouillabilité des oxydes .....	24
I.C)	Effets de synergie entre l'oxyde et les différents constituants d'un CMC SiC/PyC/[Si-B-C] .....	29
I.C.1)	Synergie entre le verre et la fibre .....	30
I.C.2)	Synergie entre le verre et la matrice ex-résine.....	32
I.D)	Comportement de l'oxyde sous cyclage thermomécanique .....	33
II.	Comportement thermomécanique d'un CMC à matrice multi-séquencée auto-cicatrisante.....	36
II.A)	Comportement mécanique à température ambiante .....	36
II.A.1)	Traction monotone .....	36
II.B)	Comportement mécanique à haute température .....	39
II.B.1)	En température sous atmosphère neutre .....	39
II.B.2)	Fatigue statique et fatigue cyclique .....	40
II.B.3)	En température sous atmosphère oxydante .....	48
	Synthèse .....	52

Dans le but de répondre aux exigences environnementales de plus en plus importantes (réduction des émissions de gaz  $\text{NO}_x$ , réduction du bruit des moteurs,...), les entreprises du secteur aéronautiques cherchent de plus en plus à introduire les composites à matrice céramique en tant qu'éléments de structure au sein des moteurs. En effet les CMC offrent une réfractarité importante, ainsi qu'une faible densité, permettant ainsi d'accroître le rendement des moteurs [Naslain-2004]. Cependant dans les matériaux CMC, la fissuration de la matrice est en pratique quasi-inévitable, souvent dès la fabrication, ou du moins à la suite de l'exposition à des contraintes thermomécaniques. Or, ces fissures représentent un chemin d'accès privilégié pour les espèces corrosives ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), permettant à ces dernières d'aller directement au cœur du matériau, c'est-à-dire d'atteindre la fibre. En effet, la fibre est le renfort du composite et donc d'un point de vue mécanique, elle représente l'élément support de la charge du matériau et la dernière barrière permettant d'éviter sa rupture brutale. De plus, l'interphase en PyC, fusible mécanique chargé de dévier les fissures, est vulnérable à l'oxydation dès  $500^\circ\text{C}$  [Filipuzzi-1991]. De même, selon les conditions de pression et de température, le SiC peut s'oxyder de manière passive (pour des températures supérieures à  $1000^\circ\text{C}$ ) et venir former un verre, la silice ( $\text{SiO}_2$ ) [Rebstock-1997, Rebillat-2002]. Cet oxyde va permettre de venir combler les fissures et réduire ainsi la diffusion des espèces oxydantes. Ce principe est à la base du concept de matrice auto-cicatrisante.

L'autocicatrisation d'un CMC à matrice monolithique de SiC est donc possible à partir de  $1000^\circ\text{C}$ . Il reste cependant une zone de fragilisation du matériau entre l'ambient et  $1000^\circ\text{C}$ . Afin de palier à cela de nouvelles matrices ont été développées, basées sur le principe de la formation d'un verre borosilicaté et de celui des matrices multicouches.

## **I. De la matrice SiC à la matrice multi-séquencée auto-cicatrisante à base du ternaire Si-B-C.**

De nombreux chercheurs ont proposé différents concepts de matrices auto-cicatrisantes [Gee-1991, Dietrich-1991, Goujard-1994, Vandenbulcke-1996]. Dans sa thèse X. Martin [Martin-2003] effectue une analyse de l'ensemble des différents concepts ayant conduit de l'élaboration d'une matrice monolithique en carbure de silicium à des matrices complexes et séquencées.

Ainsi les matrices en SiC sont les premières matrices auto-cicatrisantes. Avec une augmentation de volume molaire de 2,2 lors de la production de silice, couplé à la faible perméabilité de l'oxygène dans la silice, cet oxyde permet de venir combler correctement les fissures matricielles et ainsi ralentir la diffusion de l'oxygène. Cependant, comme déjà mentionné, la formation de  $\text{SiO}_2$  n'est suffisamment rapide qu'à partir de  $1000^\circ\text{C}$  sous air sec [Filipuzzi-1991]. La matrice SiC ne permet donc pas une protection optimale du CMC à des températures plus basses.

Un système (carbure/oxyde) alliant une couche de SiC et une couche de verre ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ) a été à ce propos proposé par Gee [Gee-1991]. La couche de verre permet de venir combler les fissures ayant pu apparaître dans la couche de carbure de silicium. Cependant, que cela soit du à la forte volatilisation des verres borés dès  $1000^\circ\text{C}$ , ou un fort écoulement, ce type de protection ne s'est pas révélé être des plus performant.

En 1991, Dietrich et al. [Dietrich-1991] proposent l'un des premiers concepts de matrice multicouches, en venant associer des cicatrisants à base de bore, de SiC ou encore de verre

borosilicaté. D'autres ont choisi d'insérer des particules de SiC et/ou de bore au sein des différentes couches [Buchanan-1995]. Enfin certains systèmes ont reposé sur l'application de couches de carbure de bore ( $B_4C$ ) comme protection [Goujard-1994]. Cependant, les systèmes composés d'une couche externe de  $B_4C$  ne se sont une fois de plus pas révélés des plus optimaux. En effet, le trioxyde de bore se volatilise facilement dès  $1000^\circ C$  sous atmosphère sèche et est très sensible à la présence d'humidité. Sa faible viscosité peut conduire à son facile écoulement hors du matériau.

En 1996, afin d'essayer de bénéficier de l'effet positif de l'ensemble des techniques déjà existante, Vandebulcke et al. [Vandebulcke-1996] ont proposé un système multicouche avec des couches issues du ternaire [Si-B-C]. L'avantage d'un tel dépôt est la formation rapide d'un verre borosilicaté plus stable vis-à-vis de l'humidité et effectif sur une plus grande plage de température (basse température grâce au bore et haute température grâce au SiC). Le séquençage SiC/[Si-B-C]/SiC offre une solution pertinente pour ne pas être confronté à la présence de bore en couche externe.

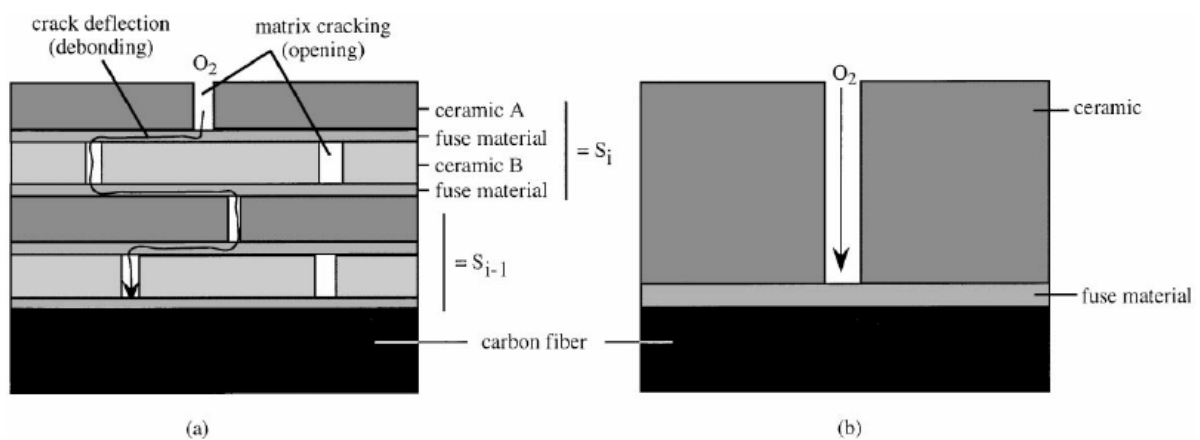


Figure I-1 : Représentation du réseau de fissuration et de la diffusion d'oxygène dans un (a) CMC à matrice multi-séquentielle et (b) un CMC à matrice monocouche [Lamouroux-1999]

Dans l'optique d'améliorer cette fois-ci non plus seulement la résistance à l'oxydation mais également la résistance mécanique, Lamouroux et al [Lamouroux-1999] ont proposé un couplage entre couches de matrice auto-cicatrisante (toujours issues du ternaire [Si-B-C]) et fusible mécanique, via l'ajout de fines couches de carbone dopé au bore [ $B_x-C_{1-x}$ ] (figure I-1). Le rôle premier du fusible mécanique est de venir complexifier le réseau de fissuration pour permettre (i) d'augmenter le parcours de diffusion de l'oxygène au sein du matériau avant qu'il atteigne les fibres et qu'il soit ainsi le plus en contact possible avec les différentes couches de la matrice et (ii) d'augmenter le chemin de fissuration en déviant les microfissures en mode II. Un tel système proposant l'alternance de couches déviateuses et de couches auto-cicatrisantes porte le nom de matrice multi-séquentielle. Cette matrice permet donc une plage d'utilisation du matériau allant de l'ambiante jusqu'aux hautes températures, puisque dès  $450^\circ C$ , les phases borées vont s'oxyder afin de créer un oxyde liquide pouvant combler les fissures. Si la formation de silice à partir de l'oxydation du SiC sous atmosphère sèche n'est observée que pour des températures supérieures ou égales à  $1000^\circ C$ , dans le système [Si-B-C] la formation de silice est au contraire activée dès  $600^\circ C$  (du fait de la faible taille des cristallites de SiC et d'une vitesse d'oxydation proportionnelle à l'inverse de la taille des grains au carré) [Zhang-1998, Garitte-2007], ce qui mène à la formation d'un verre borosilicaté rendant l'oxyde plus stable vis-à-vis de l'humidité. Pour des températures supérieures à  $1200^\circ C$ , seule la silice vient jouer le rôle de cicatrisant.

De plus, au cours de son utilisation, le matériau est susceptible de subir des cycles de charge et de décharge. Or dans le cas de la présence de microfissures au sein d'une matrice monolithique, le cicatrisant sera dans l'incapacité de jouer son rôle lors d'une réouverture des microfissures durant une phase de recharge. A contrario, dans le cas du concept de matrice multicouche même durant la phase de charge le bouchon cicatrisant reste en place, comme le montre la figure I-2.

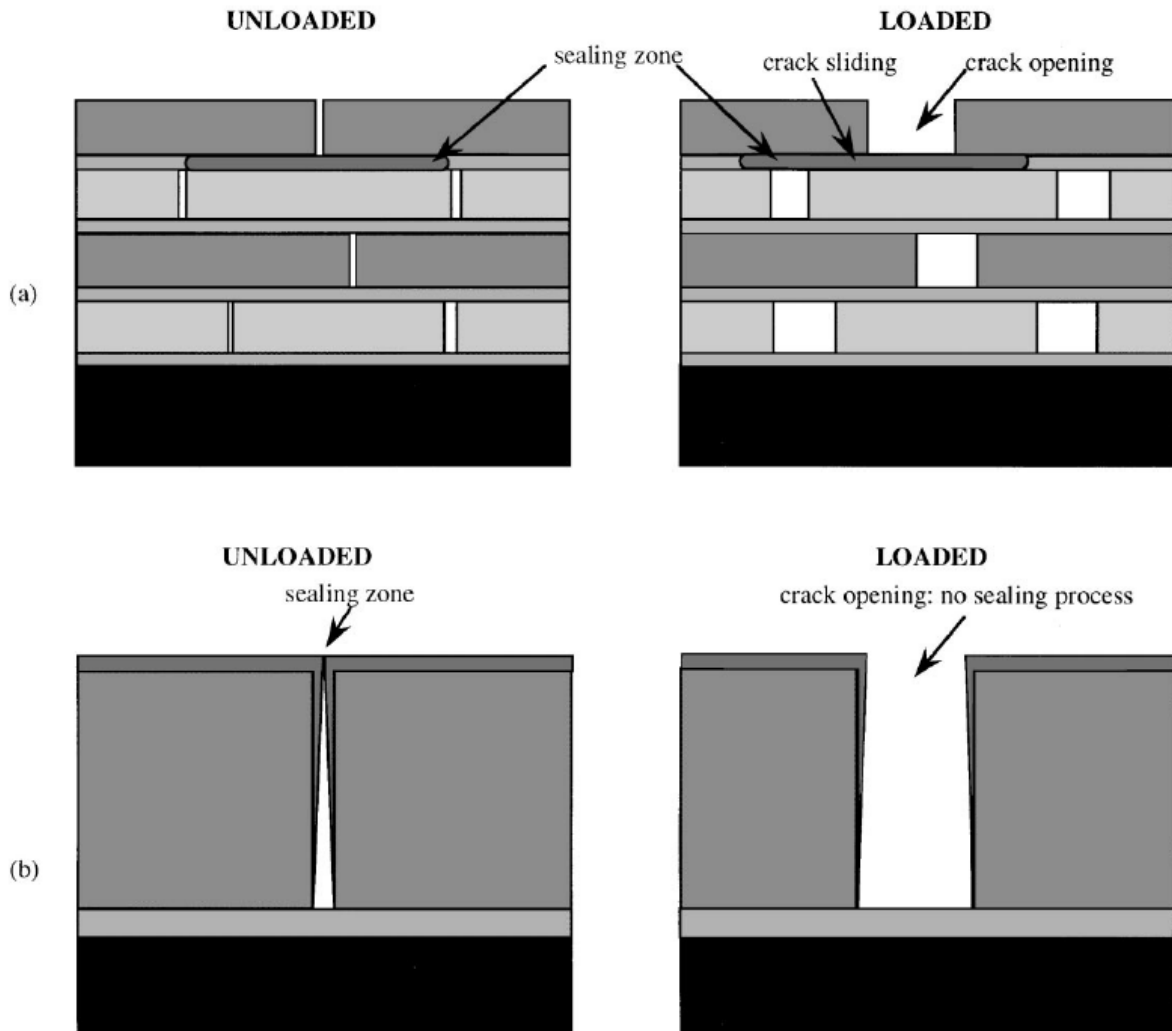


Figure I-2 : Représentation schématique de l'ouverture d'une fissure sous chargement mécanique avec le phénomène de cicatrisation de la fissure dans un (a) CMC à matrice multi-séquencée et (b) un CMC à matrice monocouche [Lamouroux-1999]

La matrice multi séquencée proposant une alternance de couches SiC/[Si-B-C]/SiC/[B-C] liées à l'aide de couches de carbone dopé au bore jouant le rôle de fusible mécanique, semble être une solution viable pour un usage étendu des composites à matrice céramique. Cependant, afin de bien comprendre le comportement du composite, il est essentiel de connaître la réaction de chaque composant en fonction des conditions environnementales (pression, oxygène, humidité, température).

## I.A) Réactivité des différents constituants d'une matrice multi-séquencée

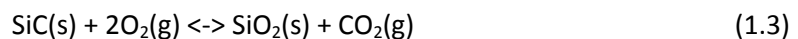
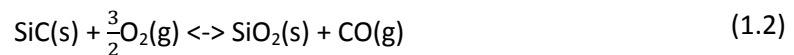
### I.A.1) Le carbure de silicium

La matrice SiC réalisée par CVI (Chemical Vapor Infiltration, infiltration chimique en phase vapeur) l'est via des précurseurs tels que le méthyltrichlorosilane (MTS)  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3(\text{g})$  à des températures proches des  $1000^\circ\text{C}$  [Filipuzzi-1991]. Le SiC ex-CVI est l'espèce la plus représentée au sein de ce CMC. D'un point de vue cristallographique, le SiC matriciel se présente sous sa variété  $\beta$  cristallisée. L'analyse de son spectre Raman montre la présence de deux pics caractéristiques, le premier vers les  $980\text{ cm}^{-1}$ , longitudinal optique (LO) et le second à  $780\text{ cm}^{-1}$ , transverse optique (TO) [Martin-1998]. La densification par voie liquide est également réalisable, mais demande un nombre important de traitement thermique et d'imprégnation de la préforme fibreuse par une résine précéramique.

Le SiC, sous atmosphère sèche, ne réagit pas de manière très prononcée à une exposition à des températures inférieures à  $1000^\circ\text{C}$ . Cependant, comme tout carbure, l'oxydation du SiC peut se faire de deux manières différentes selon les conditions environnementales, essentiellement de pression : passive ou active (figure I-3). Si la pression partielle en  $\text{O}_2$  est en dessous de  $100\text{ Pa}$  et à des températures supérieures à  $1000^\circ\text{C}$  alors le régime d'oxydation est actif selon la réaction (1.1) [Quémard-2005] :



Cette réaction mène à un dégagement gazeux de  $\text{CO}(\text{g})$  et à une perte de masse du matériau. A l'inverse si la pression partielle est supérieure à  $100\text{ Pa}$ , alors le carbure de silicium s'oxyde de manière passive, menant à la formation de silice,  $\text{SiO}_2$  et à un gain de masse, suivant les réactions :



La silice est un oxyde dense et de volume molaire plus important que celui du carbure de silicium [Martin-2003], ce qui en fait un oxyde protecteur. Cependant, pour des températures supérieures à  $1650^\circ\text{C}$ , la couche de silice devient poreuse [Fergus-1990], ce phénomène s'expliquant par la présence d'un dégagement gazeux sous forme de bulle de  $\text{CO}(\text{g})$  et/ou  $\text{CO}_2(\text{g})$  (du fait d'une vitesse d'oxydation du SiC trop rapide). Ce phénomène entraîne bien évidemment un affaiblissement de la protection de la couche d'oxyde vis-à-vis des espèces oxydantes tel que l'oxygène.

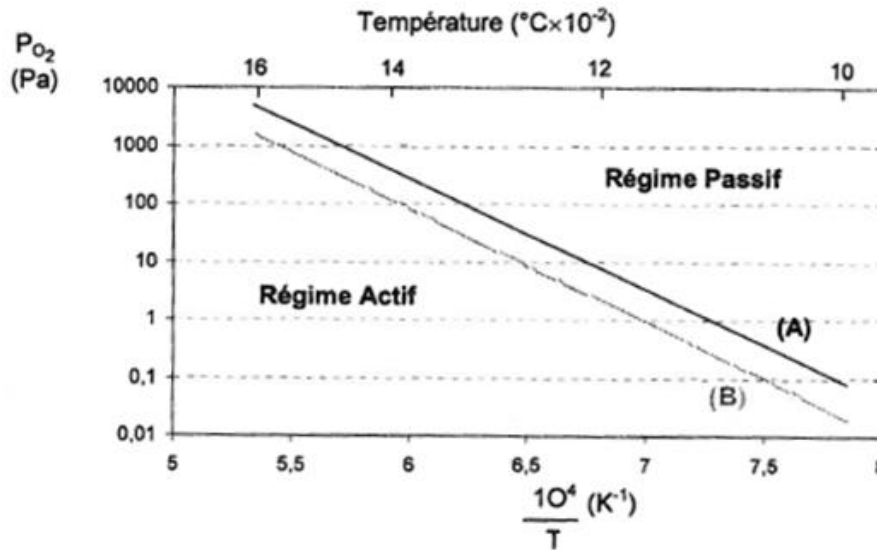


Figure I-3 : Transition entre les deux régimes d'oxydation du SiC : passif et actif [Singhal-1976]

Ainsi pour la pression, il existe une transition telle que, selon la température à laquelle le matériau se trouve, le SiC va s'oxyder de manière passive ou active (figure I-3). Dans le domaine passif, la silice formée est donc une barrière à la diffusion de l'oxygène au sein du matériau jusqu'à la couche de SiC. Cependant, c'est aussi cette diffusion de l'O<sub>2</sub> qui va venir contrôler la croissance de la couche d'oxyde, c'est l'étape limitante. Le modèle d'oxydation de la couche de SiC est donc un modèle parabolique caractérisé par deux constantes  $k'_p$  ( $\mu\text{m}^2_{\text{SiO}_2} \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$ ) ou  $k_p$  ( $\text{mg}^2_{\text{SiO}_2} \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$ ) :

$$x^2 = k'_p \cdot t \quad (\text{Equation 1})$$

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

Avec :  $x$  = épaisseur d'oxyde ( $\mu\text{m}$ )

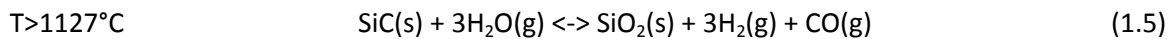
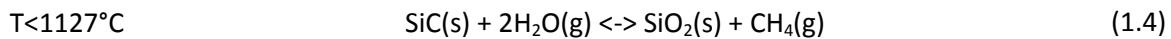
$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)$  = variation de masse spécifique ( $\text{mg}_{\text{SiO}_2} \cdot \text{cm}^{-2}$ )

$t$  = la durée d'oxydation (h)

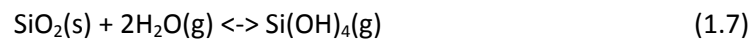
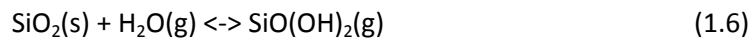
La diffusion du dioxygène à travers la silice se fait de deux manières différentes selon la température. Si  $T < 1350^\circ\text{C}$ , alors la diffusion sera moléculaire avec des énergies d'activation de l'ordre de  $E_a = 106$  kJ/mol [Ramberg-2001] ou  $E_a = 113$  kJ/mol [Norton-1961]. Alors que si  $T > 1350^\circ\text{C}$  alors la diffusion devient ionique avec  $E_a = 361$  kJ/mol [Ramberg-2001]. Cela est dû à la cristallisation de la silice sous sa forme cristobalite et entraîne donc une diminution de la diffusion de O<sub>2</sub> à travers un réseau mieux organisé.

En présence d'humidité dans l'air, l'oxydation du SiC est nettement plus rapide (un facteur de 5 à 20 a été relevé par comparaison à l'atmosphère sèche [Opila-1999]). Cela est lié au fait que O<sub>2</sub>(g) et H<sub>2</sub>O(g) participent ensemble à la formation d'oxyde. Cette augmentation de vitesse est due à (i) la plus forte solubilité de H<sub>2</sub>O(g) au sein de SiO<sub>2</sub>(s) comparée à celle de O<sub>2</sub>(g) et (ii) la formation de liaison Si-OH entraînant une modification chimique de l'oxyde (densité et viscosité plus faibles) ayant pour résultat une perméation plus importante de O<sub>2</sub>(g) et H<sub>2</sub>O(g). Durant l'oxydation, l'étape limitante serait donc la diffusion de H<sub>2</sub>O(g) au sein de la couche de silice [Opila-1999].

Deux réactions sont possibles selon la température de l'environnement :



$\text{H}_2\text{O(g)}$  va également entraîner la formation d'espèces hydroxydes gazeuses (espèce  $\text{H}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ ) (réactions 6-7). Ainsi, en plus de participer à la formation de la silice,  $\text{H}_2\text{O(g)}$  participe à sa volatilisation, de manière significative dès que la température dépasse les  $1200^{\circ}\text{C}$ . L'espèce principale volatilisée est de la forme  $\text{Si(OH)}_4$  (réaction 1.7). Il est ainsi possible d'extraire deux constantes linéaires de volatilisation  $k_1$  (en  $\text{mg}_{\text{SiO}_2}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ) et  $k'_1$  (en  $\mu\text{m}_{\text{SiO}_2}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ), dépendant fortement de la pression partielle en eau, de la température et de la vitesse des gaz oxydants. Ainsi, plus ces paramètres augmentent, plus la volatilisation de la silice augmente [Quémard-2005]. Cependant, si  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  est très élevée et le mélange gazeux quasi-statique, la récession du SiC ne sera pas due à la volatilisation de la silice mais à la croissance d'une couche de  $\text{SiO}_2$  poreuse non protectrice [Quémard-2005].



Si le modèle purement oxydant est parabolique, celui prenant en compte à la fois l'oxydation du carbure de silicium et la volatilisation de la silice formée au cours du temps est, quant à lui, paralinéaire (Equation 3). Il fait intervenir les constantes  $k'_p$  et  $k'_1$  [Opila-1997].

$$t = \frac{k'_p}{2k'_1 l^2} \left[ -\frac{2k'_1 l x}{k'_p} - \ln\left(1 - \frac{2k'_1 l x}{k'_p}\right) \right] \quad (\text{Equation 3})$$

Avec :  $x$  = l'épaisseur d'oxyde ( $\mu\text{m}$ )

$t$  = la durée d'oxydation (h)

Au niveau du matériau, il va concrètement se former une couche d'oxyde qui va croître au cours du temps et progressivement protéger le matériau. En outre, plus cette couche augmente, plus la vitesse d'oxydation diminue. Au bout d'un temps caractéristique, noté  $t^*$ , une épaisseur d'oxyde limite est atteinte, la vitesse d'oxydation et celle de volatilisation vont à la fois devenir égales. C'est le début de la phase de récession stable du matériau qui est caractérisée par une perte de masse linéaire dans le temps et une diminution de l'épaisseur du matériau total ( $\text{SiC} + \text{SiO}_2$ ). Par contre, si l'épaisseur d'oxyde reste constante dans le temps, ce n'est pas le cas de celle du matériau consommé, conduisant à sa ruine, (figure I-4).

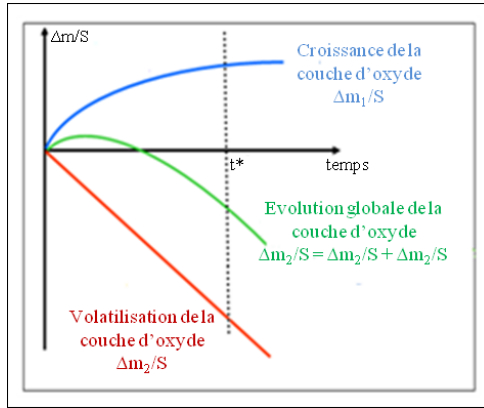
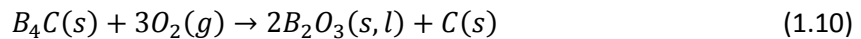
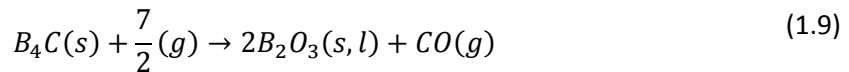
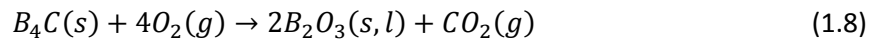


Figure I-4 : Evolution schématique de la variation de masse d'un échantillon. Modèle paralinéaire [Tedmon-1996]

### I.A.2) Le carbure de bore ( $B_4C$ )

La matrice en carbure de bore est un  $B_4C$  avec une présence excédentaire en carbone [Garitte-2007, Pallier-2012]. Le spectre Raman du carbure de bore met en évidence deux pics caractéristiques et larges, l'un vers les nombres d'onde de  $400-600\text{ cm}^{-1}$  et un autre vers les  $1000-1300\text{ cm}^{-1}$ . La présence de ces deux larges bandes est caractéristique d'une structure très peu ordonnée [Martin-2003], c'est-à-dire que les couches sont à l'état amorphe.

Entre  $450^\circ\text{C}$  et  $900^\circ\text{C}$ , sous atmosphère sèche le carbure de bore de la matrice multi-séquencée réagit avec le dioxygène pour former du  $B_2O_3$  sous forme liquide (Réaction 8-9-10). Selon la pression partielle en oxygène, le carbone est soit dégagé sous la forme  $CO_x$  soit fixé partiellement à l'état solide si  $P_{O_2}$  est trop faible (Réaction 14). [Garitte-2007, Martin-2003]



Cependant, pour des températures supérieures ou égales à  $900^\circ\text{C}$ , l'oxyde de bore peut se volatiliser de manière non négligeable (Réaction 11) [Chupka-1956, Piquero-1995, Martin-2003, Fahrenholtz-2005].



Les constantes de volatilisation de  $B_2O_3(l)$  ( $k_l$  en  $[\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}]$  et  $k'_l$  en  $[\mu\text{m}/\text{h}]$ ) ont été déterminées par Courtois [Courtois-1992] (tableau I-1). Ces valeurs sont faibles lorsque la température reste inférieure à  $1000^\circ\text{C}$ .

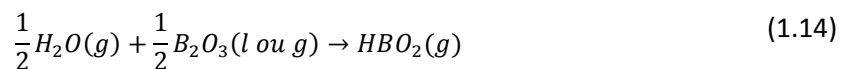
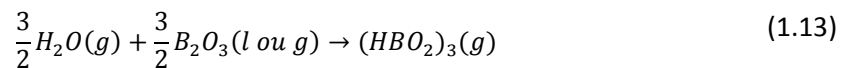
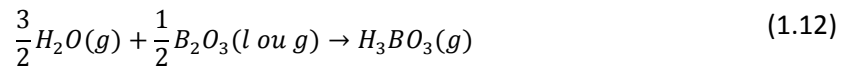
Température ( $^\circ\text{C}$ )	900	1000
$k_l$ [ $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ]	0,05	0,36
$k'_l$ [ $\mu\text{m}/\text{h}$ ]	0,33	2,40

Tableau I-1 : Constantes linéaires de volatilisation de  $B_2O_3(l)$  déterminées à différentes températures et sous  $O_2$  pur (débit 5L/h) [Courtois-1992]



Martin [Martin-2003] a également montré que la pression partielle de dioxygène n'intervenait pas sur la constante de volatilisation de  $B_2O_3(l)$  sous air sec ( $n_{O_2} = 0$ ) et que le phénomène était caractérisé par une énergie d'activation comprise entre 137 et 178 kJ/mol.

Le trioxyde de bore est très volatil en présence d'humidité, au sein de l'air, et cela dès la température ambiante [Martin-2003, Rebillat-2002]. Sous atmosphère humide,  $B_2O_3(l)$  réagit avec  $H_2O$  pour former les espèces gazeuses  $H_3BO_3(g)$ ,  $(HBO_2)_3(g)$  et  $HBO_2(g)$  selon les réactions suivantes :



Quémard a montré qu'il existait deux domaines de température [Quémard-2005], (i) à  $T < 950^\circ C$  les espèces gazeuses majoritairement présentes sont  $H_3BO_3(g)$  et  $(HBO_2)_3(g)$  et (ii) à  $T > 1200^\circ C$ ,  $HBO_2(g)$  est l'espèce gazeuse majoritaire. Il semblerait en outre que la pression totale ait une influence qu'entre  $600^\circ C$  et  $950^\circ C$  avec une augmentation de la volatilisation de  $B_2O_3$  lorsque  $P_T$  augmente. [Quémard-2005].

Les constantes de volatilisation sont rapportées dans le tableau I-2. Elles sont nettement supérieures à celles obtenues sous atmosphère sèche et cela dès  $500^\circ C$  bien que le phénomène de volatilisation sous air humide débute significativement aux alentours de  $600^\circ C$ . Compte tenu de la nature des espèces gazeuses plus riches formées, ce phénomène est même plus actif à  $600^\circ C$  qu'à  $800^\circ C$ . C'est un domaine critique pour la cicatrisation, car la vitesse de volatilisation est élevée alors que celle de formation du  $B_2O_3$  est lente. La volatilisation du trioxyde de bore est environ  $10^5$  fois plus importante que celle de la silice [Quémard-2005].

Température ( $^\circ C$ )	500	600	700	800	900	1000
$P_{H_2O}=3,7$ kPa	0,02	0,02	0,01	0,03	0,14	0,53
$P_{H_2O}=5$ kPa		2,05		2,7	3,0	4,3
$P_{H_2O}=7,4$ kPa	2,3	3,2		3,0	3,41	4,7
$P_{H_2O}=10$ kPa		4,7		3,4	4,9	6,5
$P_{H_2O}=26$ kPa					7,8	
$P_{H_2O}=33$ kPa					9,3	

Tableau I-2 : Constantes de volatilisation  $k_i$  [ $mg \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$ ], sous atmosphère humide d'une poudre  $B_2O_3$  déshydratée ([Martin-2001] pour  $P_{H_2O} < 10$  kPa et [Grente-2001] pour  $P_{H_2O} > 26$  kPa)

### ***I.A.3) Le ternaire [Si-B-C]***

Les dépôts de [Si-B-C] réalisés par CVI ont été décrits comme un mélange de SiC- $\beta$  entouré d'une phase amorphe de  $B_4C$  [Carrere-1996, Farizy-2002]. Cela confère à la couche [Si-B-C] la possibilité de venir créer un oxyde dans une large plage de températures (dès  $450^\circ C$  et, significativement de  $600^\circ C$  à  $1200^\circ C$ ). Ainsi l'oxydation a lieu à des températures plus basses par rapport à un SiC monolithique [Vandenbulcke-1996, Martin-2003]. L'oxydation du système [Si-B-C] conduit à la formation d'un verre borosilicaté  $B_2O_3-SiO_2$ . La présence de silice à des températures si faibles s'explique, d'après Zhang [Zhang-1998], par la faible taille des cristallites de SiC, la vitesse de réaction en présence d'espèces oxydantes étant proportionnelle à l'inverse de la taille des grains au carré ( $\propto 1/r^2$ ). Garitte,

dans sa thèse, propose un scénario faisant intervenir trois phases d'oxydation distinctes. A la surface, l'oxyde liquide borosilicaté présenterait une concentration en silice plus importante qui s'expliquerait par la volatilisation du  $B_2O_3$  (Réaction 15) (cette dernière restant cependant faible pour des températures inférieures à  $900^\circ C$  sous air sec). Au milieu de la couche d'oxyde, l'oxyde présente cette fois ci une composition équivalente à la composition du liquidus du diagramme binaire  $SiO_2-B_2O_3$  (figure I-5). La dernière couche (la plus interne) formant l'oxyde est un oxyde mixte de silice et de SiBC riche en carbure de bore. La silice vient précipiter dès lors que le borosilicate a atteint la composition du liquidus du diagramme [Rockett-1965].

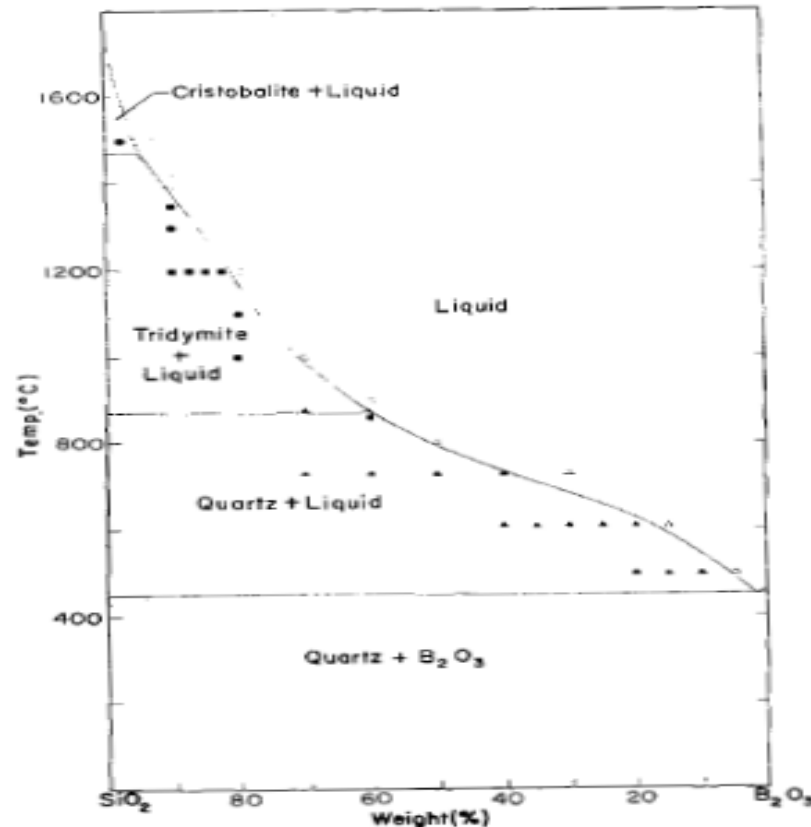


Figure I-5 : Diagramme binaire de  $SiO_2-B_2O_3$  [Rockett-1965]

La formation de la couche mixte de silice et de SiBC implique un modèle d'oxydation non trivial. Ainsi, Garitte et Martin parlent d'un modèle qui ne peut être ni linéaire ni parabolique [Martin-2003, Garitte-2007]. Il est donc nécessaire de prendre en compte deux phénomènes (i) la diffusion de l'oxygène à travers la couche la plus protectrice, c'est-à-dire celle contenant la silice et du [Si-B-C] et (ii) la dissolution de cette couche par le verre borosilicaté formé au-dessus de cette couche. Dans ses travaux de thèse Garitte a donc développé un modèle paralinéaire [Garitte-2007].

Sous atmosphère humide le comportement de la phase [Si-B-C] diffère peu de son comportement sous atmosphère sèche [Garitte-2007]. La grande différence est la forte volatilisation du  $B_2O_3$ , qui va rapidement entrainer la formation d'un borosilicate enrichi en silice. Cette couche se retrouve à être plus protectrice envers la diffusion de  $O_2$  à travers l'oxyde. Enfin, plus le trioxyde de bore se volatilise, plus la proportion en silice croit et plus la réactivité du  $B_2O_3$  diminue, vis-à-vis de l'humidité avec la formation de liaisons Si-O-B.

### ***1.A.4) L'interphase***

Le comportement mécanique global des composites à matrice céramique est fortement lié au choix du matériau d'interphase, venant se localiser entre la fibre et la matrice. Cette interphase présente donc deux interfaces, l'une entre la fibre et l'interphase et l'autre entre l'interphase et la matrice. Son rôle au sein du matériau est extrêmement important puisqu'elle va venir remplir un nombre important de fonction [Naslain-1995] :

- L'interphase doit permettre le transfert de charge de la matrice vers les fibres. C'est ce transfert qui va permettre le comportement endommageable du matériau. Si la liaison est trop faible, le matériau va présenter une déformation à la rupture importante au détriment de la contrainte à rupture qui sera faible. A l'inverse si la liaison est trop forte, le matériau va devenir fragile, avec l'absence de fissuration multiple et une rupture brutale, (figure I-6).
- L'interphase doit avoir le rôle de fusible mécanique, c'est-à-dire pouvoir dévier les fissures afin de retarder la fissuration de la fibre. La déviation de la fissure peut être localisée soit aux différentes interfaces (rupture adhésive) soit au sein de l'interphase (rupture cohésive), [Pasquier-1997]
- La fibre et la matrice n'ayant en général pas les mêmes coefficients de dilatation thermique, il est possible que lors de l'élaboration à haute température, apparaissent des déformations résiduelles d'origine thermique. L'interphase doit alors être capable d'absorber au maximum ces déformations permettant ainsi de limiter les surcontraintes locales.

Le choix judicieux du matériau d'interphase consiste à trouver un matériau pouvant réaliser l'ensemble des points précédents, bien que certains soient contradictoires. En effet, pour avoir un bon fusible mécanique, il faut un matériau venant rompre en mode mixte I/II tout en étant suffisamment souple pour absorber les déformations résiduelles.

Le pyrocarbone est depuis toujours l'un des matériaux les plus utilisés en tant qu'interphase au sein des CMC, il en est de même pour les composites à matrice céramique auto-cicatrisante. Il assure parfaitement le rôle de fusible mécanique grâce à sa faible résistance au cisaillement permettant une rupture en mode II dans la direction parallèle à ses plans d'empilement [Naslain-1995]. Cependant, son point faible est sa grande sensibilité à l'oxydation dès les 400°C. Les réactions d'oxydation du pyrocarbone sont les mêmes que celle du carbone [Filipuzzi-1994].

Ainsi, pour les températures inférieures à 700°C, le produit majoritaire de l'oxydation du carbone est du dioxyde de carbone selon l'équation suivante :



Pour une température plus élevée, l'oxydation va produire du monoxyde de carbone :



Enfin, selon les conditions de pression partielle en oxygène, le monoxyde de carbone peut réagir avec l'oxygène pour donner du dioxyde de carbone :



Peu d'études permettent de connaître les cinétiques d'oxydation du pyrocarbone. Bernstein et Koger [Bernstein-1988] ont montré que la longueur de carbone consommé est proportionnelle à la racine carrée du temps. Cependant, leur modèle repose sur l'insertion d'une couche mince de pyrocarbone entre deux plaques de silicium ou nitrure de silicium, ce qui représente la limitation de la diffusion de l'oxygène jusqu'à l'interphase via le faible espace libéré par sa consommation.

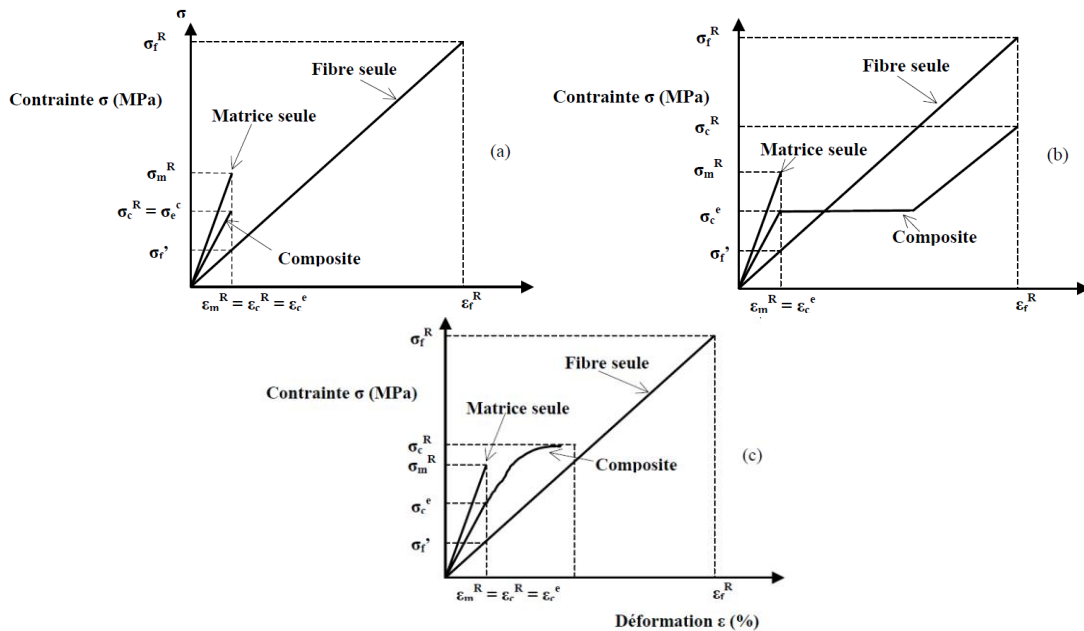


Figure I-6 : Comportement mécanique d'un CMC en fonction de la force de liaison interfaciale : (a) liaison forte, (b) liaison faible et (c) liaison intermédiaire [Kafrou-2006]

### I.A.5) La fibre Nicalon NL207

Le renfort fibreux est le cœur du composite, qui définit ses propriétés mécaniques puisque soutenant la charge jusqu'à la rupture. Ainsi ce renfort doit être fiable, posséder de bonnes propriétés mécaniques, résister à l'environnement et s'accommoder correctement de l'interphase et de la matrice. Au sein d'un composite SiC/PyC/[Si-B-C], le renfort fibreux est constitué de fibres de SiC-Nicalon. Actuellement, il existe trois types de fibres dites de 1<sup>ère</sup>, 2<sup>nd</sup> et 3<sup>ème</sup> génération. L'évolution entre ces différentes générations de fibre est la diminution, voir l'absence (pour les fibres de 3<sup>ème</sup> génération) d'oxygène en leur sein.

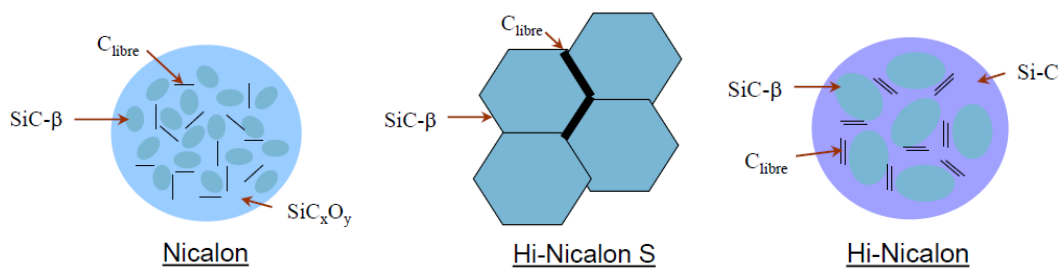


Figure I-7 : Structure des 3 générations de fibre SiC-Nicalon. [Gauthier-2006]

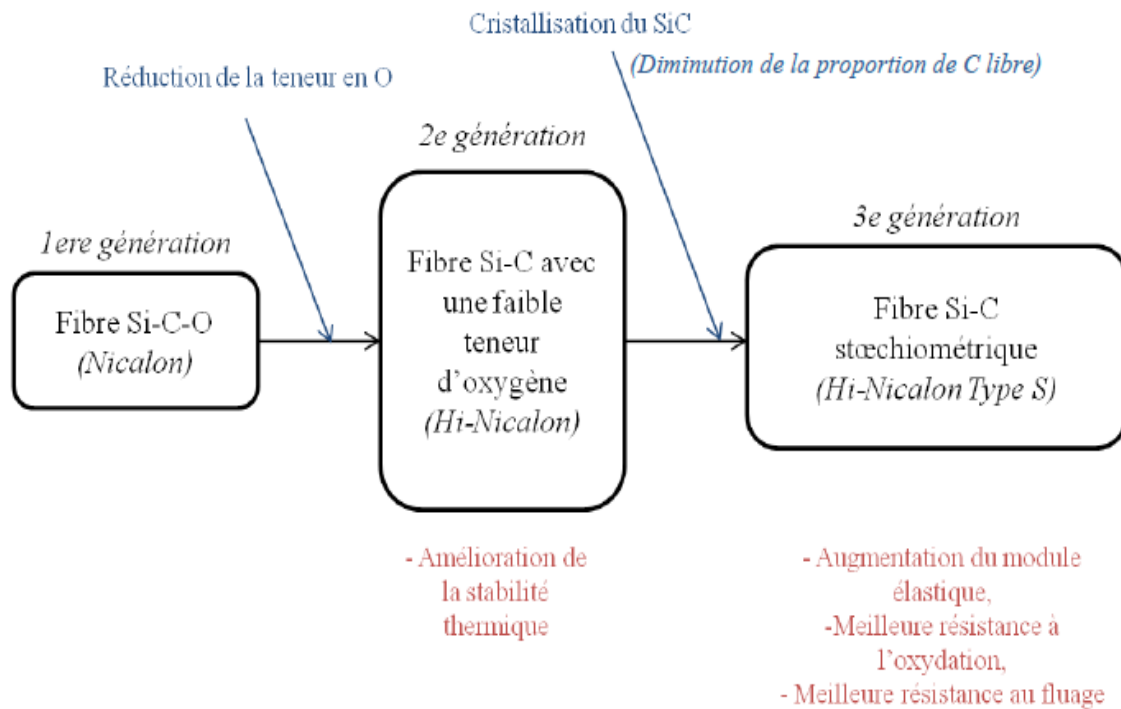


Figure I-8 : Evolution des différentes générations de fibre SiC-Nicalon de Nippon Carbon [Takeda-1998]

Introduire des composites à matrice céramique dans l'aéronautique civil implique une notion de compétitivité au niveau des coûts de production des pièces. C'est pour cela que la fibre de 1<sup>ère</sup> génération, certes plus sensible à l'oxydation, est très intéressante car elle offre le meilleur rapport propriétés/coûts. L'ensemble des travaux mené à bien dans la présente thèse ont été effectués avec des composites utilisant des fibres de 1<sup>ère</sup> génération, la NL207. Dans la bibliographie, la fibre NL202 a été étudiée de manière plus approfondie (la NL207 étant plus récente), cependant les propriétés mécaniques et physico-chimiques de ces deux fibres sont identiques, puisqu'elles ne diffèrent que par l'enzymage final.

La fibre NL207 de Nippon Carbon est donc une fibre SiC-Nicalon dite de 1<sup>ère</sup> génération. Elle est synthétisée à partir de la pyrolyse d'un précurseur organosilicié, le polycarbosilane (PSC) à haute température (environ 1200°C). Ce précurseur subit une étape de réticulation par oxydation sous air à une température proche de 180°C afin de le rendre infusible. Cette réticulation sous air, suivie d'une pyrolyse à une température supérieure à 1000°C, implique que les fibres de 1<sup>ère</sup> génération contiennent une quantité importante d'oxygène, qui se trouve sous forme d'une matrice d'oxycarbure de silicium amorphe (Si-C-O), contenant des cristallites de SiC<sub>β</sub> (2-5nm). Ces cristallites contribuent à l'augmentation de la densité, de la rigidité et de la résistance mécanique des fibres. Cependant si la température de pyrolyse augmente, la décomposition de la phase amorphe Si-C-O en SiO(g) et CO(g) entraîne une diminution de la densité de la fibre et la présence de défauts surfaciques (porosité) microscopiques qui tendent à diminuer les propriétés mécaniques [Laffon-1989]. Enfin, la température de pyrolyse permet l'apparition de carbone libre, nommé unité structurale de bases (USB) [Lecoustumer-1993]. Ce carbone libre est concentré autour des cristallites de carbure de silicium [Bouillon-1991], et permet la stabilisation de la structure en limitant le réarrangement de la phase de SiC<sub>β</sub> [Mah-1984].

La structure de la fibre peut être décrite comme suit (figure I-9) :

- Une phase intergranulaire formée de nano-cristaux de SiC de taille moyenne située entre 1 et 3nm.
- Une phase intergranulaire formée de tétraèdre de  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  ( $x+y=4$ ) constituant une phase amorphe. Cette phase amorphe SiCO et les cristallites de  $\text{SiC}_\beta$  forment le continuum Si-C-O car il y a continuité chimique entre les deux phases.
- La présence de carbone libre entre les tétraèdres du continuum Si-C-O formant des petits empilements de deux ou trois feuillets de graphène [Delcamp-2008].

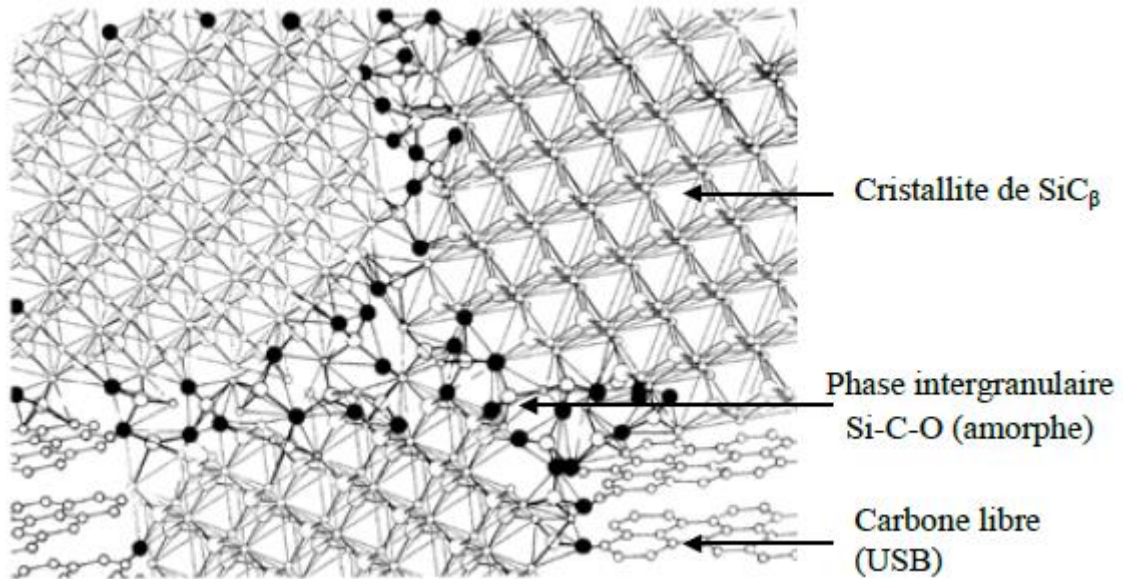


Figure I-9 : Représentation schématique de la structure de la fibre NLM 200 [Laffon-1989]

L'analyse au spectre Raman des fibres Nicalon permet de mettre en évidence la présence de carbone libre avec la présence des deux pics à  $1300\text{ cm}^{-1}$  (D) et à  $1580\text{ cm}^{-1}$  (G) [Chollon-2001, Gouadec-2001].

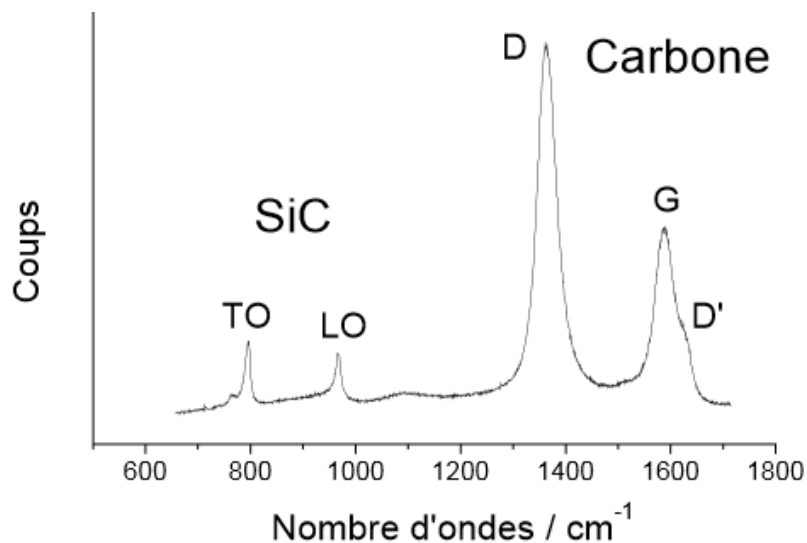


Figure I-10 : Spectre Raman d'une fibre Hi-S-Nicalon, [Gouadec-2001]

Fibre	Composition chimique				
	Si	O	C	H	N
Nicalon NLM 207	55,9 %mass 38,4 %at	12 %mass 14,4 %at	29,5 %mass 47,3 %at	<0,30 %mass	<0,1 %mass

Tableau I-3 Composition chimique de la fibre Nicalon NLM207, déterminé par Analyse Chimique [Puyoo-2012]

Bien que faible en masse la proportion d'hydrogène environ 6.7 %at n'est pas à négliger. Ce taux d'hydrogène peut en effet jouer un rôle important dans les propriétés chimiques de la fibre, en particulier son comportement à l'oxydation. Il est, en effet, possible qu'à haute température une réorganisation du carbone s'effectue suite au départ de l'hydrogène résiduel sous forme de vapeur d'eau [Guiomar-1996, Viricelle-1997].

Ces fibres, comme toutes les fibres céramiques, ont un comportement mécanique élastique linéaire-fragile. Les propriétés physico-chimiques et mécaniques de la fibre NL207, à l'ambiante, sont regroupées ci-dessous (Tableau I-4) :

Fibre	$\sigma_R$ (GPa)	E (GPa)	$\epsilon_R$ (%)	CTE ( $10^{-6}/K$ )
Nicalon NL(201-202-207)	$2,0 \pm 0,7^1$ $2,0^2$	$190^1$ $200^3$	$1,1 \pm 0,4^1$ $1,05^2$	$3,2^3$

Tableau I-4 : Propriétés physico-chimiques et mécaniques de la fibre NL207 à température ambiante : 1 [Berger-1998], 2[Bunsell-1999], 3[Bunsell-2006]

A la suite d'un traitement d'une heure sous argon à différentes température, il a été possible d'observer que ces fibres de 1<sup>ère</sup> génération sont stables jusqu'à 1000°C, leurs propriétés mécaniques chutant ensuite brutalement (figure I-11). Cette chute s'explique par la décomposition de la phase amorphe de Si-C-O en CO(g) et SiO(g) et la croissance des grains de SiC [Mazerat-2012, Simon-1984].

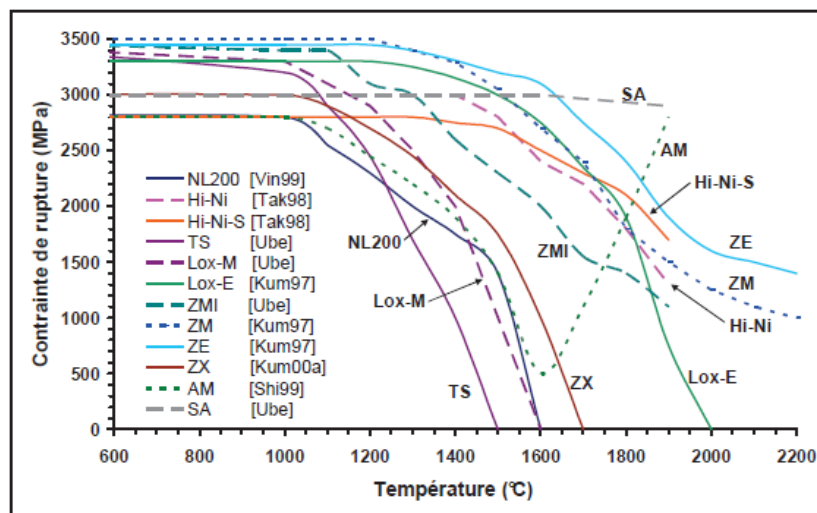


Figure I-11 : Evolution de la contrainte de différentes fibres après un traitement d'une heure sous argon [Mazerat-2012]

Sous atmosphère oxydante, sans contrainte, une diminution des propriétés mécaniques peut être observée dès les cinq premières heures de vieillissement [Kim-1991]. Deux phénomènes sont envisageables selon la température de traitement pour expliquer ce qui se passe :

- (i) Si  $T < 1000^{\circ}\text{C}$ , l'atmosphère oxydante est seule responsable de la fragilisation via l'oxydation du carbone libre présent dans la fibre [Kim-1991].
- (ii) Si  $T > 1000^{\circ}\text{C}$ , deux phénomènes vont se coupler, la décomposition de l'oxycarbure de silicium Si-C-O et la croissance des grains de  $\text{SiC}_\alpha$  induisant un écaillage de la couche d'oxyde durant le refroidissement via un changement de volume dû à des différences de coefficient de dilatation thermique.

Opila dans ses travaux de thèse s'est inspirée du modèle de Deal et Grove [Deal-1975], décrivant l'oxydation du silicium, pour proposer un modèle linéaire-parabolique d'oxydation des fibres en SiC, valable sous air sec et/ou humide :

$$x^2 + A \cdot x = B(t + \tau) \quad (\text{Equation 4})$$

Avec  $x$  = quantité de  $\text{SiO}_2$  formée (en masse ou en épaisseur)

$t$  = temps d'oxydation (h)

$\tau$  = constante prenant en compte la présence d'une couche initiale de  $\text{SiO}_2$  (temps pour atteindre l'épaisseur initiale)

$A$  = constante cinétique d'oxydation linéaire

$B$  = constante cinétique d'oxydation parabolique

Cependant, au bout d'un certains temps, la diffusion de l'oxygène à travers la couche de silice devient le seul paramètre gouvernant la cinétique d'oxydation. Le modèle de l'évolution de l'épaisseur de silice devient donc parabolique (équation 5) :

$$x^2 = B \cdot t \quad (\text{Equation 5})$$

La plupart des études se sont appliquées à décrire des lois cinétiques pour des températures supérieures à  $700^{\circ}\text{C}$  [Viricelle-1997, Filipuzzi-1991]. Nualas dans ses travaux de thèse, a déterminé une valeur de l'énergie d'activation de  $102 \text{ kJ/mol}$  pour des températures comprises entre  $550^{\circ}\text{C}$  et  $800^{\circ}\text{C}$  (sous air sec). Cette valeur est proche de celles trouvées par Viricelle et al. qui sont de l'ordre de  $70\text{-}110 \text{ kJ/mol}$ . De plus, il est possible de constater que les vitesses paraboliques d'oxydation des fibres Si-C-O de type Nicalon sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour l'oxydation du SiC [Cholon-2000].

### ***1.A.6) La matrice SiC ex-résine***

Afin de venir remplir les microporosités présentes entre les fibres, de réduire le volume à combler lors de la densification matricielle par CVI et également de réduire les coûts en ayant une préforme ne nécessitant plus d'outillage pour la CVI, une matrice ex-résine est d'abord infiltrée dans la préforme fibreuse. Cette matrice est issue de la pyrolyse d'une résine (dans le cas du matériau de l'étude un polysilazane) qui conduit à une céramique appartenant au système Si-C-N-O. L'étape de céramisation pouvant entraîner l'apparition de fissures au sein des torons, connaître son comportement sous atmosphère oxydante est donc important.



Au cours de ses travaux de thèse, Nualas a montré que la matrice ex-résine possédait une composition chimique très peu homogène [Nualas-2013] (Tableau I-5) :

Éléments chimiques	Gamme de valeur % at
Si	15-35
C	20-40
N	5-30
O	5-30

**Tableau I-5 Répartition chimique des éléments composant la matrice ex-résine [Nualas-2013]**

De plus, des analyse XPS ont permis de constater qu'au sein d'un même bloc de matrice ex-résine différents arrangements chimiques coexistaient. Or, ces différents arrangements peuvent subir des réactions variables vis-à-vis de l'oxydation. Ainsi les liaisons C-C et C-N sont plus réactives et peuvent conduire à une oxydation active, alors que les liaisons Si-C et Si-N peuvent entraîner la formation de silice et donc une oxydation passive.

Sous atmosphère sèche, deux mécanismes ont pu être mis en évidence selon la température du milieu [Nualas-2013] :

- Si  $T < 800^{\circ}\text{C}$  : Le régime d'oxydation est linéaire et thermoactivé. Ainsi, la constante d'oxydation augmente avec la température. Il semblerait que l'épaisseur de silice formée ne soit pas suffisante pour limiter la diffusion d' $\text{O}_2(\text{g})$  au sein de la matrice et de limiter aussi son oxydation.
- Si  $T > 800^{\circ}\text{C}$  : Le régime d'oxydation est parabolique. L'épaisseur de la couche de silice augmente avec la température. Cela induit une diminution de la diffusion de l' $\text{O}_2(\text{g})$  et de ce fait, une diminution des constantes d'oxydation. Le phénomène chimique permettant d'expliquer ce comportement est l'augmentation de la réactivité des liaisons Si-N venant compléter celle des liaisons Si-C.

Les observations microscopiques viennent confirmer la réactivité des liaisons Si-N, puisque l'épaisseur de la couche de silice est plus importante lorsque le pourcentage d'azote est plus faible au sein de la matrice ex-résine.

Températures ( $^{\circ}\text{C}$ )	700	750
$k_1 (\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$	$7,4\cdot 10^{-1} \pm 0.2$	$1,2 \pm 0.3$

Températures ( $^{\circ}\text{C}$ )	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 I-6 : Constantes moyennes globales d'oxydation, linéaire de 700 à 750 $^{\circ}\text{C}$  et parabolique entre 800 $^{\circ}\text{C}$  et 950 $^{\circ}\text{C}$ , sous air sec à  $P_{\text{atm}}$  [Nualas-2013]**

En présence d'humidité, le régime d'oxydation de la matrice ex-résine est parabolique dès environ 700 $^{\circ}\text{C}$ . Les résultats de la littérature [Opila-1999] montrent que  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  intervient comme une espèce oxydante en plus avec  $\text{O}_2(\text{g})$ . L'humidité permet la formation d'une couche de silice suffisamment continue et épaisse limitant la diffusion de l'oxygène. Les observations morphologiques ont également permis de voir que la matrice ex-résine présentait une meilleure

résistance vis-à-vis de l'oxydation lorsque la quantité d'azote était élevée, à l'inverse de sa quantité d'oxygène [Nualas-2013].

Température (°C)	Mélange gazeux Air/H <sub>2</sub> O avec P <sub>O<sub>2</sub></sub> constante à 20% de P <sub>tot</sub>	
	96/4	90/10
700	8,4 ± 3	31,7 ± 8
800	42 ± 9	53,6 ± 12
850	20,9 ± 12	922,1 ± 150
900	449,2 ± 80	721,1 ± 116
950	741,1 ± 120	x

Tableau I-7 : Constantes paraboliques moyennes globales d'oxydation calculées à partir de courbes ATG entre 700°C et 950°C, sous air humide à P<sub>atm</sub> [Nualas-2013]

## I.B) Viscosité et mouillabilité des borosilicates

### I.B.1) Viscosité des oxydes

Le verre B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> étant très hygroscopique et la viscosité dépendant fortement de la quantité d'eau présente dans le matériau [Martin-2003], il est de ce fait très délicat d'évaluer celle du trioxyde de bore. C'est en particulier pour cela que Napolitano a travaillé sur des verres de borates déshydratés et surtout protégés de l'humidité. Il a pu ainsi déterminer la viscosité de l'oxyde de bore entre 318°C ( $\mu = 10^9$  Pa.s) et 1400°C ( $\mu = 2$  Pa.s). Il a en outre démontré que pour une température supérieure à 800°C, la courbe de viscosité suit une loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation de  $E_a = 71,9$  kJ.mol<sup>-1</sup> (Equation 6) [Napolitano-1965] :

$$\mu \text{ (poises)} = 210 \cdot \exp\left(-\frac{71900}{R.T}\right) \quad \text{(Equation 6)}$$

De même, la viscosité de la silice est très dépendante de la quantité de groupements OH, qui viennent rompre les liaisons du réseau pour former des liaisons SiOH. Hetherington et al. ont pu ainsi mettre en évidence la viscosité d'une silice pure (contenant 0.12%massique de groupement OH) entre les températures de 900°C et 1400°C. Elle suit également une loi de type Arrhenius avec une énergie d'activation de  $E_a = 510$  kJ.mol<sup>-1</sup> (Equation 7) [Hetherington-1964].

$$\mu \text{ (poise)} = 1,9 \cdot 10^{-7} \cdot \exp\left(-\frac{51000}{R.T}\right) \quad \text{(Equation 7)}$$

Riebling et Brückner [Riebling-1964, Brückner-1966] se sont intéressés dans leurs travaux respectifs à l'évolution de la viscosité d'un mélange de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de SiO<sub>2</sub> pour des températures comprises entre 500°C et 1400°C (figure I-12). Il a été ainsi possible d'observer que la viscosité d'un verre borosilicaté de composition fixée diminue quand la température augmente et augmente lorsque la teneur en silice augmente (à température fixée). La mobilité du verre cicatrisant est donc moins importante quand la proportion en silice s'élève.

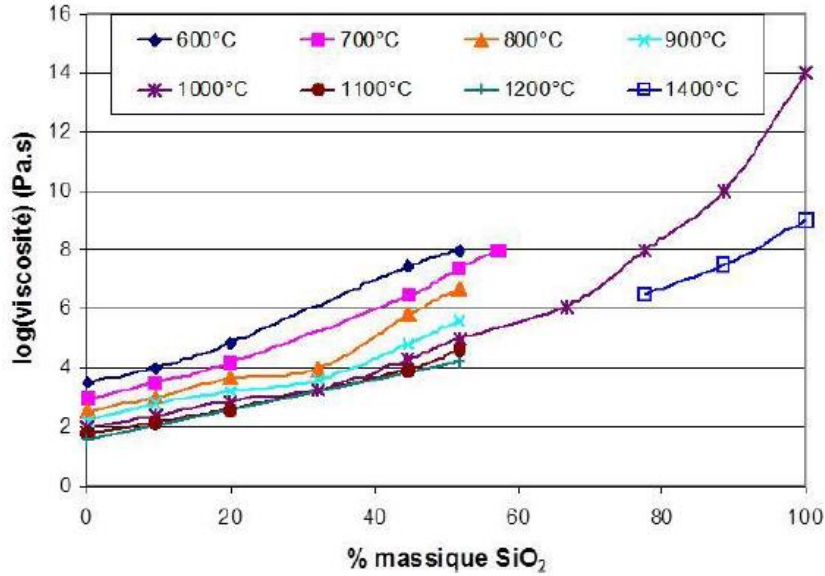


Figure I-12 : Bilan sur l'évolution de la viscosité d'un borosilicate en fonction de la teneur en SiO<sub>2</sub> pour différentes température [Martin-2003]

### I.B.2) Mouillabilité des oxydes

La mouillabilité décrit la capacité d'un liquide à pouvoir s'étaler sur la surface d'un solide. Elle est directement gouvernée par la tension superficielle de surface, qui représente la force existant à la surface du liquide. Cette force est due à l'attraction des molécules qui veut s'opposer à la rupture de la surface. La tension superficielle est donnée par la loi de capillarité de Laplace :

$$\Delta P = \gamma \cdot \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (\text{Equation 8})$$

Avec :  $\Delta P$  = la pression de capillarité

$\gamma$  = la tension superficielle

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

La détermination de la mouillabilité d'un liquide vis-à-vis d'un substrat solide est effectuée via la mesure de l'angle de contact entre une goutte du liquide et la surface du substrat solide. Selon l'angle mesuré plusieurs cas sont possibles : (i) liquide non mouillant ( $\theta > 90^\circ$ ), (ii) liquide mouillant ( $\theta < 90^\circ$ ) et (iii) mouillage parfait ( $\theta = 0^\circ$ ) (figure I-13).

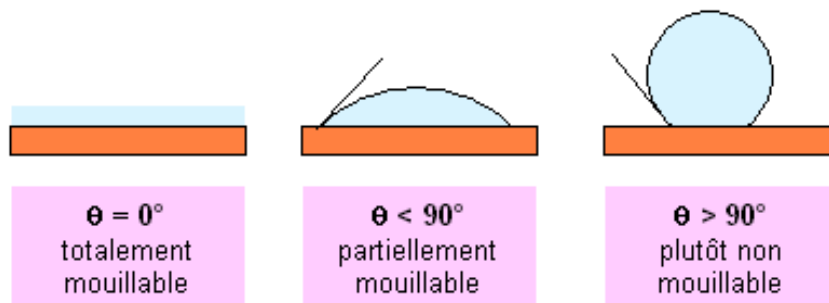


Figure I-13 : Différents cas possibles de mouillabilité d'une goutte de liquide sur un substrat solide

Au delà de 500°C, le verre cicatrisant est fluide (plus ou moins visqueux), sa capacité à mouiller et donc à s'étaler sur les différents substrats solides constituant la matrice multi-séquentée ([B-C], [Si-

B-C], SiC) est de ce fait un facteur déterminant dans le processus d'auto-cicatrisation. En effet, la capacité du verre à s'écouler dans une fissure afin de venir la combler dépend fortement de sa mouillabilité (via des phénomènes de mouillage complexes).

Wery et Nualas ont ainsi évalué la mouillabilité de différents verres (plus ou moins riches en silice) sur différents carbures représentatifs de ceux présents dans une matrice multi-séquentée, pour des températures comprises entre 500 et 1100°C [Wery-2008, Nualas-2013].

La réactivité à l'interface solide/liquide dépend de l'atmosphère. Pour avoir une surface sous atmosphère non réactive, des mesures de  $\theta$  ont été effectuées sous Ar. Pour l'ensemble des substrats testés ([B-C], [Si-B-C], SiC) l'angle de contact est à son minimum à 700°C. Trois domaines peuvent être envisagés selon la température (figure I-14) :

- Si  $T < 500^\circ\text{C}$  : Faible mouillabilité sur l'ensemble des substrats ( $\theta \approx 50^\circ$ ), l'aptitude au mouillage de  $\text{B}_2\text{O}_3$  selon le substrat étant :  $\theta_{\text{SiC}} > \theta_{\text{SiBC}} > \theta_{\text{BC}}$ .
- Si  $T = 700^\circ\text{C}$  : Angle de contact le plus faible quelque soit le substrat, mouillage parfait du trioxyde de bore sur le SiC (ou du moins sur la couche de  $\text{SiO}_2$ , le SiC se passivant spontanément). Il y a une bonne mouillabilité sur le SiBC ( $\theta \approx 20^\circ$ ) et un peu moins sur le  $\text{B}_4\text{C}$  ( $\theta \approx 38^\circ$ ).
- Si  $T > 700^\circ\text{C}$  : Toujours une mouillabilité parfaite sur le SiC, par contre une augmentation de l'angle de contact est observée pour les deux autres substrats. L'aptitude au mouillage des 700°C est donc la suivante :  $\theta_{\text{SiC}} < \theta_{\text{SiBC}} < \theta_{\text{BC}}$ .

L'influence de la composition du verre a également été considérée. Pour l'ensemble des trois substrats testés il est apparu que plus la concentration en silice augmentait plus la mouillabilité du  $\text{B}_2\text{O}_3$  sur les substrats diminuait. Ce phénomène est lié à la formation de deux réseaux (borosilicaté et silice) dont le mélange n'est que partiel aux températures considérées. L'interface verre/substrat n'est donc pas homogène et implique une augmentation de l'angle de contact. A l'inverse plus la température augmente, plus la miscibilité des deux réseaux est favorisée (approchant la composition du liquidus) permettant une meilleure mouillabilité du verre.

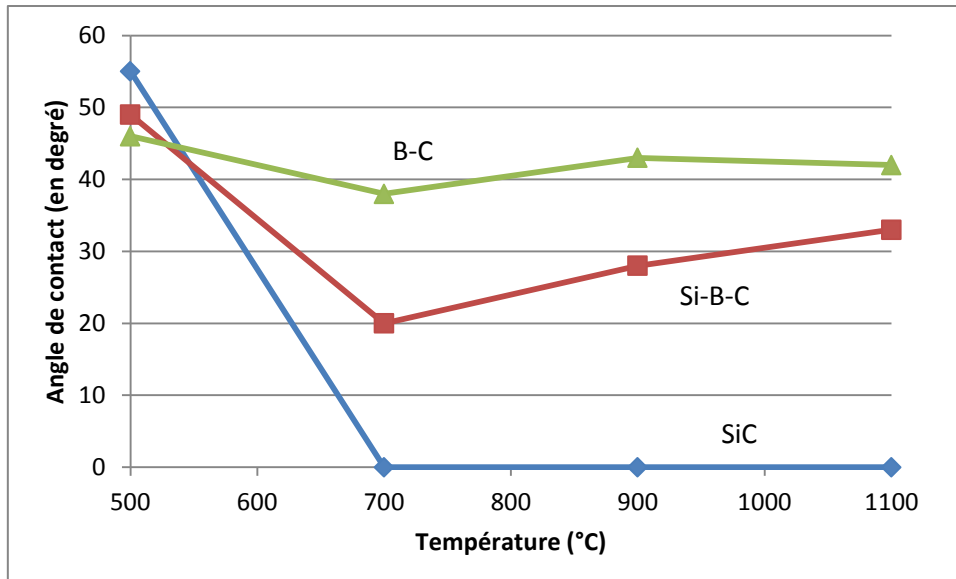


Figure I-14 : Evolution de l'angle de contact en fonction de la température pour un verre  $B_2O_3$  sur différents substrats de carbure sous argon [Wery-2008]

Sous atmosphère oxydante sèche, deux domaines de températures sont à prendre en considération pour rendre compte de la mouillabilité du  $B_2O_3$  sur les différents substrats (figure I-15) :

- Si  $T < 700^\circ C$  : Faible mouillabilité sur le SiC ( $\theta \approx 60^\circ$  à  $500^\circ C$ ), moyenne sur le [Si-B-C] ( $\theta \approx 50^\circ$ ) et excellente sur le [B-C] ( $\theta \approx 20^\circ$ ).
- Si  $T > 700^\circ C$  : la mouillabilité est parfaite sur l'ensemble des substrats

L'aptitude au mouillage est probablement conditionnée par la vitesse de formation de l'oxyde [Wery-2008]. Ainsi à  $500^\circ C$ , seul le [B-C] s'oxyde pour former du  $B_2O_3$  et la goutte s'étale plus facilement sur la fine couche d'oxyde formée que sur le substrat carbure. Cela est cohérent avec les angles de contacts mesurés sur les autres substrats. En effet le SiC ne voit pas évoluer l'épaisseur de sa couche de  $SiO_2$  (formée spontanément à l'air) à cette température, le  $B_2O_3$  réagit avec le carbure, et le SiBC qui se trouve être un « entre-deux » présente un angle de contact entre le SiC et le [B-C]. A l'inverse, dès que la température dépasse les  $700^\circ C$ , le [B-C] tout comme le SiC s'oxydent significativement et forment alors en continu une couche d'oxyde à la surface des substrats. Le contact n'est donc plus verre/carbure mais verre/oxyde, ce qui explique le mouillage parfait pour les trois couples [Wery-2008 et Nualas-2013].

Des études ont également été consacrées à l'influence de la teneur en silice au sein du verre borosilicaté [Wery-2008]. Ainsi pour les trois substrats considérés, deux phénomènes sont à retenir (figure I-16) :

- A une température fixée, plus la teneur en silice augmente dans le verre plus l'angle de contact est grand et moins la mouillabilité est correcte. De plus, l'augmentation de la teneur en silice vient également provoquer une augmentation de la viscosité du verre, diminuant ainsi sa capacité au mouillage.

- A teneur en silice fixée, lorsque la température augmente l'angle de contact a tendance à diminuer, améliorant de ce fait la mouillabilité. Parallèlement, l'élévation de la température conduit à un abaissement de la viscosité du borosilicate facilitant de ce fait les phénomènes de diffusion et de mouillage. De plus, l'augmentation de la température entraîne une élévation des cinétiques d'oxydation, améliorant aussi l'affinité chimique entre le substrat et le liquide.

La figure I-17 permet de remarquer qu'à 550°C les angles de contacts sont identiques (quel que soit le substrat). A cette température le verre borosilicaté est saturé en silice, ce qui augmente sa viscosité (d'un facteur 2 au maximum, figure I-12, compte tenue des faibles solubilités) et donc limite son écoulement sur les différents substrats. Un autre fait intéressant est l'inversement de classification des angles de contacts à 625°C entre le borosilicate et le verre de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pur. En effet, la mouillabilité sur le substrat [B-C] est meilleure que sur [Si-B-C] et SiC. L'explication possible de cette inversion est la cinétique d'oxydation du BC plus élevée à 625°C qu'à 550°C. La mouillabilité du verre ne se fait donc plus sur le substrat [B-C] mais sur une interface avec un oxyde liquide plus riche en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, avec une compétition entre l'homogénéisation du verre et son étalement [Nualas-2013].

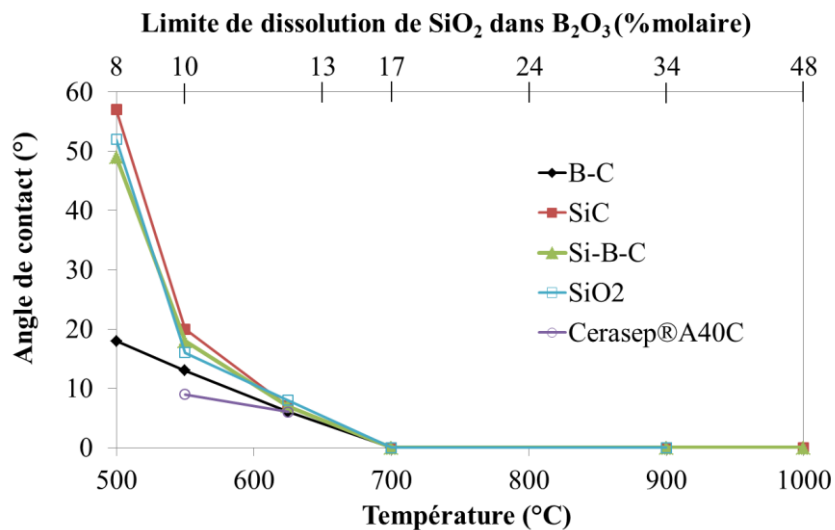


Figure I-15 : Evolution de l'angle de contact en fonction de la température pour un verre B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur différents substrats de carbure sous argon et dioxygène (78/22) [Wery-2008 et Nualas-2013]

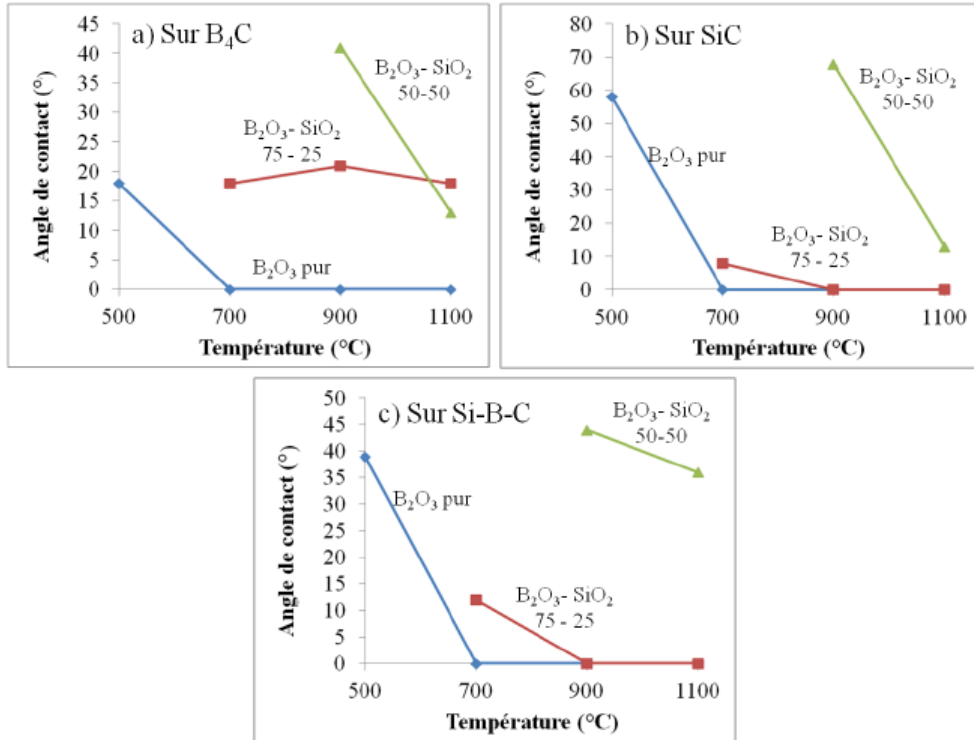


Figure I-16 : Evolution de l'angle de contact en fonction de la température et de la teneur en silice (%massique) pour un verre de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur différents substrats de carbure sous argon et dioxygène (78/22) [Wery-2008]

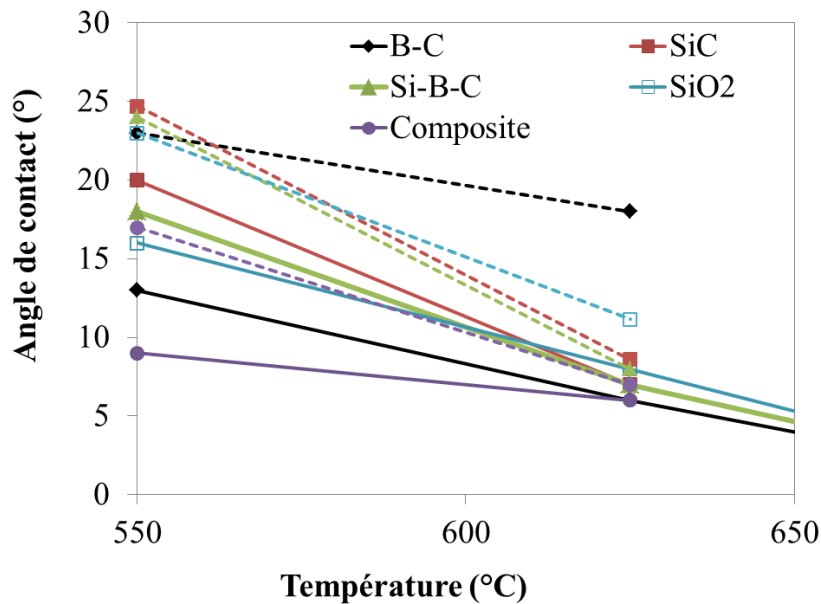


Figure I-167 : Comparaison des angles de contact à l'équilibre d'un verre de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pur (traits pleins) et d'un borosilicate (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 90-10% massique) (traits pointillés) sur les différents substrats

Sous atmosphère humide, deux verres de composition différentes ont été testés sur les substrats [B-C] et [Si-B-C] (100% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 50% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50% SiO<sub>2</sub>) [Wery-2008]. Pour ces deux substrats le comportement est identique, avec le trioxyde de bore pur, il n'y a aucun mouillage ( $\theta > 120^\circ$ ) si T=500°C alors qu'il est parfait si T>700°C. Pour le mélange borosilicaté, la température de

mouillabilité parfaite est de 1100°C, sachant qu'à 900°C le verre est non mouillant. Si le substrat est du carbure de silicium, alors le comportement est identique au cas du [B-C] pour un oxyde pur. Cependant si la quantité de silice augmente dans le verre, le comportement est modifié, il n'y a plus mouillabilité quelle que soit la température ( $\theta \approx 65^\circ$ ). Le mélange devient très riche en  $\text{SiO}_2$ , or la température d'essai inférieure à la température de solubilité totale [Rockett-1965] ne permet pas un bon mouillage.

Au final, quelles que soit les conditions considérées en termes de température, d'atmosphère et de composition de l'oxyde, la mouillabilité de celui-ci est la meilleure sur le SiC et la plus faible sur le [B-C], le [Si-B-C] venant se placer entre les deux.

Dans l'ensemble, les angles de contact mesurés sur les différents substrats avec un verre pur ou un borosilicate contenant de la silice ont révélé que les oxydes liquides formés par oxydations des couches matricielles participaient activement au phénomène d'auto-cicatrisation. Lorsque l'oxydation débute dans une fissure, les couches matricielles contenant du bore vont s'oxyder et former du  $\text{B}_2\text{O}_3$  (s'enrichissant au cours du temps en silice). Cet oxyde a la capacité de s'écouler et de venir napper les couches borées dans un premiers temps, et l'ensemble des couches matricielles par la suite avec un temps d'établissement du mouillage inférieur à une heure (si  $T > 900^\circ\text{C}$ ) [Wery-2008]. Enfin, par effet de capillarité, le verre peut venir s'accumuler en fond de fissure près des fibres déliées [Nualas-2013].

### **I.C) Effets de synergie entre l'oxyde et les différents constituants d'un CMC SiC/PyC/[Si-B-C]**

L'objectif de la matrice multi-séquencée est de favoriser la formation d'un oxyde permettant de venir combler les éventuelles microfissures présentes dans le matériau (si les contraintes appliquées sont suffisamment élevées). Cela implique donc que l'oxyde, en premier lieu le trioxyde de bore, vienne napper l'ensemble des constituants présents dans le composite (matrice, interphase et fibres). Or, l'observation du diagramme quaternaire du système chimique Si-O-B-C montre que les phases  $\text{B}_2\text{O}_3$  et SiC ne peuvent coexister ensemble à l'équilibre. La présence de  $\text{B}_2\text{O}_3$  en contact avec du SiC entrainerait la formation de phases correspondant à  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{C}/[\text{B-C}]$  [Martin-2003]. Cela semble expliquer les résultats obtenus par Quémard, qui mettent en évidence une dégradation prématurée des fibres Hi-Nicalon en présence de  $\text{B}_2\text{O}_3$  [Quémard-2005].



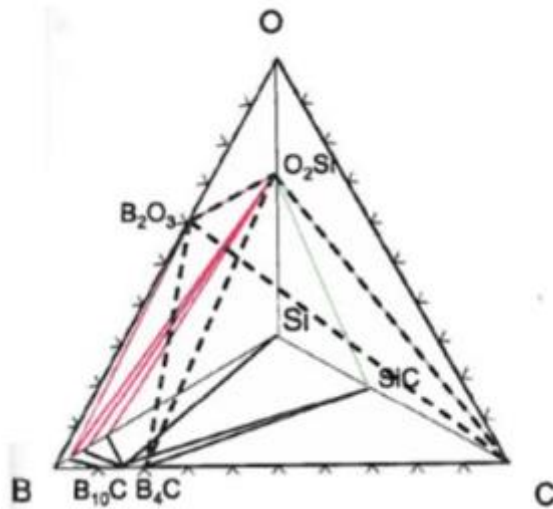


Figure I-18 : Diagramme thermodynamique du système Si-B-C-O [Martin-2003]

Durant ses travaux de thèse Nualas a quantifié les effets de synergie possible entre le verre  $B_2O_3$  et la fibre Nicalon 207 ainsi qu'entre le verre et la matrice ex-résine.

### ***I.C.1) Synergie entre le verre et la fibre***

Elle a ainsi pu montrer qu'il y avait une nette augmentation de la vitesse d'oxydation des fibres Nicalon 207 en présence de  $B_2O_3$  à  $800^\circ C$  et sous air sec (figure I-19). Il est possible d'observer deux domaines différents :

- Un domaine linéaire ayant une courte durée dans lequel l'oxydation est limitée par les réactions interfaciales et la dissolution de la silice formée à la surface de la fibre par le  $B_2O_3$  empêchant la protection de ces dernières.
- Un domaine parabolique du au couplage de deux phénomènes (i) une réduction de la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde de plus en plus riche en silice (diffusion de  $O_2$  plus lente dans la silice que dans le trioxyde de bore) et (ii) formation d'une couche de silice protectrice à la surface des fibres une fois que la limite de dissolution de  $SiO_2$  dans  $B_2O_3$  est atteinte (limite équivalente à la composition du liquidus pour la température d'essai).

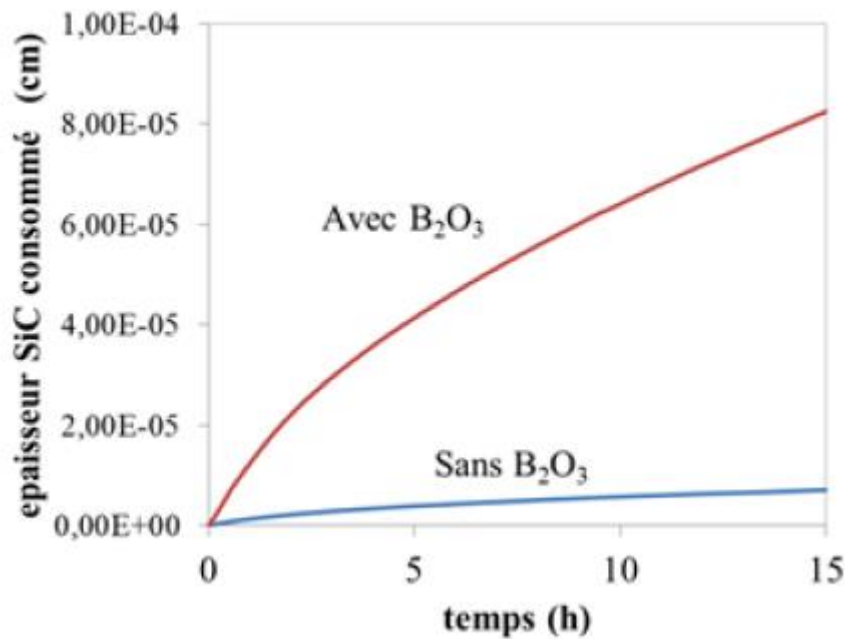


Figure I-19 : Epaisseur de SiC consommé pendant l'oxydation des fibres Nicalon 207 sans et avec présence de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 800°C sous air sec et P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 20 kPa [Nualas-2013]

### Influence de la température

L'effet de la température joue sur l'étendue du domaine linéaire et/ou parabolique. Ainsi Nualas montre que, pour une température inférieure à 800°C, le domaine linéaire est relativement long (jusqu'à 16h à 700°C). Ensuite, une fois la saturation en silice du B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atteinte, la silice n'est plus dissoute et assure la protection de la fibre. A l'inverse pour des températures supérieures à 800°C, le processus parabolique est directement observable. Ceci est lié à une forte diminution du coefficient de diffusion de l'oxygène à travers une couche de composition Si-B-C-O présente à l'interface fibre-verre (figure I-20).

### Influence de la pression en oxygène

Le même phénomène est observé avec la pression partielle en oxygène. Ainsi une pression de 20 kPa en O<sub>2</sub> semble marquer une frontière dans la vitesse d'oxydation. Pour toute pression supérieure, il y a une diminution de la vitesse d'oxydation. Cela est dû à la formation plus rapide d'une quantité de silice suffisante pour (i) atteindre la limite de solubilité de la silice dans le B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (pour une température donnée) et (ii) former une couche de protection, riche en SiO<sub>2</sub> à la surface de la fibre (figure I-20).



Figure I-20 : Schématisation de la couche intermédiaire en Si-B-C-O entre la fibre et le verre  $B_2O_3$  formée lorsque des fibres SiC sont plongées dans du  $B_2O_3$  à haute température sous air [Nualas-2013]

### I.C.2) Synergie entre le verre et la matrice ex-résine

La fraction volumique de matrice ex-résine dans la matrice étant non négligeable, il est tout aussi important de savoir comment elle réagit en contact avec du  $B_2O_3$ . Nualas a montré que, tout comme la fibre Nicalon NL207, les cinétiques d'oxydation de la matrice ex-résine augmentent en présence de trioxyde de bore (un facteur de 120 est même constaté à  $900^\circ\text{C}$  sous air sec). Selon la température et la présence ou non de verre il est possible de constater une différence de comportement, linéaire ou parabolique.

Ainsi à  $700^\circ\text{C}$  en présence de verre, le régime d'oxydation devient parabolique, alors que sans  $B_2O_3$  le régime reste linéaire. A  $900^\circ\text{C}$ , avec ou sans oxyde, le régime d'oxydation est parabolique. Ces évolutions au sein du régime d'oxydation indiquent une modification du processus d'oxydation qui peut être relié à une réduction de la diffusion de l'oxygène, avec la formation d'une couche suffisamment épaisse de  $SiO_2$  passivant.

#### Influence de la température

Pour des temps d'exposition à l'oxygène relativement courts, la prise de masse est thermo activée. Ce phénomène tend à s'atténuer avec l'augmentation de la durée d'oxydation, avec un amortissement de la prise de masse plus marqué à  $900^\circ\text{C}$  qu'à  $800^\circ\text{C}$ .

De plus, la comparaison des constantes linaires d'oxydation (Tableau I-8) a permis de remarquer que plus la température augmente plus la vitesse d'oxydation diminue. Un facteur 35 a en effet été constaté entre  $700^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$ , alors qu'il n'est que de 1,2 entre  $800^\circ\text{C}$  et  $900^\circ\text{C}$ . Il semble que l'augmentation de la température entraîne une oxydation plus homogène des différentes phases présentes dans la matrice ex-résine, permettant de ce fait la formation d'une couche protectrice à sa surface.

Température ( $^\circ\text{C}$ )	$k_p$ ( $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ )	
	Sans $B_2O_3$	Avec $B_2O_3$
700	X	$469 \pm 94$
800	$39,3 \pm 8$	$1620 \pm 325$
900	$15,5 \pm 4$	$1848 \pm 370$

Tableau I-8 : Constantes cinétiques linaires d'oxydations globales de la matrice ex-résine avec  $B_2O_3$  sous air sec à différentes températures et pression atmosphérique [Nualas-2013]

## Influence de la pression en oxygène

Comme cela a été constaté avec la fibre, une augmentation de la pression partielle en oxygène entraîne une augmentation des constantes paraboliques d'oxydation (Tableau I-9). Cependant, lorsque  $P_{O_2}(g)$  est suffisamment élevée ( $P_{O_2}(g) > 50\text{kPa}$ ) l'oxydation rapide de la matrice ex-résine dans un milieu gazeux riche en  $O_2$  entraîne une saturation rapide du  $B_2O_3$  en silice, permettant ainsi la formation d'une couche de  $SiO_2$  protectrice qui s'accompagne d'une diminution de la vitesse d'oxydation.

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

Tableau I-9 : Constantes cinétiques d'oxydations paraboliques de la matrice ex-résine avec  $B_2O_3$  sous air sec à  $800^\circ\text{C}$  sous différentes pressions partielles en  $O_2$  à pression atmosphérique [Nualas-2013]

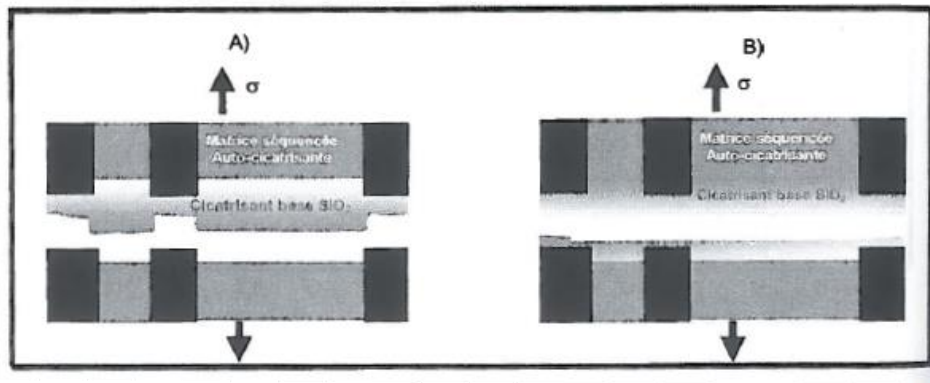
Il est possible de résumer les phénomènes de synergie de la fibre et de la matrice ex-résine en présence de  $B_2O_3$  de la manière suivante : la présence de verre vient accélérer l'oxydation de la matrice et de la fibre par dissolution de la silice formée à leur surface. Cela conduit à la formation d'un borosilicate de plus en plus riche en silice. Cependant, le taux de silice dissoute au sein du trioxyde de bore est limité, à une température donnée, par la courbe du liquidus du système  $B_2O_3$ - $SiO_2$ . Ainsi, lorsque la saturation est atteinte, la formation d'une couche de silice à la surface de la fibre et/ou de la matrice ex-résine est rendue possible, permettant de ralentir la diffusion de l'oxygène. Par conséquent, plus le verre est initialement riche en silice, plus cela conduit à une limitation de l'oxydation des fibres en permettant la formation d'une couche de  $SiO_2$  protectrice [Garitte-2007].

## I.D) Comportement de l'oxyde sous cyclage thermomécanique

Le matériau  $SiC/[Si-B-C]$  ayant vocation à être utilisé dans l'aéronautique civil, il est de ce fait susceptible d'être soumis à des cyclages thermique et/ou mécanique. Ceci peut entraîner le passage du composite d'une température élevée à une température ambiante, impliquant ainsi la rigidification de l'oxyde. De plus, un cyclage mécanique peut venir fermer et/ou re-ouvrir des fissures (si présentes), que l'oxyde cicatrisant soit dans un état solide ou visqueux.

Il est actuellement très difficile de savoir comment se comporte exactement l'oxyde au sein d'une fissure durant un cyclage thermomécanique. De nombreux phénomènes viennent se télescoper, ce qui rend de ce fait l'étude très complexe. Certains auteurs ont toutefois essayé de proposer des mécanismes du comportement du cicatrisant sous un cyclage thermomécanique.

Ainsi Martin a envisagé deux comportements mécaniques lors d'un cyclage thermique (de  $1200^\circ\text{C}$  à  $600^\circ\text{C}$ ), sur un verre borosilicaté riche en  $SiO_2$  [Martin-2003].



**Figure I-21 : Comportement possible de la couche auto-cicatrisante lors d'un cyclage thermique (1200°C à 600°C) avec reprise des sollicitations.**

- A) Décohésion cicatrisant/céramique**  
**B) Décohésion au sein même du cicatrisant**  
**[Martin-2003]**

La ré-oxydation du matériau, et sa possibilité d'auto-cicatrisation ultérieure est gouvernée par le type de décohésion qui peut se produire lors du cyclage mécanique. Lors d'une décohésion de type « cicatrisant/matrice », la reprise de la cicatrisation est gouvernée par les réactions interfaciales. Par contre, dans une décohésion de type « cicatrisant/cicatrisant », c'est la diffusion des espèces oxydantes à travers la couche de cicatrisant qui va régir le colmatage de la microfissure, ce qui est alors beaucoup plus lent et moins efficace que dans le cas précédent.

Durant le cyclage mécanique, l'oxyde liquide  $B_2O_3(l)$  provenant de l'oxydation des couches [B-C] est soit éjecté soit étalé le long de la fissure. Ce cyclage mécanique, entraînant l'étalement et/ou l'éjection du  $B_2O_3(l)$ , va donc doublement limiter l'auto-cicatrisation : (i) en retardant le colmatage des fissures et (ii) en favorisant le processus de volatilisation. En effet l'augmentation de la surface de contact entre le cicatrisant et l'environnement gazeux peut avoir un effet important sur le processus de volatilisation [Carrère-1996 et Martin-2003]. De ce fait, la fréquence de sollicitation devient un paramètre important, puisque les chargements dynamiques vont accroître les vitesses d'oxydation des couches borées mais également diminuer leur étanchéité vis-à-vis de l'oxygène [Carrère-1996].

L'effet d'un cyclage thermique sur le comportement du cicatrisant au sein d'un composite de type SiC/[Si-B-C] a été abordé par Garitte [Garitte-2007]. Dans ses travaux, elle effectue deux cyclages thermiques entre 550°C (température non cicatrisante pour une fissure de 1µm) et 700°C (température offrant une cicatrisation rapide sur des fissures modèles dans un matériau modèle avec une ouverture de fissure supérieure à 10µm). Lors du premiers cyclage dit « actif/passif » (90h à 550°C puis 70h à 700°C), elle a observé une cicatrisation de la fissure qui apparait dès le passage à la température la plus élevée. L'oxydation active du [B-C] à basse température a favorisé l'ouverture des chemins d'accès pour l'oxygène, permettant une cicatrisation rapide et totale une fois atteint 700°C. Alors que lors d'un cyclage thermique « passif/actif » (90h à 700°C puis 50h à 550°C), malgré une cicatrisation à haute température de la fissure, il semblerait que le bouchon se soit abimé durant la diminution de température. L'explication avancée est liée au haut taux de silice au sein du verre borosilicaté, supérieur à celui du liquidus ( $SiO_2-B_2O_3$ ) à 550°C. Le verre est donc formé de grain de silice plus ou moins joints par l'oxyde  $B_2O_3$ , ce qui le rend poreux et moins protecteur.

## Synthèse

Le trioxyde de bore formé lors de l'oxydation des couches matricielles contenant du bore est un bon cicatrisant. Il permet ainsi de combler les microfissures et de ralentir la diffusion de l'oxygène au sein du matériau. Il est cependant très sensible au phénomène de volatilisation à haute température et à l'humidité, ce qui vient limiter la cicatrisation.

Dans le domaine de températures de cette étude ( $\leq 800^\circ\text{C}$ ), le phénomène de volatilisation n'apparaît que sous atmosphère humide et de plus, ce sont essentiellement les couches contenant du carbure de bore qui vont former l'oxyde cicatrisant, (figure I-22). Il est cependant important de ne pas oublier le phénomène de dissolution de la silice au sein du  $\text{B}_2\text{O}_3$  qui entraîne la formation d'un verre borosilicaté, plus visqueux mais plus stable vis-à-vis de la volatilisation.

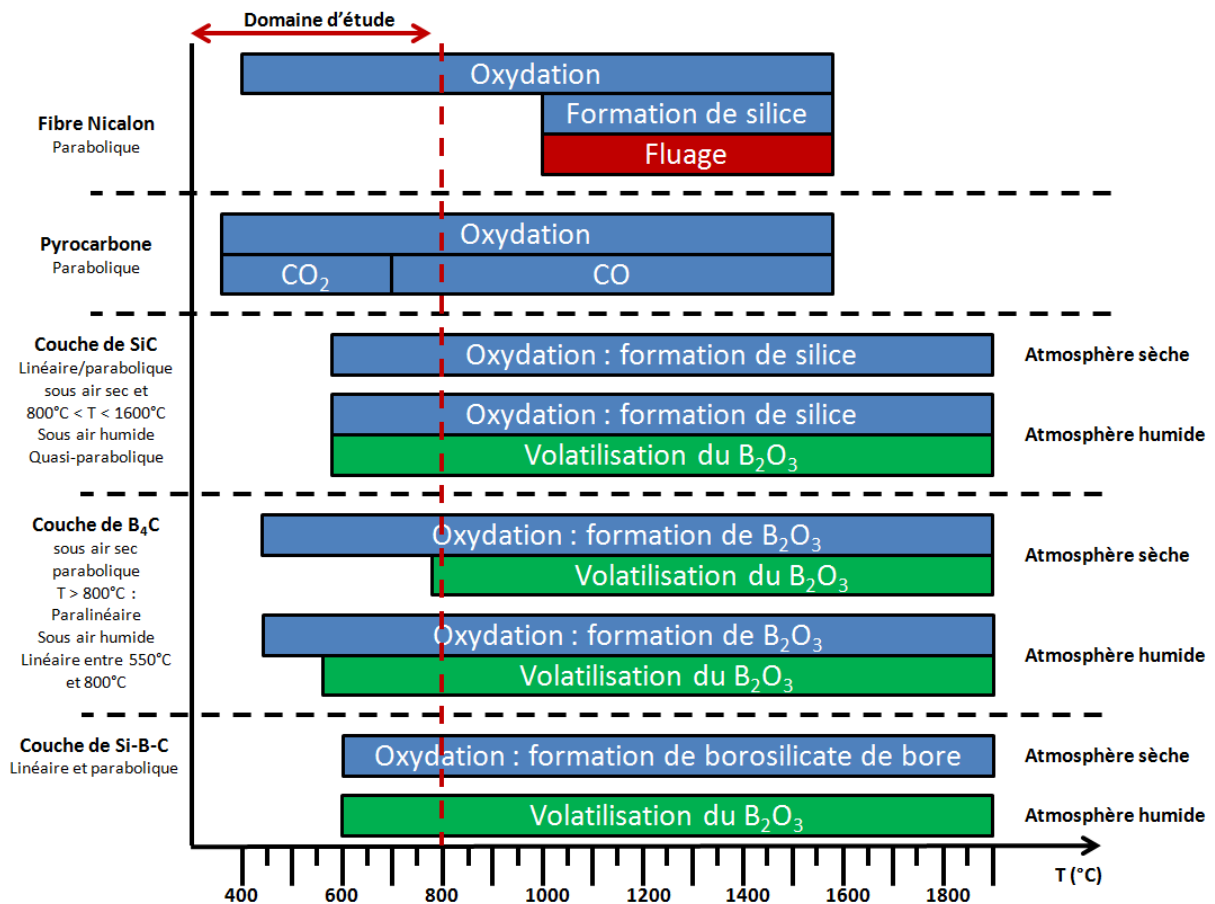


Figure I-22 : Récapitulatif des différents domaines d'oxydation des différentes couches matricielles en fonction de la température [inspiré de Hemon-2013]

## II. Comportement thermomécanique d'un CMC à matrice multi-séquentielle auto-cicatrisante

Dans les applications visées, le matériau de l'étude subit des contraintes mécaniques, dans des milieux plutôt oxydants. Comme il a été montré précédemment, l'oxydation va modifier le matériau et les phases présentes. Afin de comprendre le comportement du matériau sous cyclage thermomécanique, il est important, au préalable, de connaître ses réactions aux conditions d'études, que cela soit à température ambiante, haute température sous atmosphère neutre ou bien oxydante.

### II.A) Comportement mécanique à température ambiante

Bien que les composites à matrice céramiques soient par définition un assemblage de matériaux fragiles, ils ont, grâce à leurs capacités à accepter la déformation par endommagement un comportement dit **non-linéaire élastique endommageable**. Ce comportement est obtenu principalement grâce au rôle joué par l'interphase.

#### II.A.1) Traction monotone

Lors de la réalisation d'un essai de traction monotone, orienté selon l'axe du renfort fibreux, à température ambiante sur un CMC de type SiC/SiBC, il est possible de distinguer trois différents domaines sur la courbe contrainte-déformation obtenue (figure I-23). Le premier domaine est dit élastique linéaire (1), lorsque la contrainte atteint la contrainte de première fissuration matricielle ( $\sigma_{fm}$ ), un second domaine se distingue, correspondant au domaine d'endommagement du matériau. Le comportement devient non linéaire avec la multifissuration de la matrice (2). La courbe présente un plateau d'endommagement. En fin de courbe, une nouvelle partie linéaire apparaît lorsque la saturation de la fissuration matricielle est atteinte (pour la contrainte de saturation de la fissuration  $\sigma_s$ ). C'est la reprise filamentaire où seules les fibres longitudinales supportent la charge. Il est possible de venir calculer un module théorique proche de celui déterminé lors de cette dernière partie par :

$$E^{\text{reprise filamentaire}} = 0,52 * E_f * V_f \quad (\text{Equation 9})$$

Avec :  $E_f$  = module de la fibre

$V_f$  = fraction volumique de fibre

Ce comportement idéal du matériau est un aboutissement de plusieurs années de recherche et en particulier sur l'optimisation du lien interfacial fibre/matrice. L'ensemble des CMC ne présente pas forcément cette troisième partie. De plus, pour l'ensemble des CMC ce comportement n'est jamais présent en cisaillement ou lors d'essais hors axes.

Des cycles de décharge-recharge sont souvent interposés durant un de ces essais de traction. Ces cycles permettent, entre autres, d'obtenir une information phénoménologique sur les effets liés à l'endommagement tel que la chute du module, les boucles d'hystérésis et les contraintes résiduelles. A faible contrainte maximale, les boucles d'hystérésis sont relativement fermées et lorsque la décharge est complète, peu de déformations résiduelles sont observées. Cependant, plus la contrainte maximale augmente, plus les boucles présentent une ouverture importante et plus la déformation résiduelle augmente, (figure I-23). Cette évolution des hystérésis est attribuée aux phénomènes de

glissement/frottement prenant place le long des fibres longitudinales suite à la décohésion fibre/matrice mais aussi au niveau des lèvres des différentes fissures. Il est finalement possible de relier ces phénomènes issus de l'endommagement à un effet de la contrainte de cisaillement interfacial ( $\tau$ ) lors du glissement fibre/matrice [Reynaud-1992].

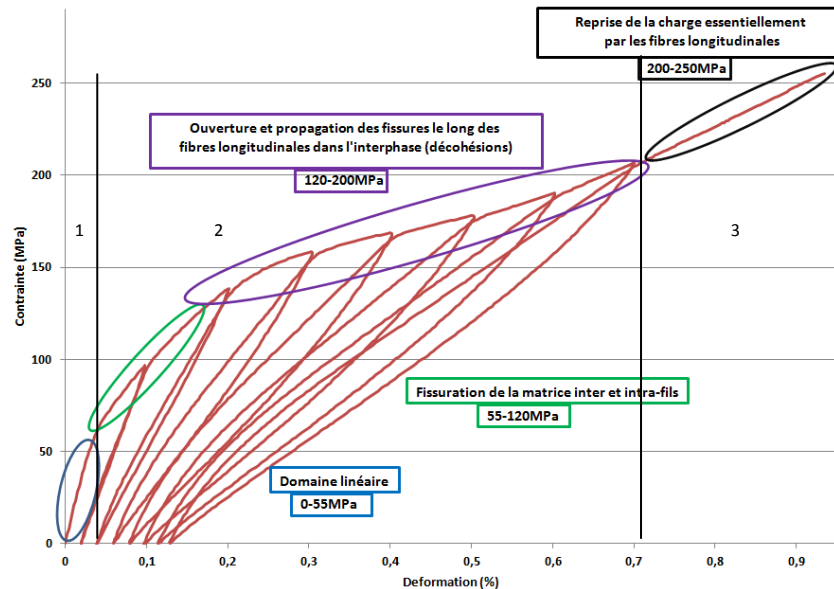


Figure I-23 : Courbe contrainte/déformation en traction d'un composite à matrice céramique

Des lors que le matériau subit une sollicitation située au delà de sa limite élastique, un réseau de fissures va se créer. Certains auteurs ont proposé un scénario d'endommagement des composites à matrice céramique tissé 2D en plusieurs séquences [Guillaumat-1994, Carrère-1996, Forio-2000], (figure I-24). Ainsi, les premières fissures prennent place au sein de la matrice inter fils. La présence de macropores (défauts dus au tissage et aux différentes étapes de densification) va entraîner la formation de ces fissures qui se propagent alors en direction des torons transversaux. Si la contrainte est augmentée, ces fissures vont se propager au fils transversaux puis en bord des fils longitudinaux, au niveau de l'interphase en PyC. L'interphase va alors jouer son rôle de déviateur de fissures en mode II. La déviation peut avoir lieu soit aux interfaces (rupture adhésive de l'interphase), soit au sein même de l'interphase (rupture cohésive), (figure I-25) [Droillard-1994]. La déviation des fissures en mode II le long des fils longitudinaux entraîne la formation de zone de décohésion fibre/matrice de longueur plus ou moins importante (dépendant de paramètres comme la contrainte, la durée de maintien sous charge). La matrice ne supportant plus entièrement la charge, un report de celle-ci s'effectue sur les fibres longitudinales, engendrant ainsi un état de surcontrainte local et par la suite des ruptures progressives de fibres au sein des fils longitudinaux. C'est l'augmentation de ces fissures qui entraîne la ruine des fils longitudinaux et donc par la suite, celle du composite dans son intégralité.



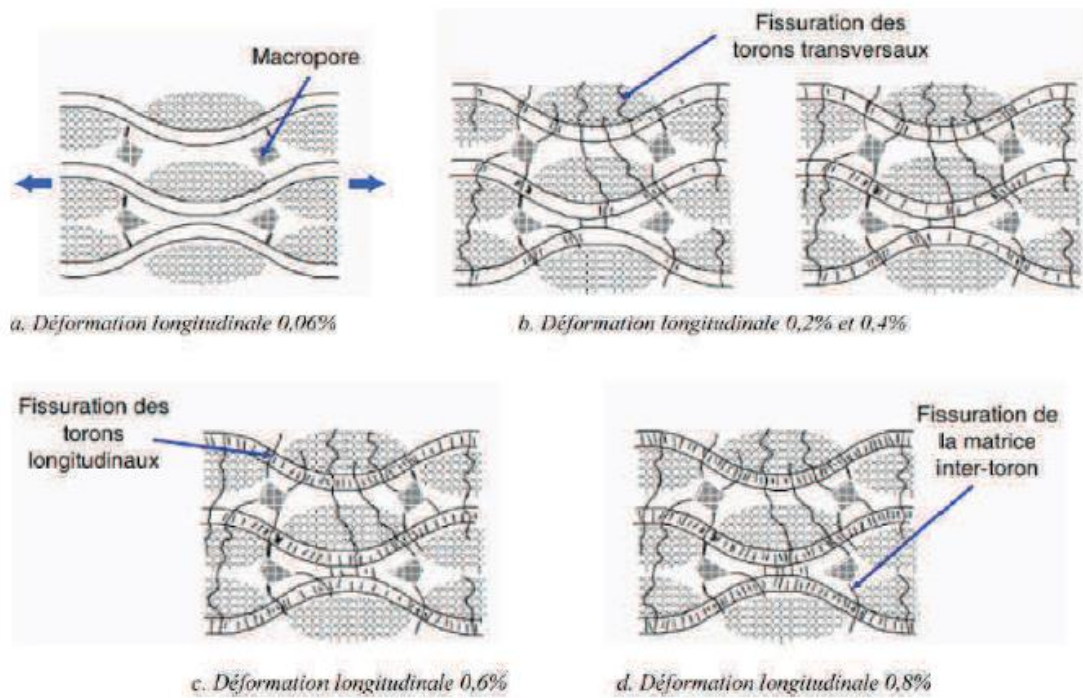


Figure I-24 : Représentation schématique du scénario d'endommagement d'un CMC renfort 2D sous traction [Lamon-2001]

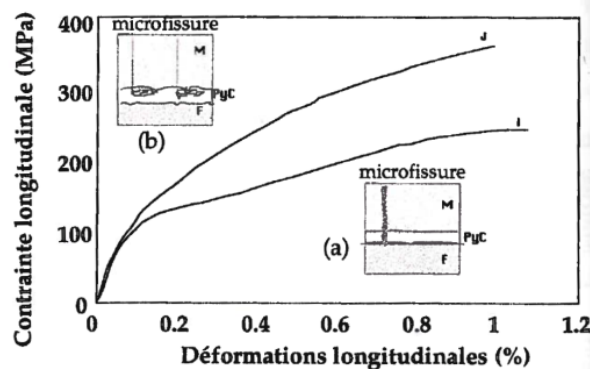


Figure I-25 : Représentation des deux localisations de déviation de fissures (a) à l'interface matrice/interphase et (b) au sein de l'interphase [Droillard-1994]

Le développement de plusieurs modèles théoriques d'endommagement mécanique [Mars 92 VAGZ 95] des composites à matrice céramique permettent d'observer l'influence des paramètres microstructuraux sur le comportement mécanique. Ainsi, l'augmentation de la contrainte de cisaillement interfacial ( $\tau$ ) entraîne une augmentation de contrainte entre la contrainte de début de fissuration matricielle ( $\sigma_{fm}$ ) et la contrainte de saturation de la fissuration matricielle ( $\sigma_s$ ) (figure I-26). Cela se caractérise par une réduction du plateau d'endommagement matriciel. Enfin, cela entraîne aussi une augmentation de la charge à rupture au détriment d'une déformation à la rupture plus faible [Vagagini-1995]. Cela est aussi visible sur les boucles d'hystérésis obtenues lors des cycles de déchargement-rechargement, qui présentent une diminution de leur largeur (figure I-26) quand la saturation de la fissuration matricielle n'est pas encore atteinte.

Ces modèles permettent donc d'obtenir des informations importantes pour l'élaboration des matériaux, surtout en ce qui concerne l'interface et l'ensemble de ces propriétés mécaniques. Cependant, ces modèles ne prennent pas en compte l'environnement du matériau (température et atmosphère), or cela peut venir fortement modifier son comportement mécanique [Reynaud-1996 Frety-1990]. De plus, l'élaboration de matériau de plus en plus complexe en termes de tissage/tressage permet difficilement de faire coïncider un modèle développé pour un composite 1D avec le comportement macroscopique observé sur un composite 2D tissé interlié, par exemple.

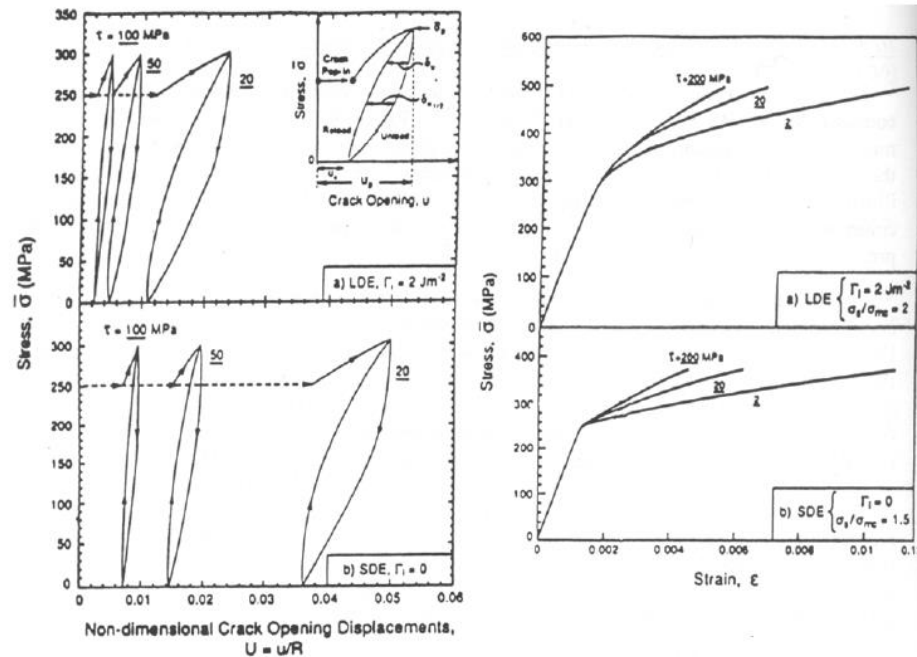


Figure I-26 : Influence de la contrainte de cisaillement interfacial sur le comportement en traction d'un composite 1D (fissuration matricielle non saturée) (LDE : Large Debonding Energy ; SDE : Small Debonding Energy) [Vagagini-1995]

## II.B) Comportement mécanique à haute température

Dès lors que le matériau est soumis à des températures nettement plus élevées que l'ambiante (i.e. au minimum 400°C), prendre en considération uniquement l'aspect endommagement mécanique et dégradation de l'interphase fibre/matrice n'est plus suffisant. Il est important de prendre en compte l'évolution physico-chimique de l'ensemble des constituants du composite. Cependant, les phénomènes thermomécaniques et physico-chimiques évoluent différemment selon la température considérée. Dans ce travail de thèse, les températures d'études sont inférieures à 900°C, donc seuls les phénomènes présents pour des températures inférieures à 900°C seront considérés.

### II.B.1) En température sous atmosphère neutre

Lorsque les composites à matrice céramique de type 2D SiC/SiC sont soumis à des essais de traction en température sous atmosphère neutre, l'effet de celle-ci semble négligeable (jusqu'à 1200°C). En effet, les seuls phénomènes observés sont des phénomènes de déformation viscoplastique des fibres Nicalon débutant lorsque le matériau s'endommage. Or, pour des températures inférieures à 1150°C sous atmosphère neutre, la vitesse de déformation sous fluage reste négligeable et quasi- nulle (figure I-27).

Ainsi sous atmosphère neutre, les notions de fluage et d'influence de la température seront considérées comme négligeables, au vu des conditions d'études.

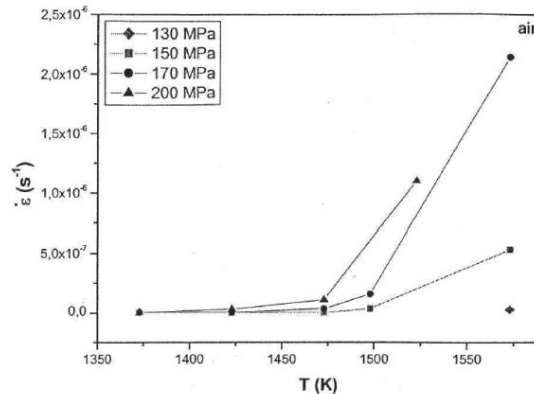


Figure I-27 : Vitesse de déformation en fonction de la température, pour différentes contraintes et sous air [Farizy-2002]

Lors d'essais de fatigue cyclique réalisés sous argon à haute température sur des composites SiC/[Si-B-C], Carrère [Carrère-1996] a mis en évidence une chute plus importante des modules liée à un réseau de fissuration plus important en fatigue que lors d'un essai de fluage (à iso-contrainte maximale).

### II.B.2) Fatigue statique et fatigue cyclique

A la différence d'un essai de traction monotone, la fatigue cyclique soumet le matériau à une variation régulièrement répétée de la contrainte à plus ou moins grande vitesse (selon la fréquence appliquée). Les paramètres importants durant un essai sont le rapport des contraintes extrêmes  $R = \frac{\sigma_{min}}{\sigma_{max}}$  (avec  $\sigma_{min}$  et  $\sigma_{max}$  les contraintes maximale et minimale appliquées, si  $R=0$ , l'essai effectue donc un retour à charge nulle et si  $R$  est négatif il y a alors passage en compression) et la fréquence  $f$  de sollicitation.

Que cela soit en fatigue statique (correspondant à  $R=1$ ) ou cyclique, la ruine du matériau ne va plus être provoquée par une augmentation continue de la contrainte mais par l'évolution de certains paramètres microstructuraux au cours du temps. La contrainte de cisaillement interfacial ( $\tau$ ) est l'un des plus importants de ces paramètres.

Dans le cas de la fatigue cyclique appliquée à un SiC/SiC, Reynaud [Reynaud-1996] a observé que pour une contrainte maximale de fatigue ne dépassant pas la contrainte de première fissuration matricielle (i.e. limite élastique du matériau  $\sigma^e$ ), aucune évolution n'intervenait. Le matériau conserve un comportement pseudo-linéaire et reste dans le domaine élastique, comme le confirme la faible évolution des boucles d'hystérésis qui restent fermées et qui se superposent au cours du temps.

Par contre si la contrainte appliquée se situe entre 35% et 85% de la contrainte à rupture, le comportement du matériau évolue en fonction du nombre de cycles appliqués. Le développement et la propagation de la fissuration au sein du matériau entraînent une diminution du module, alors que l'aire des boucles augmente tout comme la déformation résiduelle. Ce comportement est d'autant plus accentué que la contrainte maximale est élevée, mais la rupture n'intervient pas en dessous de  $10^5$  ou  $10^6$  cycles.

Si la contrainte imposée dépasse le seuil de fatigue (évalué à environ 85% de la contrainte à rupture dans cette étude), l'évolution du comportement est plus rapide avec une progression plus importante de la fissuration, un abaissement du module élastique et une forte augmentation de la déformation permanente, (figure I-28). De plus, la diminution de la contrainte interfaciale (par usure des interfaces) et l'augmentation des longueurs déliées engendrent un élargissement des boucles d'hystérésis.

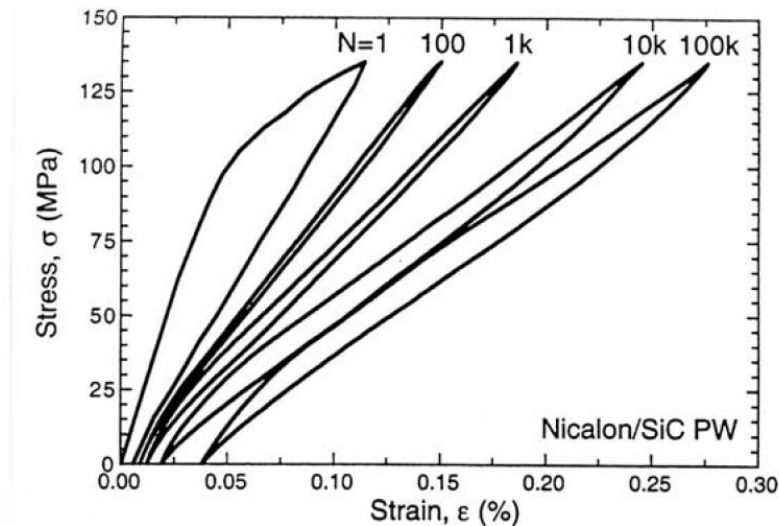


Figure I-28 : Evolution des paramètres d'endommagement au cours d'un essai de fatigue cyclique [Reynaud-1996]

Les mécanismes d'endommagement se produisant au cours de la fatigue du composite diffèrent selon leur localisation initiale : dans la matrice, la fibre ou au niveau de l'interphase [Olivier-1998]. Cependant, l'effet de la fatigue au sein de la matrice des CMC est relativement modéré vis-à-vis des autres constituants (fibres et phénomène aux interfaces), du fait de sa faible ténacité [Evans-1995]. Plusieurs mécanismes d'endommagement sont à distinguer, comme décrits ci-après.

- La propagation sous-critique (PSC)

Les céramiques sont des matériaux fragiles, qui rompent brutalement lorsque le facteur d'intensité de contrainte en fond de fissure  $K_I$  devient égal à la ténacité  $K_{Ic}$ . Or le facteur  $K_I$  est directement lié à la taille des défauts au sein de la céramique :

$$K_I = Y\sigma\sqrt{2\pi a_c} \quad (\text{Equation 10})$$

Avec :

$\sigma$  : la contrainte appliquée

$Y$  : constante suivant la forme du défaut

$a_c$  : rayon « critique » du défaut

La résistance mécanique de la céramique va diminuer donc avec l'augmentation du nombre de défauts et la croissance lente de ces défauts sous l'influence d'un champ de contraintes en tension.

Cependant, dès les années 1960, un nombre important d'études ont montré que certains verres étaient également extrêmement sensibles à un phénomène de propagation lente de fissures

(propagation dites sous critique, SCG : « Slow Crack Growth ») qui apparaît pour des facteurs d'intensité inférieurs à la ténacité [Charles-1962, Wiederhorn-1967]. Ce phénomène est amorcé et favorisé par l'environnement externe de la céramique, puisque les travaux effectués sur différents verres et céramiques monolithiques ont mis en évidence la présence de réaction d'hydrolyse des liaisons Si-O-Si en fond de fissure dès la température ambiante [Wiederhorn-1967]. Cette rupture des liaisons interatomiques en fond de fissure est en fait un phénomène de corrosion sous contrainte, qui accélère la propagation des fissures. La PSC est thermiquement activée et devient ainsi plus importante à haute température.

#### Dans la matrice :

De nombreuses études ont été effectuées sur le SiC- $\alpha$  [e.g. Lewinsohn-1998]. Celles-ci montrent que le SiC n'est pas sensible à la propagation sous critique à basse température du fait qu'il ne contient pas de phase intergranulaire. Cependant, dès 1000°C la rupture transgranulaire par PSC devient importante. Par contre, aucune étude n'a été faite sur le SiC élaboré par CVI (phase  $\beta$ ).

#### Dans les fibres de SiC :

Les premiers travaux concernant la fissuration sous critique des fibres de carbure de silicium ont été effectués pour des températures supérieures à 800°C [Yun-1996]. Yun et al. ont ainsi mis en évidence le fait, qu'à haute température sous atmosphère oxydante, le fluage des fibres est le mécanisme contrôlant la rupture.

Pour des plus basses températures, des mécanismes d'oxydation ont été plutôt évoqués [Bertrand-1998, Forio-2004]. La fissuration sous-critique a été, dans ce cas, attribuée à la croissance lente de défauts, activée par oxydation du carbone libre présent aux joints de grains du SiC des fibres, en fond de fissure [Bertrand-1998]. Forio et al. ont pu confirmer l'existence de ce mécanisme en observant au microscope électronique à balayage la présence de fronts successifs d'avancée de la fissure [Forio-2004, Gauthier-2009]. Cette croissance lente de fissure vient augmenter le facteur d'intensité de contrainte en fond de fissure  $K_I$  jusqu'à sa valeur critique  $K_{Ic}$ , entraînant ainsi une rupture brutale de la fibre [De Melo-Loseille-2010].

Les premiers essais de fatigue statique réalisés par S. Bertrand à 700°C l'ont été sur des fils de 500 fibres. Ses travaux ont porté sur trois types de fibres : Nicalon, Hi-Nicalon et Hi-Nicalon S (figure I-29). Les résultats obtenus ont permis de proposer une classification de la résistance des différentes fibres à la fissuration sous critique : Hi-Nicalon S > Hi-Nicalon > Nicalon. Ils ont ensuite permis de voir que chaque fibre est sujette à la fissuration sous critique et à la rupture différée [Bertrand-1998].

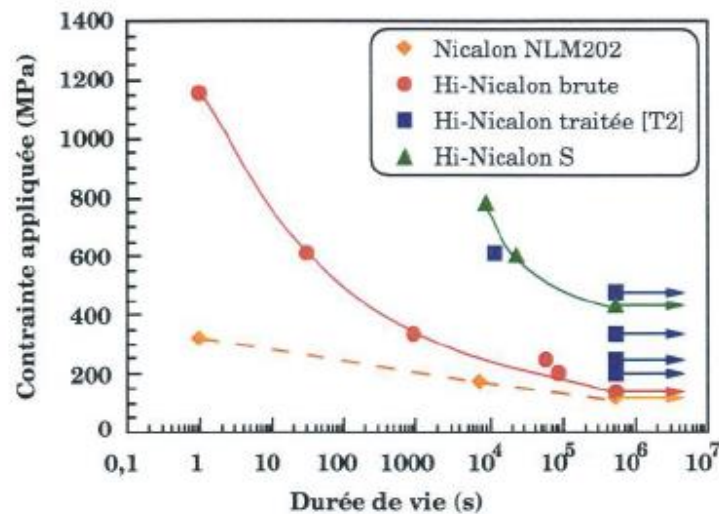


Figure I-29 : Durée de vie de différents fils en SiC obtenue après des essais en fatigue statique à 700°C sous air [Bertrand-1998]

#### Dans un CMC

Deux cartes regroupant les différents phénomènes de propagation sous critique au sein d'un composite SiC/SiC avec une interphase pyrocarbone ont été réalisées en 2000 [Jones-2000], (figure I-30) et en 2005 [Jones-2005], (figure I-31), à la suite d'un ensemble de travaux. Ces cartes permettent de visualiser, en fonction de la température et de la pression partielle en dioxygène, quel phénomène est prépondérant dans la propagation sous critique des microfissures et la ruine concomitante du matériau.

La propagation sous critique des fissures est ainsi dirigée par deux grands phénomènes :

- \* La rupture des fibres pontantes, via leur fragilisation par l'oxydation [Evans-1996]. La formation d'une couche d'oxyde à la surface de ces fibres conduit à une diminution de leur résistance mécanique.

- \* L'ouverture des fissures, via une évolution des transferts de charge. Cela peut être induit par la récession de l'interphase par oxydation, conduisant alors à une modification du transfert de charge entre la matrice et la fibre ou encore par fluage des fibres pontantes lorsque la température est suffisamment élevée pour permettre le fluage des fibres SiC.

Dans ces travaux, le domaine étudié a été limité à une température de 800°C et une pression partielle d'O<sub>2</sub> de 10 kPa. Ainsi, les seuls phénomènes pouvant conduire à une propagation sous critiques des fissures sont la fragilisation des fibres par oxydation (OE) et la récession de l'interphase en pyrocarbone, conduisant à une modification de la cinétique de transfert de charge (IR). L'ensemble de ces phénomènes est très dépendant de la quantité d'oxygène arrivant en fond de fissure. Ainsi la capacité d'auto-cicatrisation du matériau de l'étude est très importante dans le but de réduire cette quantité d'oxygène et de retarder le plus possible ces phénomènes de ruptures différées.

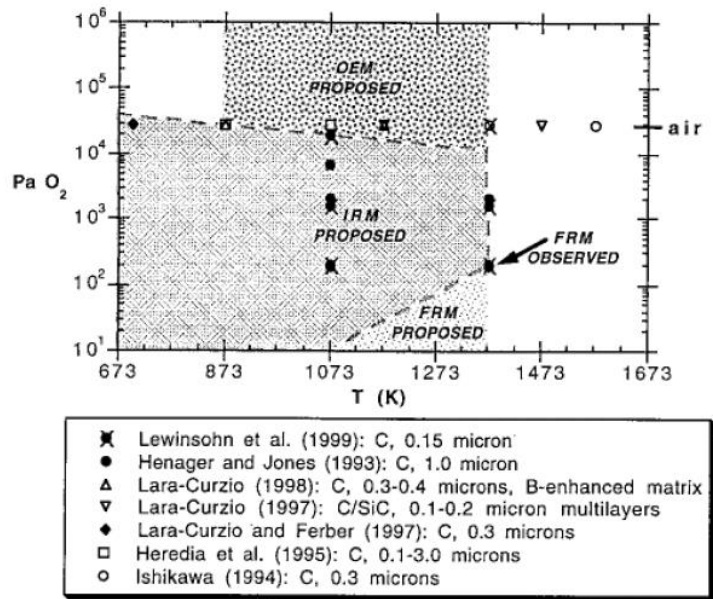


Figure I-30 : Mécanisme de propagation sous critique de fissure au sein d'un SiC/C/SiC en fonction de la température et de la pression partielle en  $O_2$  (OEM : Oxidation embrittlement mechanism, IRM : Interphase removal mechanism, FRM : Fiber relaxation mechanism) [Jones-2000]

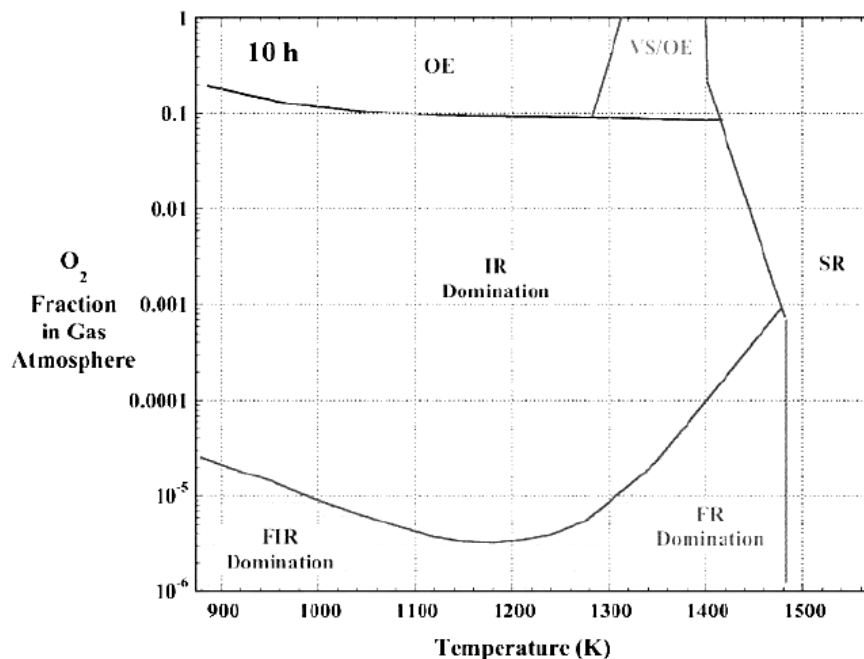


Figure I-31 : Mécanisme de propagation sous critique de fissure au sein d'un SiC/C/SiC en fonction de la température et de la pression partielle en  $O_2$  (FR : Fiber relaxation by thermal, FIR : Fiber relaxation by irradiation, SR : Fiber stress-rupture, IR : Interface removal by oxidation, OE : Oxidation embrittlement, VS : Viscous sliding) [Jones-2005]

- Dégradation des fibres

La fibre de SiC utilisée au sein des CMC est un matériau fragile (fait majoritairement de céramique) qui peut être soumise à un mécanisme d'endommagement par usure ou bien par abrasion qui peut entraîner une diminution de ses propriétés mécaniques [Olivier-1998]. De plus, la présence de microfissures dans la matrice peut conduire à un phénomène d'oxydation de la fibre,

pouvant introduire des défauts de tailles critiques en surface et accélérer l'amorçage de ces fissures [Penas-2002].

- Dégradation de l'interface fibre/matrice

Certains auteurs ont montré que, pour des essais de fatigue cyclique, le mécanisme prépondérant n'est pas la diminution des propriétés mécaniques par abrasion de la fibre, mais la dégradation de l'interface fibre-matrice [Evans-1995, Rouby-1993]. Les glissements répétés le long des zones de déchaussements entre la fibre et la matrice entraînent la formation de débris et l'érousement des aspérités. Le résultat de ce mécanisme est la diminution de la contrainte de glissement interfacial ( $\tau$ ) favorisant la poursuite du mécanisme de décohésion [Holmes-1992]. Cette diminution de  $\tau$ , entraînant un élargissement des longueurs de transfert de charge, peut engendrer une surcharge locale de certaines fibres, comme cela a été vu précédemment.

- Effet de la fréquence

Des essais de fatigue réalisés sur des composite SiC/CAS ont montré la faible influence de la fréquence dès lors que celle-ci est inférieure à 10Hz [Thomas-1993]. Cependant, pour des fréquences beaucoup plus importantes (de l'ordre de plusieurs centaines de Hz) l'augmentation de la température à la surface des éprouvettes n'est plus négligeable et entraîne une diminution de la durée de vie en fatigue [Holmes-1990, Holmes-1994]. Cela s'explique par une diminution de la contrainte de cisaillement mais aussi par une activation plus rapide des phénomènes physico-chimiques tels que l'oxydation de l'interphase en PyC par exemple, menant à l'augmentation des longueurs de décohésion, équivalent à une augmentation des longueurs de fibres chargées.

Un essai de traction peut être mené à bien afin de mesurer les propriétés résiduelles du matériau après fatigue (n'ayant pas conduit à la rupture de l'éprouvette). La contrainte de rupture, dite contrainte résiduelle après fatigue, peut être supérieure à la contrainte à rupture d'une éprouvette non sollicitée au préalable. En effet, la diminution de la contrainte de cisaillement entraîne une diminution des concentrations de contrainte et donc du transfert de charge de la matrice sur les fibres. Ainsi, le composite semble avoir une tolérance à la création de défauts plus importante [Shuler-1993, Mizuno-1996]. Cependant, ce comportement est actuellement très peu compris et modélisé.

### **Evolution du comportement mécanique durant la fatigue cyclique**

Si la contrainte de fatigue est suffisamment élevée, la réalisation de fatigue cyclique va venir modifier le matériau et entraîner des évolutions au sein de son comportement mécanique. Ainsi, la réponse mécanique du CMC résulte de la contribution de la matrice et des fibres pontantes (contribution élastique) et des phénomènes de glissement, décohésions interfaciales ainsi que l'ouverture des fissures (contribution anélastique). Ce sont les contributions anélastiques qui favorisent l'apparition de boucles d'hystérésis.

Les résultats expérimentaux obtenus par Reynaud lors de cyclage effectué à une contrainte supérieure à la contrainte de fissuration de la matrice mettent en évidence une diminution de l'ensemble des modules tangent à la boucle d'hystérésis (particulièrement celui en début de déchargement  $E^{\text{élast}}$  et en début de chargement  $E^0$ ). L'aire de la boucle évolue différemment selon l'état d'endommagement du matériau, celle-ci augmente si la fissuration matricielle est non saturée



et diminue dans le cas inverse [Olivier-1998]. Enfin, il y a une hausse de la déformation résiduelle avec le nombre de cycle de fatigue réalisé (figure I-32). Lors de la mise sous charge du matériau, la fissuration se propage sur toute la section du matériau et ne va plus évoluer si la contrainte de fatigue ne dépasse pas la contrainte de la première mise sous charge. Les évolutions du comportement mécanique découlent donc de l'élargissement du profil de contrainte dans les fibres pontantes résultant de la diminution de la contrainte de cisaillement durant la fatigue. Cette diminution est consécutive à l'érosion des aspérités via les frottements successifs au niveau de la gaine matricielle.

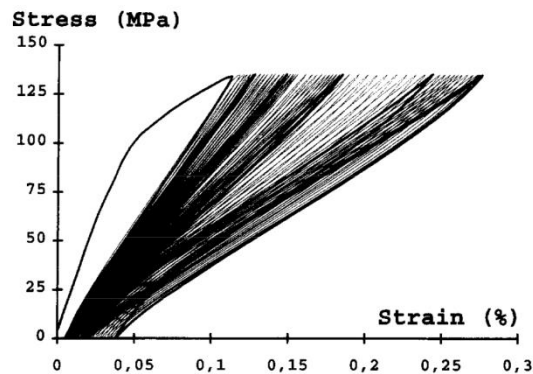


Figure I-32 : Evolution des propriétés mécaniques en fonction du nombre de cycles pour un composite 2D SiC/SiC [Reynaud-1996]

Reynaud dans ses travaux propose une évolution de l'hystérésis mécanique ( $\Delta W/We$ ) en fonction de la contrainte de cisaillement interfacial selon les équations suivantes [Reynaud-1996] :

$$\text{Si } \frac{\tau}{\tau^*} > 0.5 \text{ (glissement fibre/matrice localisé)} \quad \frac{\Delta W}{We}(\tau) = \frac{\alpha}{3\left(\frac{\alpha}{2} + \frac{2\tau}{\tau^*}\right)} \quad (\text{Equation 11})$$

$$\text{Si } \frac{\tau}{\tau^*} < 0.5 \text{ (glissement fibre/matrice généralisé)} \quad \frac{\Delta W}{We}(\tau) = \alpha \left(\frac{2\tau}{\tau^*}\right) \left(\frac{1 - \frac{4\tau}{3\tau^*}}{1 + \alpha \left(1 - \frac{\tau}{\tau^*}\right)}\right) \quad (\text{Equation 12})$$

Avec  $\alpha = E_m V_m / E_f V_f$  et  $We = 0.5 * (\sigma_{\max} - \sigma_{\min}) * (\epsilon_{\max} - \epsilon_{\min})$

Ainsi, si  $\tau$  est nulle ou infinie, l'hystérésis mécanique rapportée à l'énergie élastique devient nulle. De plus, elle passe par un maximum si  $\tau = \tau^*$  (figure I-33). Cette évolution est aussi dépendante de l'état d'endommagement initial du matériau :

- Si le glissement des fibres est localisé près des fissures matricielles (les profils de transfert de charge de deux fissures voisines ne se rencontrent pas) alors l'hystérésis va augmenter à mesure que  $\tau$  diminue (c'est-à-dire au fur et à mesure de la fatigue cyclique)
- Si le glissement est généralisé (le glissement se fait tout le long des fibres, l'interface fibre/matrice est entièrement décollée), l'hystérésis augmente puis diminue à mesure que  $\tau$  diminue.

Reynaud a aussi montré que l'évolution de l'hystérésis mécanique d'un composite 2D SiC/SiC pouvait être modifiée si celui-ci avait subi un vieillissement thermique sous vide avant l'essai de fatigue. Ce traitement entraîne une diminution de la contrainte de cisaillement interfaciale initiale ( $\tau^0$ ) due à une

oxydation partielle de l'interphase via l'oxygène libre des fibres. Cela a pour résultat d'entraîner un décalage vers la gauche de la première hystérésis en début d'essai (figure I-34 et I-35). Par la suite, la fatigue conduit à une diminution supplémentaire de  $\tau$  ce qui permet d'atteindre et dépasser le maximum de la courbe ( $\Delta W/We, 2\tau/\tau^*$ ), ce qui se visualise par une diminution de l'hystérésis mécanique en fin d'essai. Sur un autre type de composite, Hi-Nicalon/[Si-B-C], les travaux ont montré que lors d'un essai à haut température, l'oxydation de l'interphase couplée aux contraintes radiales thermiques en tension présentes à l'interface fibre/matrice mène à une forte diminution de  $\tau^0$ . Au cours de la fatigue, l'hystérésis mécanique va diminuer avec la diminution de  $\tau$ , car le point initial sur la courbe ( $\Delta W/We, 2\tau/\tau^*$ ) se situe déjà à gauche du maximum (figure I-35).

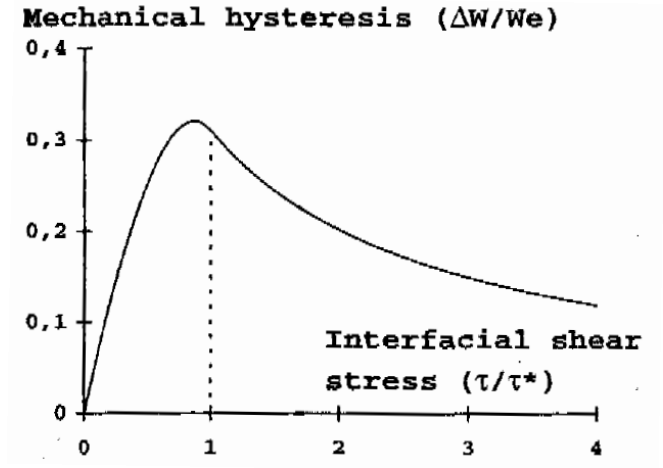


Figure I-33 : Evolution théorique de l'hystérésis mécanique en fonction de la contrainte de cisaillement interfaciale [Reynaud-1992]

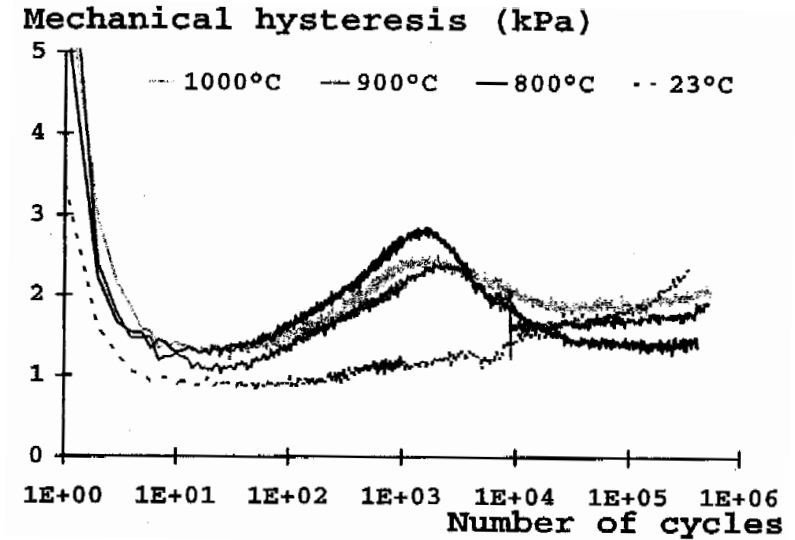


Figure I-34 : Evolution de l'hystérésis mécanique durant un essai de fatigue cyclique de composite 2D SiC/SiC ayant subi un maintien sous vide durant 50h à différentes températures [Reynaud-1998]

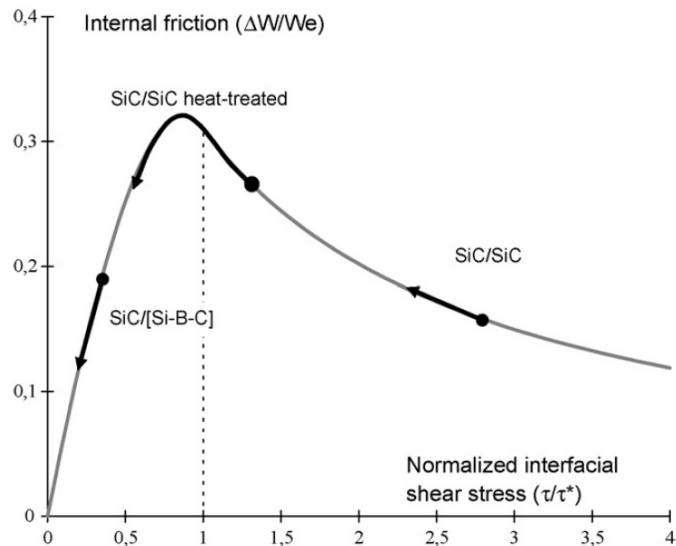


Figure I-35 : Description théorique de l'évolution de la friction interne observée expérimentalement sur différents composites [Reynaud-2009]

### ***II.B.3) En température sous atmosphère oxydante***

L'influence de l'environnement sur les composites SiC/SiC a été mis en évidence lors de vieillissement et d'essais mécaniques sous air [Filipuzzi-1991, Frety-1992]. Une diminution des propriétés mécaniques a pu être constatée suite à l'oxydation du pyrocarbone au niveau de l'interface. Le pyrocarbone, par oxydation, est remplacé par de la silice, ce qui a pour conséquence de venir créer une liaison forte entre la fibre et la matrice. Cutard, dans ses travaux, a montré que la consommation initiale du pyrocarbone entraîne la chute des propriétés mécaniques mais que la formation de silice entre la fibre et la matrice vient permettre un accroissement de la rigidité du matériau (figure I-36) [Cutard-1993]. Cette augmentation de rigidité, ou le ralentissement de la chute des modules au cours d'un essai de fatigue sous atmosphère oxydante et à haute température a aussi été mis en évidence par Penas dans ses travaux de thèse [Penas-2002]. Elle associe ce phénomène à la formation d'un produit fragile entre la fibre et la matrice pouvant empêcher le glissement interfacial et rigidifier le matériau. Avec l'augmentation de la température, l'oxyde cicatrisant vient s'enrichir en silice, or comme il a été vu précédemment, une augmentation du taux de silice entraîne une augmentation de la viscosité de l'oxyde, ceci pouvant expliquer la rigidification du matériau à haute température.

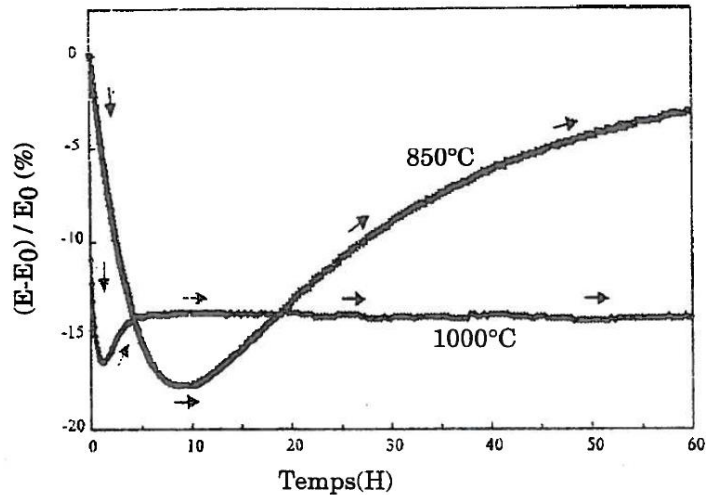


Figure I-36 : Evolution de la rigidité d'un SiC/SiC à chaud sous atmosphère oxydante [Cutard-1993]

Lors de ses travaux de thèse, Sophie Pasquier [Pasquier-1997] a réalisé des essais de traction monotone à haute température (de 450°C à 1200°C) sur des composites SiC/SiC (avec fibre Nicalon) et interphase multi-séquencée PyC/SiC. Les courbes des essais réalisés à 450°C et 1200°C se superposent à celles effectuées à température ambiante. Les essais réalisés entre 450°C et 700°C présentent en outre des ruptures identiques. Cependant, pour des températures supérieures à 800°C, la rupture intervient de plus en plus rapidement une fois que la zone non linéaire du comportement mécanique est atteinte à mesure que la température est augmentée. Ces ruptures n'ayant pas été observées lors des essais réalisés sous argon, ce phénomène est dépendant de l'environnement et avant tout de l'oxydation. Les travaux de Pluinage et al [Pluinage-1993], effectués sur composite SiC/SiC (2D et 3D tressé) avec une interphase PyC, ont montré que la déformation à la rupture pouvait être divisée par deux lors d'essai sous air à 900°C et 1300°C par rapport à la température ambiante alors qu'elle augmente sous argon.

L'effet de l'environnement et donc de l'oxydation dépend principalement de deux paramètres (i) la température et (ii) la durée d'exposition. Pour des températures comprises entre 450°C et 700°C, la propagation de l'oxydation est trop lente par rapport à un essai qui ne dure qu'au maximum quelques minutes pour avoir une influence sur le comportement macroscopique. Ceci a été confirmé par la réalisation d'essai 700°C avec une vitesse de déformation moins importante pour laquelle, la rupture du matériau est alors intervenue plus rapidement [Pasquier-1997]. Le couplage entre temps et température est donc primordial. La vitesse de sollicitation va fixer la durée d'exposition de l'interphase en pyrocarbone à l'air.

Il apparaît donc que les essais de traction, monotones ou cyclés, ne sont pas les essais les plus adaptés pour correctement dissocier l'endommagement mécanique des mécanismes d'oxydation. Des essais de fatigue statique/fluage semblent plus appropriés, car (i) la contrainte est fixée et constante au cours de l'essai et (ii) les durées mises en œuvre sont nettement plus compatibles avec l'établissement des phénomènes d'oxydation, d'autant que ces essais sont plus proches des conditions d'applications du matériau (avec de faibles contraintes).

Quelle que soit l'atmosphère d'essai utilisée, le fluage du composite est contrôlé par celui de la fibre [Wilshire-2000] qui demeure négligeable si la température reste inférieure à 1200°C et la

contrainte à 170 MPa [Simon-1984]. Dans ce travail, le fluage n'intervient donc pas comme un mécanisme engendrant un endommagement du matériau.

Cependant, certains auteurs [Farizy-2002, Moevus-2007, De Melo-Loseille-2010], ayant étudié le phénomène de fluage ou encore d'oxydation sous contrainte en température des CMC autocicatrisant, ont mis en avant trois domaines concernant l'effet de la température et donc de l'oxydation sur le comportement mécanique.

**i.  $T < 600^{\circ}\text{C}$  :**

L'oxydation et la volatilisation de l'interphase en pyrocarbone sont observées dès  $400^{\circ}\text{C}$ . La consommation de l'interphase va entraîner une modification du comportement mécanique via un report de charge de la matrice sur les fibres. De plus, l'interphase ne peut plus jouer son rôle de fusible mécanique et de déviateur de fissures. Les gaz oxydants vont pouvoir atteindre les fibres et accélérer leur oxydation. L'analyse des faciès de rupture met en évidence la présence de faciès miroir typique d'une propagation lente de fissure avec des arcs de propagation visibles, qui est favorisée sous oxygène et amplifiée sous vapeur d'eau. Comme mentionné dans les paragraphes précédents, la cicatrisation du matériau n'est pas possible dans ce domaine de température. Bien que la présence de verre ait été observée dès  $500^{\circ}\text{C}$ , la quantité reste trop faible pour venir combler les fissures, surtout en présence de vapeur d'eau provoquant un phénomène de volatilisation du  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

**ii.  $600^{\circ}\text{C} < T < 900^{\circ}\text{C}$  :**

En absence d'humidité, la cicatrisation du matériau est suffisante pour protéger les fibres. Les phases borées de la matrice multi-séquencée consomment l'oxygène, impliquant une diminution de l'oxydation de l'interphase et des fibres. A l'inverse, en présence d' $\text{H}_2\text{O}$ , la cicatrisation est fortement diminuée voire empêchée à cause de la volatilisation de l'oxyde formé. Au final, la durée de vie du matériau en atmosphère humide diminue par rapport à celle en atmosphère sèche mais reste plus importante que celle observée pour des températures plus faibles, à contrainte fixée.

**iii.  $900^{\circ}\text{C} < T$  :**

La cicatrisation est ralentie par la volatilisation de l'oxyde de bore. De plus, les effets de synergie entre l'oxyde cicatrisant et la fibre peuvent conduire à une dégradation partielle de celle-ci en venant dissoudre la silice à sa surface. Cependant, cette couche de silice protectrice permet de ralentir la propagation sous critique de fissure.

Dans les conditions de température utilisée pour cette étude, l'effet de la fatigue cyclique sur le comportement mécanique du matériau est très lié au comportement de l'oxyde (solide ou liquide) au sein de microfissures. En effet, Carrère [Carrère-1996] lors d'essais sur SiC/SiBC a montré que le cyclage mécanique vient jouer sur (i) l'uniformisation des épaisseurs d'oxyde liquide dans la fissure et (ii) sur une éventuelle éjection de l'oxyde liquide hors de la fissure ou en fond de fissure, ce dernier point étant fortement lié à la viscosité du verre. L'ouverture-refermeture des fissures va entraîner une production d'oxyde plus importante, semblant conduire à une rigidification du matériau plus importante que par rapport à des essais de fluages (dans les mêmes conditions). Les différences en termes de durée de vie entre les essais sous argon et sous air montrent que les phénomènes d'oxydation sont à prendre en compte dans la rupture finale du matériau et cela est d'autant plus

important que la fréquence est élevée. En effet, plus le cyclage est important, plus les phases matricielles contenant du bore s'oxydent rapidement avec comme conséquence la perméabilité à l'oxygène de la fissure.

La réalisation d'essais thermomécaniques fait intervenir un très grand nombre de paramètres tels que : la température, la contrainte appliquée, le type de sollicitation, l'environnement, la fréquence, la durée d'essai. Tout ceci, couplé au fait que le nombre d'essais réalisables est limité, rend le découplage des effets et l'analyse des résultats très délicats. Il est essentiel de venir choisir les bons indicateurs de l'évolution du comportement du matériau et de chercher à les comparer selon les différentes conditions expérimentales retenues.

## Synthèse

L'objectif de ces travaux de thèse est de venir comprendre comment l'oxyde présent au sein du matériau peut venir influencer le comportement mécanique du composite lors de différentes sollicitations thermomécaniques en fonction de son état. Il apparait crucial de bien dissocier chaque protagoniste, c'est-à-dire (i) les sollicitations mécaniques et l'endommagement du matériau qui en résulte, (ii) la température, qui va favoriser l'oxydation du matériau et (iii) l'atmosphère ambiante qui contrôle l'oxydation du matériau. C'est donc un problème avec un fort couplage entre les différents paramètres. Il est nécessaire afin de comprendre au mieux l'influence de chacun de venir réaliser les essais les plus pertinents, permettant d'obtenir le plus d'informations possibles.

Pour cela, des essais de traction cyclée à l'ambiante et à haute température sous atmosphère neutre permettent de venir caractériser le comportement mécanique initial du matériau (sans effet de la température et en absence d'oxydation) puis d'observer l'effet intrinsèque de la température sur le comportement mécanique (en s'affranchissant de l'oxydation).

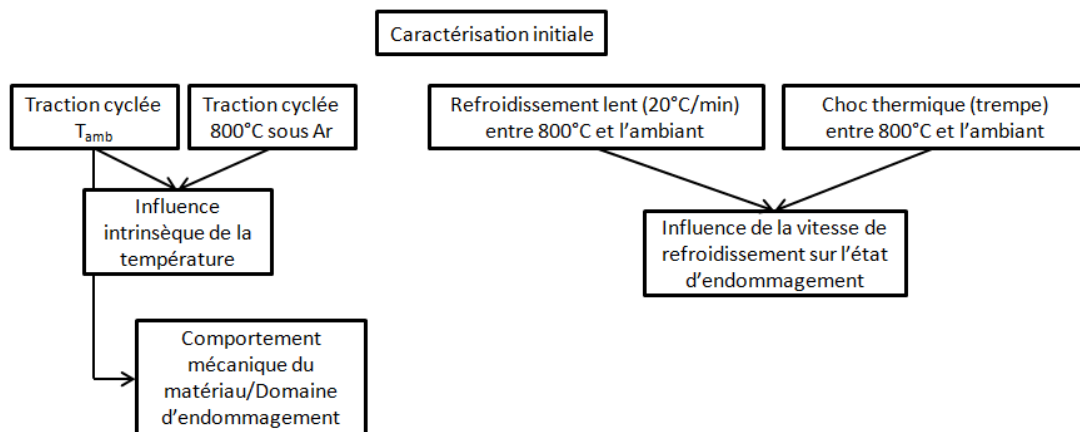


Figure I-37 : Schéma des essais permettant la caractérisation initiale du comportement du matériau

Par la suite, l'objectif de la série d'essais de vieillissement sous air avec cyclage thermomécanique est de venir favoriser la formation de verre autocatrisant au sein du matériau et d'alterner différentes conditions de cyclages à la fois mécaniques et thermiques afin de voir l'influence de l'un sur l'autre.

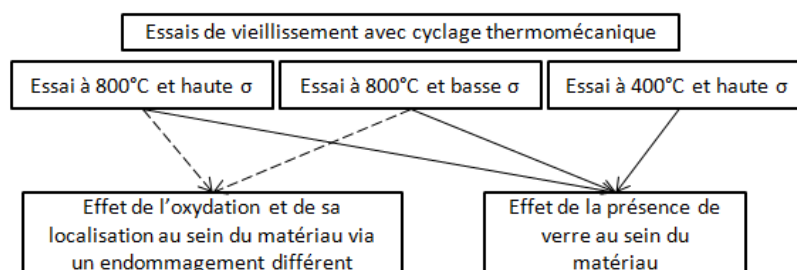


Figure I-38 : Schéma des essais de vieillissement avec cyclage thermomécanique, caractérisation de l'influence de l'oxyde sur le comportement du matériau

Les études sur la mouillabilité et la viscosité du verre montrent une forte modification aux alentours des 700-600°C. Afin de mettre en évidence l'effet de la viscosité du verre sur le comportement mécanique du matériau des essais avec des plateaux décroissants en température ont été réalisés. La comparaison entre les deux essais qui proposent deux durées de refroidissement bien différentes permet d'observer l'influence de la vitesse de refroidissement sur le comportement du matériau.

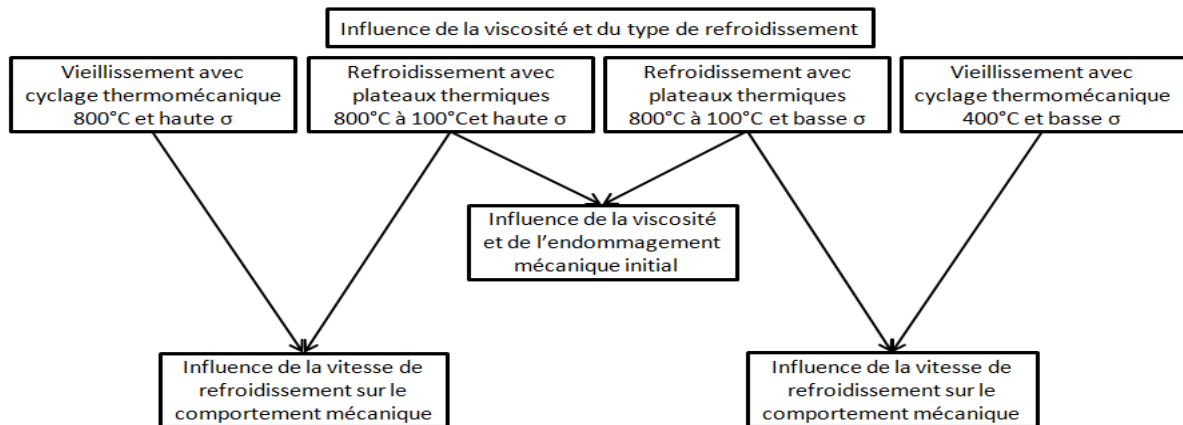


Figure I-39 : Essais réalisés pour déterminer l'influence de la viscosité de l'oxyde sur le comportement du matériau

Enfin, l'influence de la fatigue cyclique au cours d'une rampe thermique est investiguée à travers une série d'essais permettant de voir l'influence du couplage entre la fatigue et la présence d'oxyde qui va changer d'état en cours d'essai en fonction de la température.

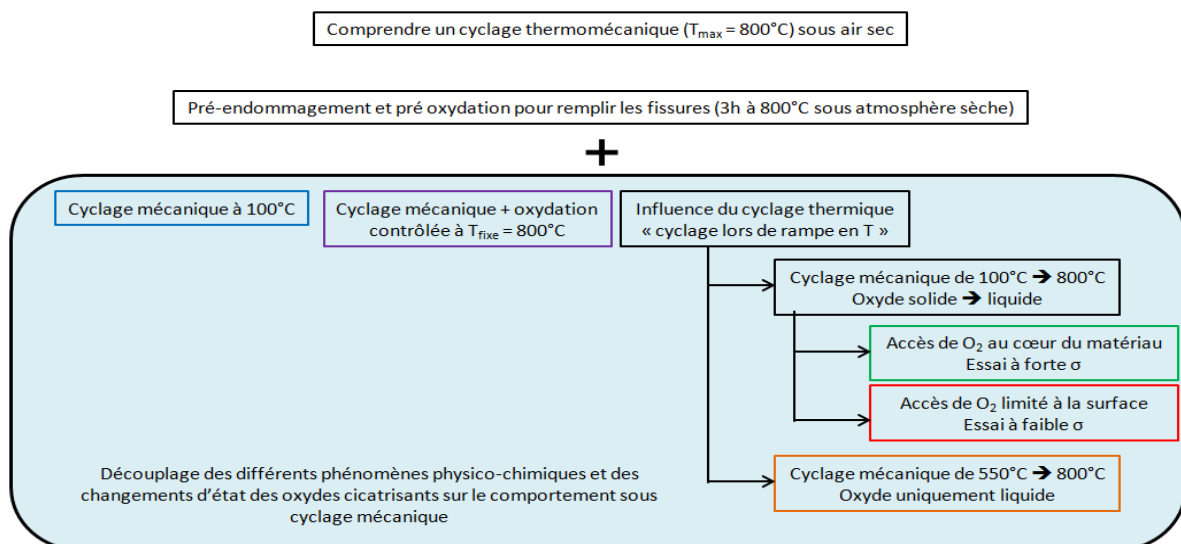


Figure I-40 : Ensemble des essais réalisés pour caractériser l'influence de la fatigue cyclique dans des conditions anisothermes sous atmosphère oxydante

Les différents moyens de caractérisation utilisés au cours de ces travaux sont présentés dans le chapitre suivant, ainsi que le matériau de l'étude.





# Chapitre II

Matériau et techniques expérimentales

## Table des matières

I.	Les techniques de caractérisation morphologiques et physico-chimiques.....	57
I.A)	Technique de polissage.....	57
I.B)	Microscopie optique (MO).....	58
I.C)	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	58
I.D)	La spectroscopie Raman.....	59
II.	Le matériau de l'étude : un tissu interlié (2.nD), le CERASEP® A40C.....	59
II.A)	Analyse morphologique.....	60
II.B)	Etude de la porosité.....	61
II.C)	Analyse microstructurale des différents éléments.....	62
II.C.1)	La fibre Nicalon NL 207.....	63
II.C.2)	La matrice de consolidation ex-résine.....	63
II.C.3)	La matrice multicouche ex-CVI.....	64
	Conclusion.....	67
III.	Moyen de caractérisation et techniques expérimentales.....	67
III.A)	Eprouvettes et moyens de caractérisation mécanique.....	67
III.A.1)	Machine de traction électromécanique à température ambiante.....	68
III.A.2)	Machine de traction hydraulique à haute température et en atmosphère ambiante.....	69
III.A.3)	Machine de traction électromécanique à haute température et en atmosphère contrôlée.....	69
III.A.4)	Platine de traction in-situ sous MEB.....	70
III.A.5)	Mini-machine de traction sous tomographe.....	71
III.A.6)	Résumé sur les moyens thermomécaniques.....	72
III.A.7)	Profil thermique du four inductif et du four à lampes.....	72
III.B)	Evolution des paramètres liés à l'endommagement.....	73
	Conclusion.....	77

## **I. Les techniques de caractérisation morphologiques et physico-chimiques**

A la suite des essais mécaniques, les éprouvettes sont découpées suivant différents plans par rapport aux directions des fibres (figure II-1), permettant ainsi la réalisation d'observation microscopique. Ces observations faites sur le faciès de rupture ou les différentes coupes (transversale et longitudinale par rapport à l'axe de traction) permettent de compléter les informations obtenues à partir des essais mécaniques sur l'état de fissuration et/ou de dégradation physico-chimique.

Le faciès de rupture (lorsqu'il est présent en zone utile de l'éprouvette, i.e. dans la partie sollicitée de façon homogène) permet d'accéder aux longueurs de déchaussement des fibres, et donc à la qualité de l'interphase fibre/matrice. De plus, l'analyse des faciès de rupture des différentes fibres (lisses ou miroirs) livre des informations sur son degré de fragilité au moment de la rupture (miroir plus ou moins étendu). Ces informations sont essentielles à la connaissance des mécanismes de rupture mis en jeu au sein du matériau.

L'analyse des coupes longitudinales et transversales polies (mécaniquement ou ioniquement) renseigne sur (i) l'état de fissuration et d'endommagement du matériau, (ii) la consommation préférentielle de certaine couche matricielle par l'oxygène, (iii) la présence de décohésions au sein des fils longitudinaux et (iv) la mise en évidence d'éventuelle trace d'oxyde au cœur du matériau.

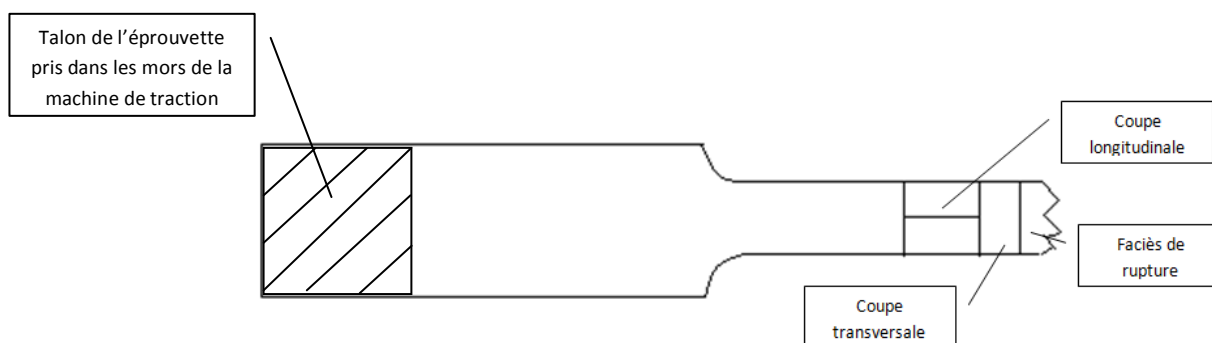


Figure II-1 : Schéma montrant la découpe d'une éprouvette après essai, lorsqu'il y a présence de rupture en zone utile

### **I.A) Technique de polissage**

Il est nécessaire de passer par une phase de polissage afin de pouvoir observer au microscope (optique ou électronique) les différentes coupes réalisées dans les éprouvettes. Trois types de polissage ont été effectués selon le type d'observation à réaliser, (i) un polissage à l'eau, (ii) un polissage anhydre et un polissage ionique. Le but du polissage est d'observer l'endommagement mécanique résultant de l'essai, il est donc primordial de ne pas venir créer de fissures supplémentaires lors des deux types de polissage mécanique (à l'eau et anhydre). D'un point de vue chimique, lors des essais réalisés à haute température sous atmosphère oxydante, du verre est créé en fond de fissures ou de macropores. Or, l'oxyde cicatrisant est très réactif vis-à-vis de l'humidité. Ainsi, un polissage anhydre est privilégié pour tenter au mieux de conserver le verre au sein du composite. Ce type de polissage est cependant plus compliqué à réaliser que le polissage classique à l'eau. Dans les trois cas, avant l'étape de polissage, les échantillons sont enrobés à froid dans une

résine Epoxy. Une couche de graisse est appliquée sur la face à observer afin d'éviter au maximum l'infiltration de la résine au sein des fissures du matériau (elle est ensuite enlevée à l'aide d'acétone). Le polissage ionique, quant à lui, conduit à l'obtention d'un état de surface quasi-parfait et permet de conserver l'oxyde présent au sein du matériau. Etant réalisé sous vide, les pollutions chimiques sont très peu présentes. Par contre, la surface d'observation est très petite par rapport aux deux autres techniques. Le tableau II-1 résume les différents polissages utilisés.

Type de polissage	Etat de surface	Utilisation	Défaut
Polissage à l'eau (Polisseuse à pistons TEGRA)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Grande surface polie</li> <li>• Peu de débris et d'artefacts de polissage</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Observation aux microscopes optique et électronique</li> <li>• Prise d'image microscopique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dissous l'oxyde éventuellement présent</li> <li>• Pollution chimique</li> </ul>
Polissage anhydre (Polisseuse à pistons TEGRA)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Grande surface polie</li> <li>• Beaucoup d'artefacts de polissage</li> <li>• Peu de pollution chimique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Analyse chimique</li> <li>• Mise en évidence du verre</li> <li>• Observation aux microscopes optique et électronique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mauvaise évacuation des débris lors du polissage (et donc présence d'artefacts)</li> </ul>
Polissage ionique (Ion Slicer Jeol (EM-09100IS))	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Très petite surface polie</li> <li>• Etat de surface parfait</li> <li>• Très peu de pollution chimique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Analyse chimique</li> <li>• Mise en évidence du verre</li> <li>• Observation microscopique très fine</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Faible zone d'observation</li> </ul>

Tableau II-1 : Caractéristique des différents types de polissage réalisés.

## I.B) Microscopie optique (MO)

La microscopie optique est l'une des techniques les plus utilisées pour l'observation des éprouvettes post-mortem. Le microscope optique NIKON ME600L couplé à une caméra d'acquisition permet la réalisation de telles observations microscopiques. Un autre type de microscope a été utilisé durant ces travaux de thèse : le Keyence qui est un microscope numérique. Il permet entre autre la réalisation de clichés en HDR (High dynamic range) et en 3D, via l'acquisition de plusieurs images successives dans le sens de la hauteur. L'usage d'un microscope numérique est très pratique pour la détermination des différents pas de fissuration.

## I.C) Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage permet d'obtenir des grossissements beaucoup plus importants qu'en MO (environ x 150 000). Grâce à sa profondeur de champ plus élevée, le microscope (FEI 400 FEG) permet d'observer avec précision l'endommagement. Ainsi, il est possible de mesurer la largeur des fissures au sein des différentes couches de la matrice, mais aussi des décohésions fibre/matrice. Le dispositif EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) couplé au microscope permet d'effectuer des analyses de la composition chimique des zones observées. Le principe repose sur une excitation locale de l'échantillon par un faisceau d'électrons provoquant des émissions dues à des interactions élastiques ou inélastiques. La précision des analyses sur un échantillon polis sont

de l'ordre de 2%at. L'analyse des électrons de faible énergie (électrons secondaires) offre des informations sur la topographie de l'échantillon alors que celle des électrons rétrodiffusés (de plus forte énergie) permet l'obtention d'images en contraste de composition chimique.

Enfin, le MEB dispose d'une enceinte de grand volume et d'une capacité à travailler non seulement sous vide mais également dans des conditions environnementales sous faible pression d'O<sub>2</sub> et en température. Cela permet, via une platine de traction chauffante, de réaliser des essais de traction à chaud sous MEB avec un suivi « in-situ » de l'endommagement.

## **I.D) La spectroscopie Raman**

L'envoi d'une lumière monochromatique sur l'échantillon et l'analyse de la lumière diffusée permettent de caractériser la composition moléculaire de la structure externe du matériau. Cette méthode est utilisée pour caractériser les différentes couches de la matrice multi-séquencée, à l'aide d'un microspectromètre Raman Labram HR800 (Jobin Yvon, Arpajon). La résolution est de l'ordre du micromètre et la longueur d'onde excitatrice est de 632,8 nm (laser He/Ne).

## **II. Le matériau de l'étude : un tissé interlié (2.nD), le CERASEP<sup>®</sup> A40C**

Le matériau de l'étude est un composite à matrice céramique SiC<sub>f</sub>/PyC/[Si-B-C]<sub>m</sub> réalisé par Safran-Herakles (Site du Haillan, 33185). Il est constitué de fibres en carbure de silicium (Nicalon NL207), d'une matrice de consolidation SiC ex-résine et d'une matrice multi-séquencée dite auto-cicatrisante. Cette dernière est le résultat d'une succession d'infiltrations chimiques en phase vapeur (CVI), conduisant à l'obtention de plusieurs couches de compositions différentes. Certaines sont à base de bore, ce qui favorise l'obtention d'un oxyde à basse température conduisant à la cicatrisation du matériau [Vandenbulcke-1996]. Il est possible de dénombrer trois phases distinctes au sein de cette matrice ex-CVI, toutes plus ou moins riche en bore et en silicium : [B-C], SiC, [Si-B-C].

Les fibres Nicalon NL207, fabriquées par la société Nippon Carbon Company (Japon), sont regroupées en fils contenant environ 500 fibres mesurant en moyenne 15,5 µm de diamètre (i.e. un peu plus élevé que ce que relevait Bunsell avec 14 µm [Bunsell-1999]). Ces fils sont tissés et chaque couche de toron est liée à ses voisines, conduisant ainsi à l'obtention de la préforme fibreuse. Cette préforme contient en moyenne 10 plis dans la largeur d'une éprouvette type pour des essais à haute température (qui fait 16 mm) et 11 plis dans la longueur (de 200 mm). Les différents points de liages permettent de limiter le délaminage entre les différents plants tissés. Les fils ont une section elliptique de taille moyenne 0,9 ± 0,04 mm x 0,2 ± 0,02 mm. La fraction volumique de fibre obtenue après l'étape de tressage est de V<sub>f</sub> ≈ 38%.

Une fois le tressage réalisé, l'ensemble est recouvert par une interphase de pyrocarbone (PyC). Cette interphase de PyC présente entre les fibres et la matrice, est composée de deux couches distinctes d'une épaisseur d'environ 100 nm.

Après le dépôt de l'interphase une matrice dite ex-résine, est infiltrée au sein de la préforme puis pyrolysée afin de la céramiser. Cette matrice est facilement caractérisable au sein du matériau par sa morphologie fragmentée sous forme de blocs rectangulaires. Cette première couche de comblement permet de venir remplir au mieux les espaces intrafils et de réduire les fortes porosités interfils à combler lors des phases de densification par CVI. La matrice multi-séquencée est

constituée de plusieurs couches réalisées par CVI permettant d'obtenir les différentes couches constituées de SiC, [B-C] et [Si-B-C]. Cette première séquence constitue la première couche de matrice (matrice I<sub>1</sub>). Lors de l'usinage des éprouvettes, une dernière densification permet de venir déposer un « seal coat » protégeant de l'environnement extérieur les bords usinés (matrice I<sub>2</sub>).

L'ensemble « matrice + seal-coat » se séquence donc ainsi : [B-C]/SiC/[Si-B-C]/SiC/[B-C]/SiC/[Si-B-C]/SiC (figure II-2).

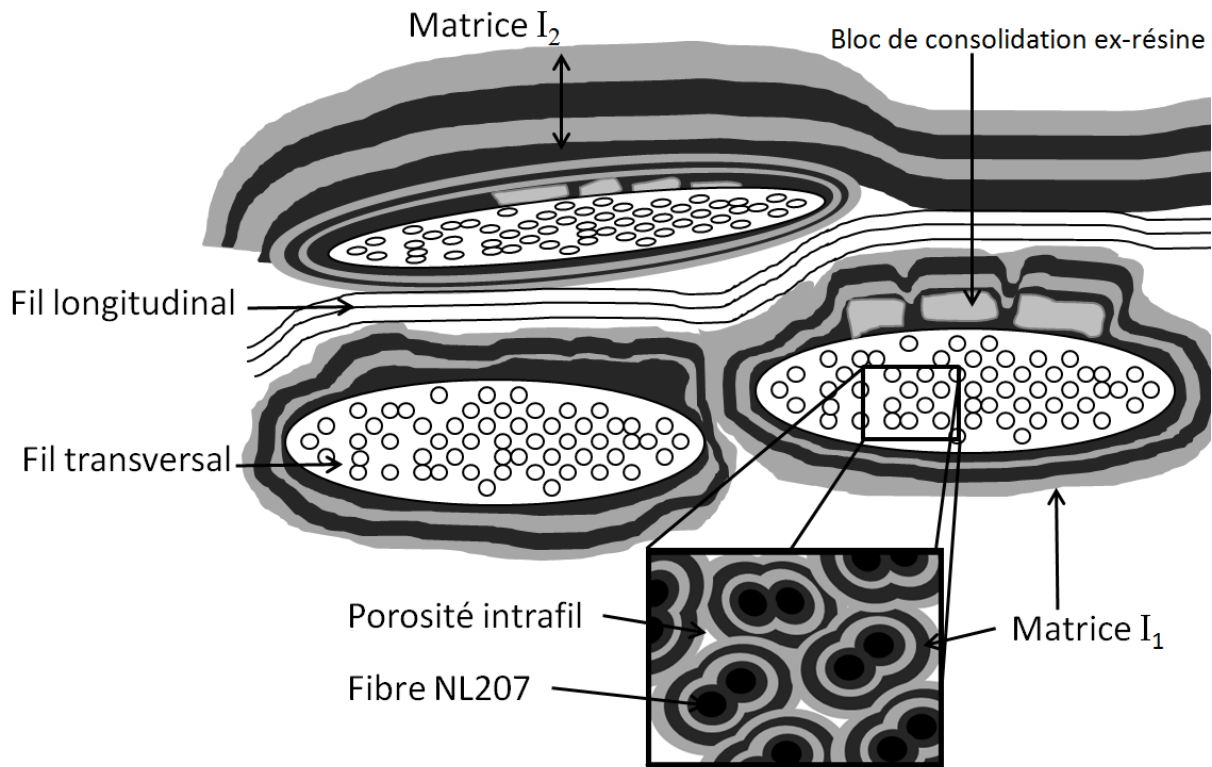


Figure II-2 : Schéma représentant le matériau Cerasep®A40C de l'étude

## II.A) Analyse morphologique

La caractérisation morphologique du composite ainsi élaboré a été effectuée par microscopie optique et par microscope électronique à balayage. Le composite est constitué de fils longitudinaux et de fils transverses, respectivement perpendiculaires et parallèles à l'axe d'observation ainsi que d'une matrice interfils, d'un seal-coat et de macroporosités. En plus de cette porosité interfil, majoritaire, présente entre les fils transversaux et les fils longitudinaux, la présence d'une porosité intrafil au sein des fils, est relevée (i.e. la microporosité). La figure II-3 permet d'observer ces deux types de porosité.

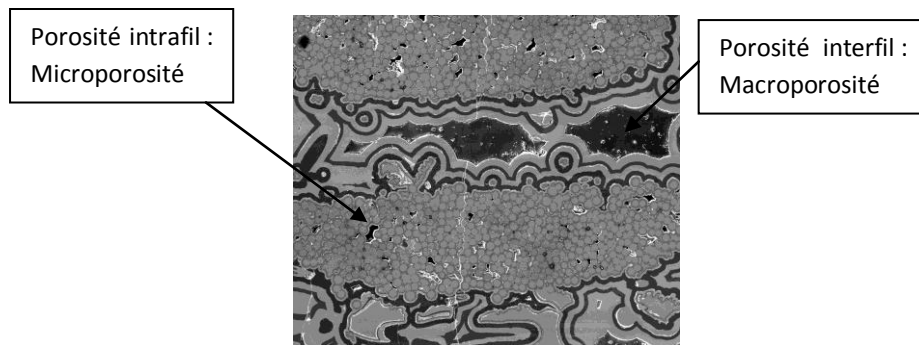


Figure II-3 : Cliché au microscope électronique à balayage du composite Cerasep®A40C à faible grossissement

Très peu de fissures sont présentes au sein du matériau brut d'élaboration. Cependant la macroporosité est relativement importante et présente des interconnexions associées. Elle apparaît également être fortement inhomogène au sein d'une section du matériau. De plus, un phénomène de décohésion au sein des différentes couches de la matrice multi-séquencée est présent, généralement localisé autour des macropores (figure II-4).

Cette décohésion peut être induite par une relaxation des contraintes résiduelles durant le retour à température ambiante après une séquence de densification matricielle [Viricelle-2001]. En outre, ce phénomène se situe essentiellement au sein de la matrice externe (dite I<sub>2</sub>).

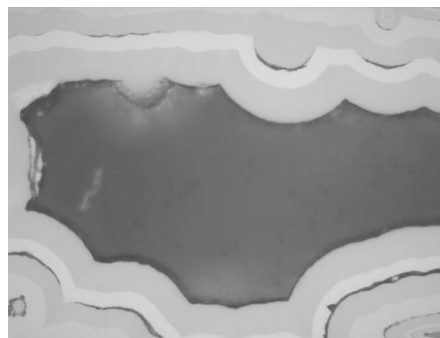


Figure II-4 : Microscopie optique : décohésion au sein des couches de la matrice multi-séquencée, autour des macropores, Cerasep®A40C

## II.B) Etude de la porosité

Le taux de porosité du matériau a été déterminé grâce au croisement des données de trois méthodes de caractérisations différentes, (i) la densité à l'eau, (ii) la pycnométrie à l'hélium et (iii) la porosimétrie à mercure. Les valeurs obtenues et discutées ci-après représentent la moyenne d'essais réalisés sur des échantillons de 20\*10 mm<sup>2</sup>.

La pycnométrie hélium, réalisée sur une machine AccuPyc 1330, a permis d'obtenir une densité vraie de **2,730**. Cette densité, plus élevée que celle obtenue à l'eau (**2,662**), s'explique par la forte capacité de pénétration de l'hélium, qui vient remplir plus facilement les microporosités présentes au sein de l'échantillon.

La valeur de densité apparente obtenue via la porosité mercure **2,35 ± 0,01**, est la plus faible des trois méthodes (réalisée avec une machine Autopore IV 9500). Il est en outre possible de constater la présence de deux tailles de porosités différentes : la macroporosité avec des diamètres (entrées de



pores) compris entre 30 et 130  $\mu\text{m}$ , et une microporosité avec des diamètres de pores compris entre 5 et 12  $\mu\text{m}$ . Le premier domaine doit correspondre à la porosité interfil, et le second à la porosité intrafil.

La pycnométrie hélium, quant à elle, est la technique offrant la meilleure capacité de pénétration, alors que la densité déterminée par l'eau reste la moins fiable. Une bonne méthode pour déterminer la porosité globale du matériau est de calculer la porosité à partir des valeurs de densité apparente (obtenue via la porosité mercure,  $d_a$ ) et de densité vraie (obtenue via la pycnométrie hélium,  $d_v$ ) :

$$\varepsilon = 1 - \frac{d_a}{d_v} = 1 - \frac{2,35}{2,73} = \mathbf{13,8\%} \quad (\text{Equation 1})$$

Le graphique suivant (figure II-5) permet de constater que la majorité des porosités ont un diamètre d'environ 90 $\mu\text{m}$ , ce qui correspond à la porosité interfil. Un second pic est observable pour des diamètres compris entre 5 et 11 $\mu\text{m}$ , correspondant de ce fait aux porosités intrafil. Aucune porosité de taille inférieure à 1  $\mu\text{m}$  n'est détectée.

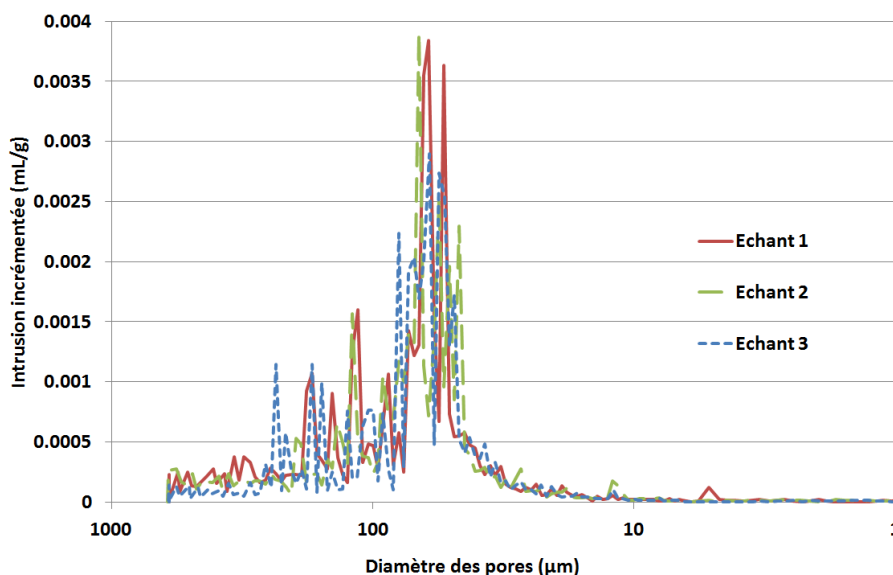


Figure II-5 : Quantité de mercure infiltré en fonction du diamètre des pores

La présence de ces macropores conduit en général à un abaissement du comportement mécanique : en effet, selon la littérature [Guillaumat-1994], les abords et particulièrement les angles aigus des macropores sont des zones privilégiées d'amorçage de fissure. De plus, lorsque la porosité au sein d'une même éprouvette est suffisamment inhomogène dans la section, les endommagements locaux peuvent différer : ainsi une section avec une concentration importante de fortes porosités angulaires peut entraîner des concentrations de contraintes favorisant l'amorçage de fissures.

## II.C) Analyse microstructurale des différents éléments

Cette caractérisation des différents constituants présents dans le matériau dans leur état initial est indispensable afin d'évaluer leur évolution de composition et de morphologie après vieillissement et endommagement.

### II.C.1) La fibre Nicalon NL 207

Les analyses effectuées à l'aide de l'EDS (Energy dispersive spectrometry) d'un des MEB du laboratoire sur la fibre Nicalon NL207 ont permis d'obtenir les pourcentages atomiques de chaque constituant. La fibre est constituée de : 44,4%at de carbone, 40,1%at de silicium et 15,5%at d'oxygène, ce qui donne en pourcentage massique : 28%, 59,1% et 12,9%. L'ensemble de ces valeurs ont un écart-type de  $\pm 2\%$ . Elles sont proches de celles présentes dans la littérature avec cependant un taux de carbone un peu plus faible (tableau I-3 du chapitre précédent). La figure II-6 montre le spectre EDS de la fibre NL207.

Le spectre Raman de cette fibre Nicalon NL207 met fortement en évidence la présence de carbone libre, avec les deux pics à  $1350\text{ cm}^{-1}$  (D) et à  $1575\text{ cm}^{-1}$  (G) [Tuinstra-1970, Chollon-2001].

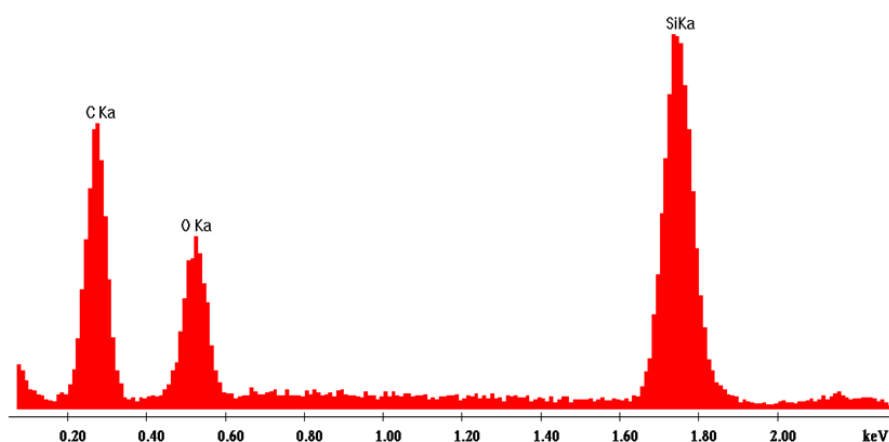


Figure II-6 : Spectre EDS de la fibre Nicalon NL207, obtenu par microscope électronique à balayage (FEI 400 FEG)

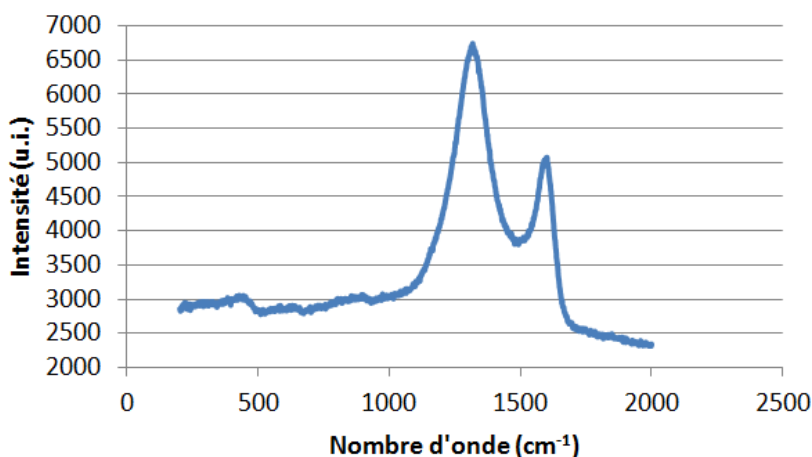


Figure II-7 : Spectre Raman de la fibre Nicalon NL207, sous  $\lambda_{\text{laser}} = 632,8\text{ nm}$

### II.C.2) La matrice de consolidation ex-résine

Les préformes fibreuses du composite CERASEP® A40C sont consolidées via l'imprégnation et la pyrolyse d'une matrice réalisée à partir d'un précurseur polymère liquide. Cette pyrolyse permet de transformer le précurseur en matériau céramique. Dans le cas du matériau de l'étude, la résine utilisée est un polysilazane, ce qui conduit à la formation d'une matrice ex-résine constituée des

éléments Si-C-N-O. Les analyses EDS ont permis de quantifier la répartition des constituants comme suit : 27,8 %at de carbone, 19,5 %at d'azote, 13,1 %at d'oxygène et 39.6 %at de silicium. Ces valeurs sont en accord avec celles déterminées par Nualas dans ses travaux de thèse [Nualas-2013].

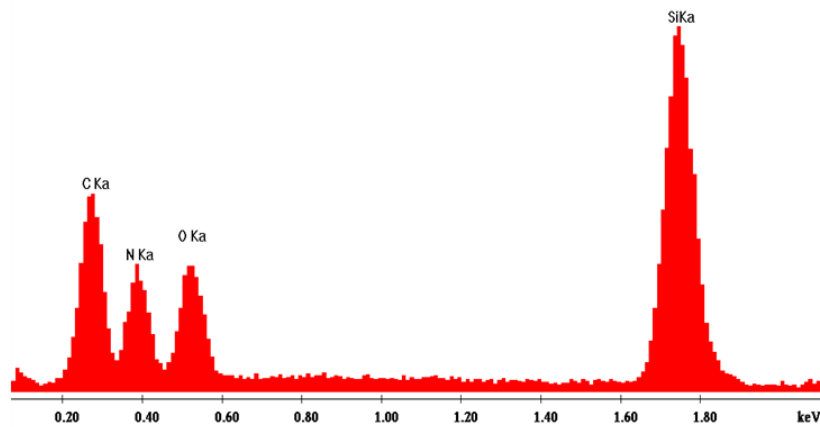


Figure II-8 : Spectre EDS de la matrice ex-résine, obtenu par microscope électronique à balayage (FEI 400 FEG)

### II.C.3) La matrice multicouche ex-CVI

#### A) La phase SiC

L'analyse des quatre couches de carbure de silicium présentes au sein du matériau révèle une forte homogénéité de composition. En effet moins de 2% de différences dans les pourcentages atomiques sont relevés entre les différents constituants de ces couches (figure II-10). En pourcentage atomique, la couche de carbure de silicium est composée de :  $52,5\% \pm 1,2\%$  de silicium  $45,7\% \pm 0,8\%$  de carbone et  $1,8\% \pm 0,5\%$  d'oxygène. Le carbure de silicium est donc proche de la stœchiométrie avec un léger manque de carbone et une très faible présence d'oxygène.

Le spectre Raman des couches de SiC présente au sein de la matrice, présente deux pics caractéristiques : le premier vers  $980\text{ cm}^{-1}$ , longitudinal optique (LO) et le second à  $780\text{ cm}^{-1}$ , transverse optique (TO) [Martin-1998]. Ces spectres permettent de confirmer la faible différence de composition observée entre les couches par EDS (figure II-10).

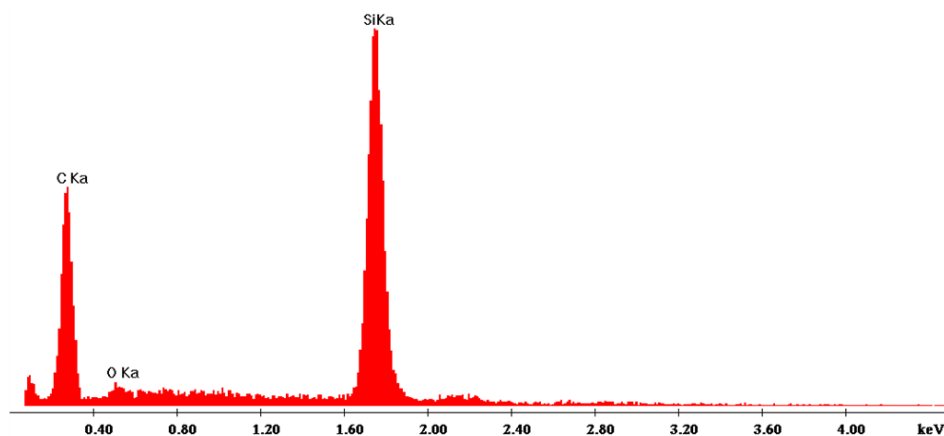


Figure II-9 : Spectre EDS de la couche de SiC au sein de la matrice, obtenu par microscope électronique à balayage (FEI 400 FEG)

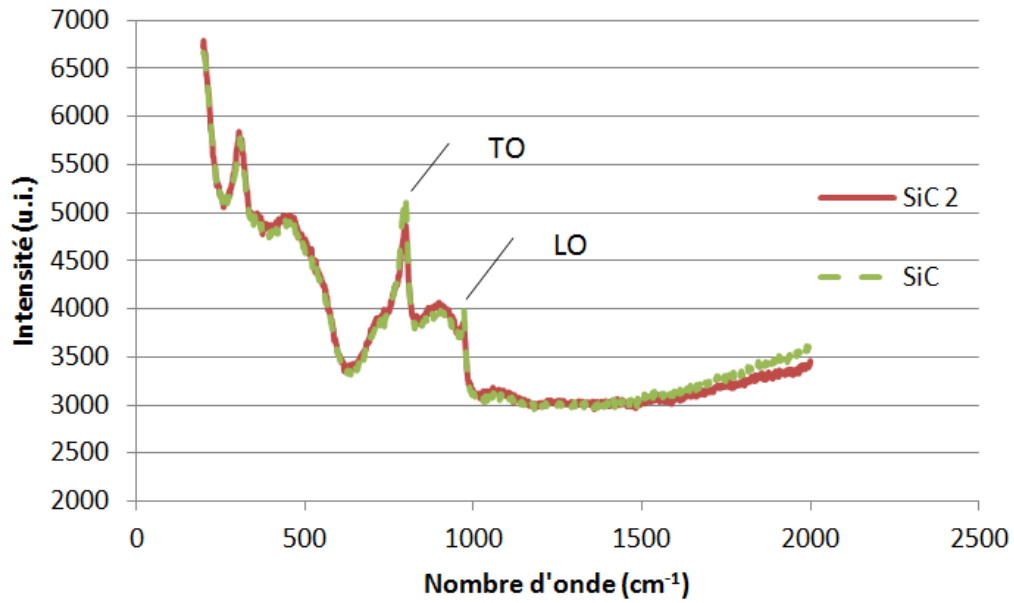


Figure II-10 : Spectre Raman des deux couches de SiC au sein de la matrice, sous  $\lambda_{\text{laser}} = 632,8 \text{ nm}$

B) La phase [B-C]

La phase de carbure de bore possède un excédent en carbone [Garitte-2007, Pallier-2012]; sa composition atomique est de 71,1 %at en bore et 28,9 %at en carbone. Cependant, une certaine dispersion est observée entre les couches de carbure de bore. La seconde couche contient 11% de plus de bore (en proportion atomique).

Le spectre Raman du carbure de bore met en évidence deux pics caractéristiques et larges, l'un vers les nombres d'onde de 400-600  $\text{cm}^{-1}$  et un autre vers 1000-1300  $\text{cm}^{-1}$ . La présence de ces deux larges bandes est caractéristique d'une structure très peu ordonnée [Martin-2003], i.e. que les couches sont à l'état amorphe.

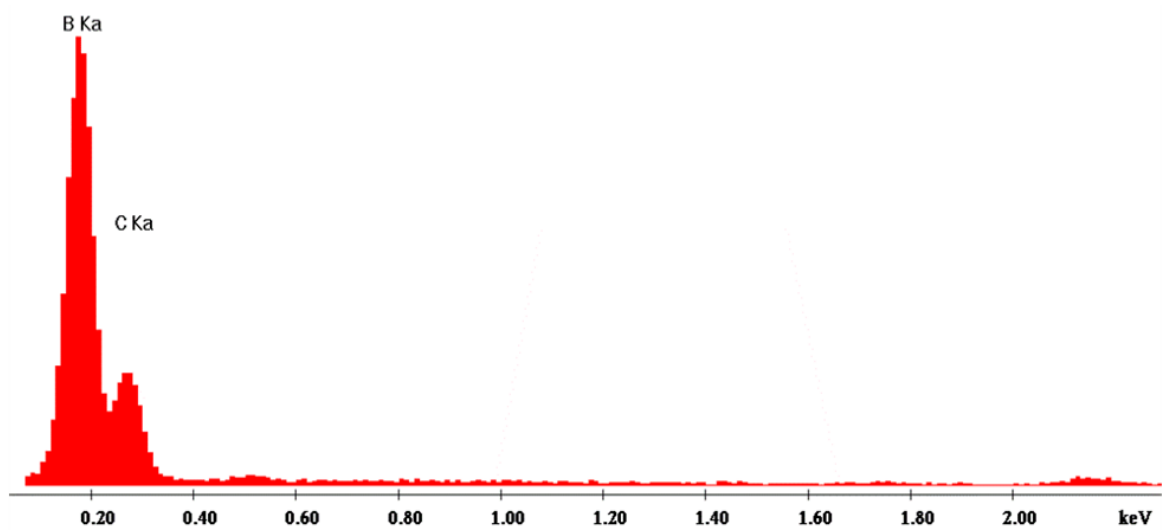


Figure II-11 : Spectre EDS de la couche de [B-C] au sein de la matrice, obtenu par microscope électronique à balayage (FEI 400 FEG)

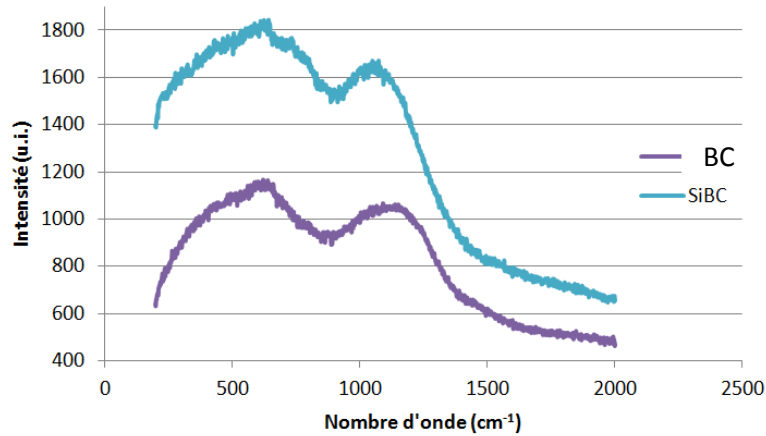


Figure II-12 : Spectre Raman de la couche de [Si-B-C] et de [B-C] au sein de la matrice,  $\lambda_{\text{laser}} = 632,8 \text{ nm}$

### C) La phase [Si-B-C]

D'après d'anciens travaux, les dépôts de SiBC peuvent être décrits comme un mélange de SiC- $\beta$  entouré d'une phase amorphe de [B-C] [Carrere-1996, Farizy-2002]. Cependant les compositions chimiques des couches SiBC de Farizy au sein de son matériau étaient plus riches en SiC qu'en bore ce qui est l'inverse dans le cas de la présente étude. Les deux couches de matrices [Si-B-C] ne sont pas identiques en composition. En effet la couche au sein de la matrice  $I_1$  est moins riche en bore que celle de la matrice  $I_2$  (environ 9%at de bore en plus). La composition, obtenue par analyse EDS (figure II-13), donne en pourcentage atomique : 69,0% de bore, 25,9% de carbone, 4,3% de silicium et 0,8% d'oxygène au sein de la matrice  $I_1$ . Alors que dans la couche en  $I_2$ , ces dernières sont respectivement de : 78,3%, 18,0%, 3,6% et 0,1%.

Le spectre Raman de la couche  $I_1$  de [Si-B-C] est similaire à celui de la couche de [B-C], cependant il est possible de remarquer une inflexion à  $700 \text{ cm}^{-1}$  significatif de la présence de silicium [Pallier-2012]. L'absence des deux pics (LO et TO) mis en évidence dans les couches de SiC, montre une faible cristallisation du carbure de silicium [Martin-2003]. De plus, il n'y a pas la présence des pics (D) et (G) du carbone, traduisant de ce fait une absence de carbone libre.

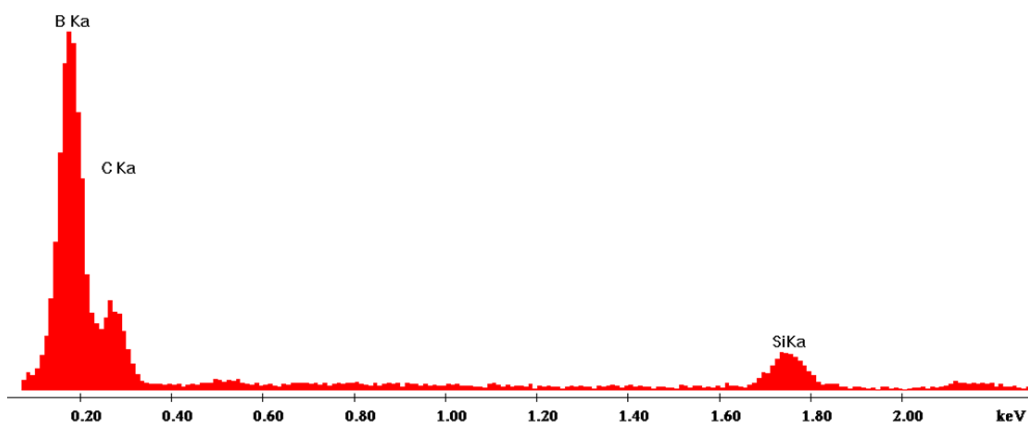


Figure II-13 : Spectre EDS de la couche de SiBC au sein de la matrice, obtenu par microscope électronique à balayage, (FEI 400 FEG)

## Conclusion

Le matériau de l'étude a ainsi été caractérisé afin de connaître au mieux l'ensemble des différents éléments le constituant, et particulièrement ceux de la matrice multi-séquentielle qui sont ceux susceptibles de réagir en premier avec l'oxygène.

L'analyse micrographique couplée à celle de la porosité met en évidence la présence de macropores relativement importants, et, dans une moindre mesure, de micropores. Ces macropores peuvent venir altérer le comportement mécanique du matériau, car ils sont sources de concentration de contrainte et d'amorçage de fissure.

## III. Moyen de caractérisation et techniques expérimentales

### III.A) Eprouvettes et moyens de caractérisation mécanique

L'ensemble des essais réalisés durant ce travail de thèse a été effectué sur des éprouvettes de type "haltère" élaborées et usinées par Herakles (figure II-14). Avant chaque essai, les éprouvettes ont été équipées de talons en aluminium collés sur leurs extrémités, empêchant les mors de sur-endommager l'éprouvette sous l'effet de la pression de serrage.

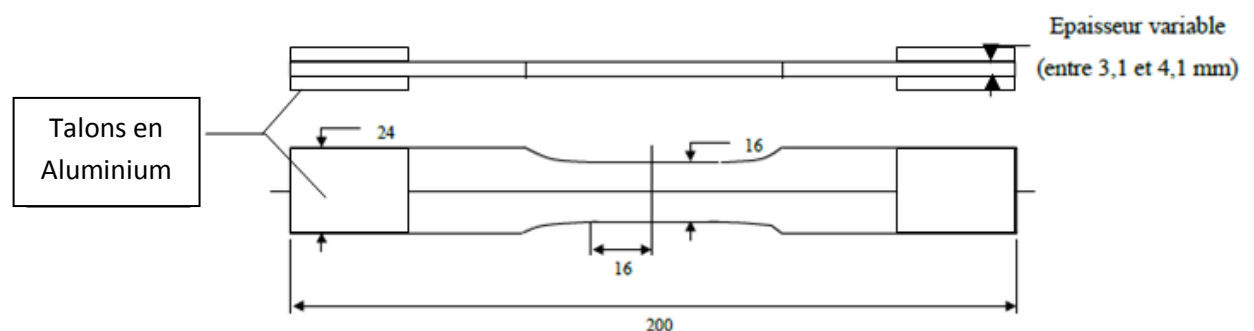


Figure II-14 : Epreuve haltère de caractérisation mécanique

### Détermination de la section du matériau

Lors de réalisation d'essais mécaniques, il est important de connaître de façon précise la section du matériau afin de pouvoir en déduire le niveau de contrainte appliqué (ce qui permet de normaliser les essais). Le matériau de l'étude présente un état de surface avec de nombreuses irrégularités du fait de l'embuvage des matériaux tissés sur lesquels est déposée la couche finale de seal-coat. De ce fait, la mesure de la section de l'éprouvette par un simple pied à coulisse vient surestimer la valeur réelle (d'environ 9%). La section réelle (i.e. ayant permis de déduire les contraintes appliquées) a donc été déduite grâce à une méthode mise en place au laboratoire lors d'une thèse précédente [Dupin-2013]. Cette méthode repose sur un système composé de deux comparateurs électroniques à pointe positionnés en vis-à-vis et de deux platines motorisées permettant une mesure très précise (de l'ordre de quelques micromètres) de la section du matériau (figure II-15).

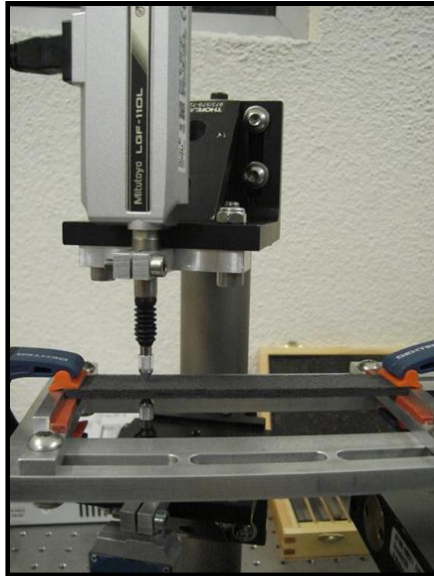


Figure II-15 : Montage de mesure de l'épaisseur via deux profilomètres à pointe

### ***III.A.1) Machine de traction électromécanique à température ambiante***

Le bâti électromécanique INSTRON 4501 permet la réalisation entre autres d'essais de traction à température et atmosphère ambiante à vitesse de traverse contrôlée. La force appliquée au matériau est mesurée via une cellule de force présente sur le bâti et l'éprouvette est maintenue en place grâce à deux mors hydrauliques serrant avec une pression de 140 bars. Cette pression doit être suffisamment forte pour que l'éprouvette ne glisse pas mais sans toutefois risquer d'abimer le composite et/ou de favoriser une rupture localisée juste sous les talons métalliques. Les mors hydrauliques comparés à des mors mécaniques autoserrants permettent d'obtenir une bonne répétabilité, un meilleur contrôle du serrage, et surtout un meilleur alignement. La vitesse de déplacement de la traverse est choisie très faible, 0,1mm/min, afin de se rapprocher de conditions assimilables à une succession d'états statiques (i.e. sollicitation dite « quasi-statique ») permettant d'éviter au maximum tout phénomène dépendant du temps.

L'ensemble des déformations lors de ces essais à température ambiante a été mesuré via des jauges de déformations de type rosette à  $0^{\circ}\text{C}/\pm 45^{\circ}$ . Ces jauges, (Vishay WA-06-250WR-350/W) sont disposées sur les deux faces des éprouvettes et mesurent donc les déformations à  $0^{\circ}$ ,  $+45^{\circ}$  et  $-45^{\circ}$ , simultanément en un même point d'allongement, (figure II-16). Ces rosettes sont collées sur les éprouvettes grâce à une résine époxy bi-composant, sur une surface parfaitement dégraissée. L'utilisation de deux rosettes  $0^{\circ}\text{C}/\pm 45^{\circ}$  permet (i) de vérifier l'équilibre du matériau entre les deux faces et (ii) la présence d'un éventuel cisaillement parasite. Lors du post-traitement des données, la moyenne des valeurs des deux jauges est généralement retenue (sauf cas particulier de rupture prématurée d'une jauge et/ou de désaccord avec les extensomètres).

En plus de ces deux jauges, deux extensomètres à contact, de 25mm de longueur entre les couteaux, ont été placés sur les tranches de l'éprouvette. Les mesures des déformations longitudinales des jauges et des extensomètres étant liées, des écarts constatés permettent aussi de mettre en évidence de possibles problèmes de pertes d'homogénéité au sein de l'éprouvette (Volume Élémentaire Représentatif, VER, ne coïncidant pas/plus).

Par ailleurs, le suivi de l'émission acoustique a été effectué sur chaque essai réalisé, en temps réel, grâce à un capteur piézo-électrique qui est situé dans le mors supérieur de la machine de traction (le mécanisme d'endommagement est la source d'ondes acoustiques qui se propagent dans le matériau [Moevus-2007] et par la suite dans les mors). L'analyse des signaux consiste à enregistrer le nombre de coups cumulés, ce qui permet de savoir quand l'endommagement débute et d'avoir des informations sur son activité.



Figure II-16 : Mise en place de l'éprouvette équipée de deux extensomètres et de jauges de déformation

### ***III.A.2) Machine de traction hydraulique à haute température et en atmosphère ambiante***

Le bâti 8501 est couplé à un four résistif à résistance de platine permettant la réalisation d'essais à haute température (jusqu'à 1400°C) et à fréquence élevée (jusqu'à 30 Hz) sous air ambiant. Le bâti, de type hydraulique, est de capacité 100 kN avec des vérins et des mors de serrage de 100 kN. Le suivi de la déformation en cours d'essai se fait via un extensomètre à tige en SiC et un capteur piézo-électrique situé sur le mors supérieur.

Si cette machine permet la réalisation d'essais à haute température et à haute fréquence, il n'y a cependant aucun moyen de contrôler l'atmosphère de l'essai. La présence d'humidité (environ 1 kPa) peut contribuer à activer un phénomène de volatilisation de l'oxyde passivant, en surface des échantillons, sans contrôle précis.

### ***III.A.3) Machine de traction électromécanique à haute température et en atmosphère contrôlée***

La dernière machine mise au point au laboratoire, durant ces travaux de thèse, permet de réaliser des essais à haute température sous atmosphère contrôlée. Elle consiste en un couplage d'un bâti électromécanique INSTRON 8861, d'un four à lampe et d'un tableau de gaz permettant le contrôle de l'atmosphère dans un tube en silice, dans lequel est confiné l'environnement gazeux autour de l'éprouvette au sein du four durant l'essai (figure II-17). Le four est constitué de huit lampes d'une puissance de 1000 W chacune. La hauteur de chauffe au sein du four est de 61 cm, ce



qui permet de couvrir intégralement la zone utile de l'éprouvette (25 mm entre les extensomètres). La régulation en température est effectuée via un thermocouple type K fixé directement sur la tranche de l'éprouvette et protégé par une gaine en alumine très peu sensible au rayonnement du four. A l'inverse de la machine précédente, celle-ci permet une fréquence maximale de fatigue uniquement de 1Hz. Les déplacements sont mesurés via un extensomètre à tige SiC de longueur de jauge 25 mm et un capteur piézo-électrique est situé sur le mors supérieur pour l'enregistrement de l'émission acoustique.

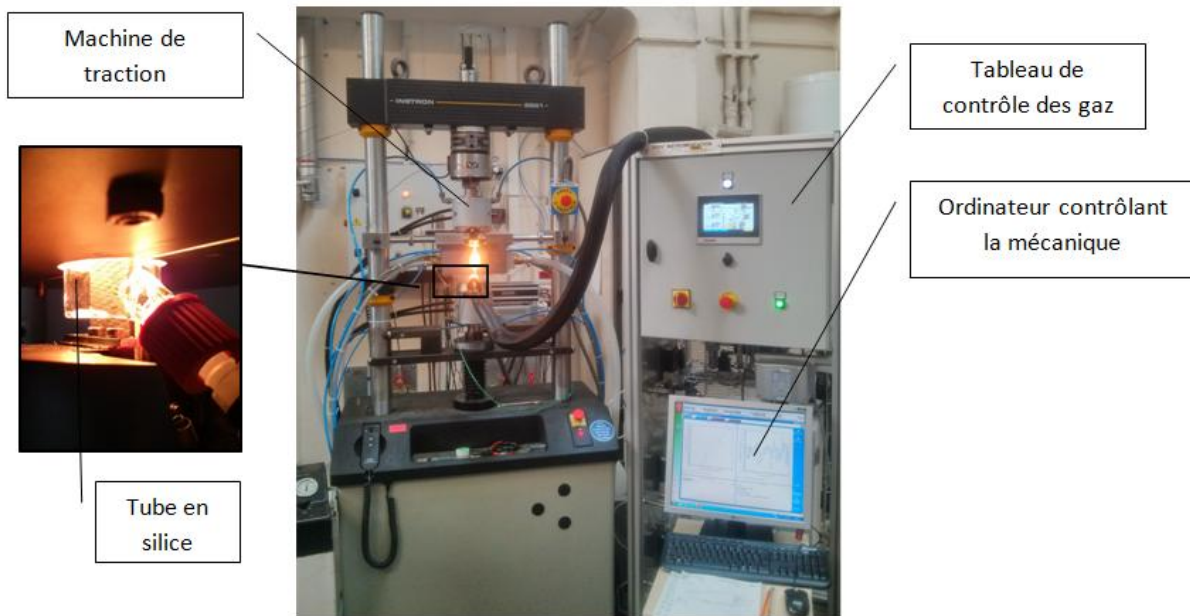


Figure II-17 : Machine de traction avec four à lampes et boîtier de régulation de l'atmosphère contrôlée

#### ***III.A.4) Platine de traction in-situ sous MEB***

Des essais de traction ont été réalisés sous microscope électronique à balayage (MEB) via l'utilisation d'une platine de traction sur mini composite (figure II-18), dans le but d'observer le comportement in-situ du matériau. Cette platine de la marque Deben Microtest (Deben UK, Ltd, Suffolk, UK) est pilotée en déplacement imposé et permet de réaliser des essais de traction ou de compression jusqu'à une force de 5000 N. Les mini composites utilisés ne doivent pas dépasser une longueur de 75 mm et doivent être équipés de talons circulaires d'une longueur de 20 mm collés grâce à de la colle alumine (figure II-19).

Lors des essais, la machine de traction sous MEB était équipée d'une cellule de force de 1kN et les vitesses de traction étaient de l'ordre de  $0.2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ .

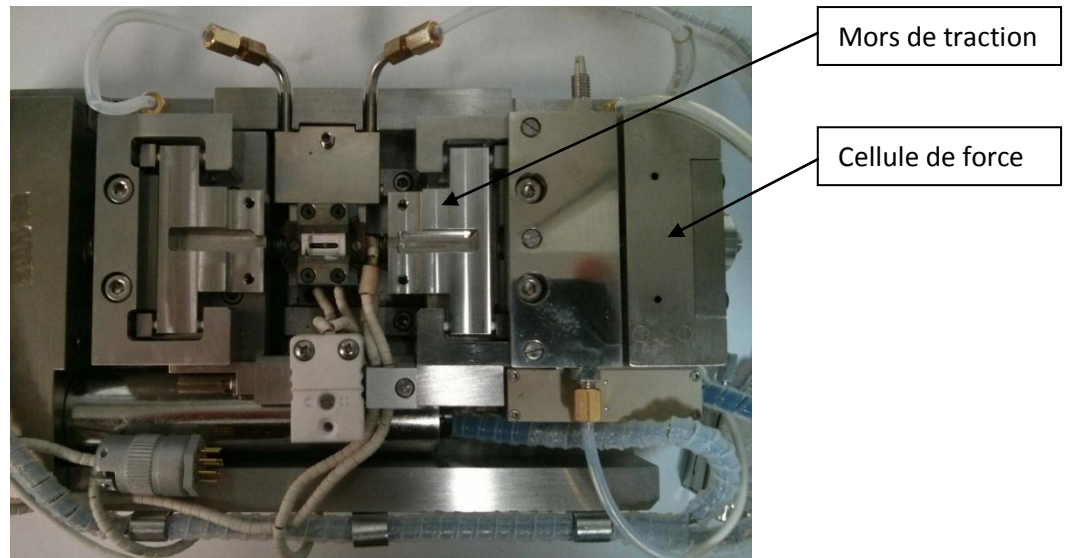


Figure II-18 : Machine de traction (Deben Microtest) utilisée pour les essais in-situ sous MEB

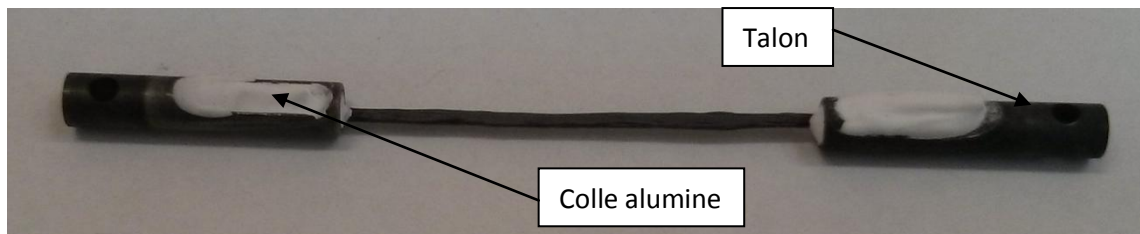


Figure II-19 : Mini-composite équipé des talons collés pour essai in-situ

### ***III.A.5) Mini-machine de traction sous tomographe***

La mini-machine de traction développée au laboratoire par O. Caty [Caty-2016] supporte une charge de 5000 N et permet d'atteindre une température maximale de 800°C. L'effort est appliqué au mors supérieur via un vérin hydraulique simple effet qui est situé dans la partie supérieure de la machine. Ce vérin est actionné manuellement grâce à une pompe à huile. L'ensemble de la machine est placé à l'intérieur de deux tubes en Pyrex afin de limiter le rayonnement lors de la mise en température, le chauffage de l'éprouvette se faisant quant à lui par effet joule. La puissance électrique est fournie par une alimentation électrique 16V/10A via deux câbles rattachés à l'éprouvette aux parties inférieure et supérieure. Afin d'améliorer le contact entre les fils électriques et l'éprouvette, des fines languettes de cuivres sont utilisées, ainsi que de la laque d'argent qui est appliquée sur les talons de l'éprouvette. L'isolation thermique et électrique de la machine se fait via des pièces d'alumine placées entre les mors et l'éprouvette. Le refroidissement est assuré par trois arrivées d'air comprimé via des tubes. Le système d'acquisition est constitué de cartes de traitement NI reliées à un ordinateur par un câble Ethernet. L'ensemble comporte le capteur de déplacement situé dans la partie supérieure de la machine et le capteur d'effort vissé sur le mors inférieur.

Ce montage est dimensionné pour pouvoir être placé au sein d'un tomographe à rayon X. Le tomographe utilisé pour les essais est un Nanotom GE, avec une résolution de 7  $\mu\text{m}$  (limité par l'encombrement des tubes en Pyrex) et une source de rayon X allant jusqu'à 160 kV. Ce tomographe est présent au sein de la plateforme de caractérisation Placamat (Pessac 33).

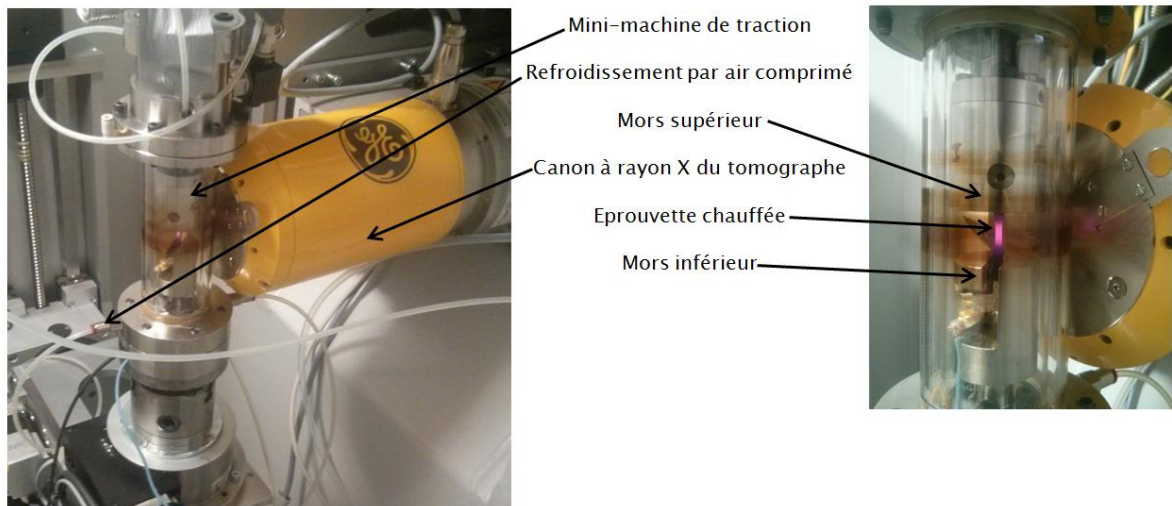


Figure II-20 : Mini-machine de traction sous tomographe

### III.A.6) Résumé sur les moyens thermomécaniques

L'ensemble des moyens d'essais utilisés au cours de ces travaux de thèse sont résumés dans le tableau suivant (tableau II-2).

Machine	Four	Fréquence maximale	Atmosphère	Moyen d'observation
Instron 4501	Pas de four	1 Hz en fatigue (mais traction quasi-statique contrôlée en déplacement)	Non contrôlé	Extensomètres Emission acoustique Corrélation d'image Jauge de déformation
Instron 8501	Four résistif (1400°C max)	20 Hz	Non contrôlé	Extensomètre Emission acoustique
Instron 8861	Four à lampes (1200°C max)	1 Hz	Contrôlé (Ar ou N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O)	Extensomètre Emission acoustique
Platine sous MEB		Traction quasi-statique (contrôlée en déplacement)	Neutre ou oxygène	MEB
Mini-machine de traction	Effet joule (800°C max)	Traction quasi-statique (contrôlée en déplacement)	Non contrôlé	Essai sous tomographe à rayon X

Tableau II-2: Ensemble des moyens d'essai utilisés au cours de ces travaux ainsi que leurs caractéristiques

### III.A.7) Profil thermique du four inductif et du four à lampes

Lors de la réalisation d'essai mécanique à hautes températures, il est important d'avoir non seulement la température souhaitée au centre du matériau et de la zone utile de travail mais également de contrôler le champ de température (i.e. qu'il soit le plus homogène possible, au moins au sein de la zone utile de l'éprouvette). Un gradient de température au sein du matériau peut engendrer un endommagement prématuré de l'éprouvette entraînant sa rupture. Ce phénomène est

d'autant plus important pour les essais réalisés sous atmosphère oxydante où une différence de température importante peut entraîner une modification des cinétiques d'oxydation et de la volatilisation de l'oxyde.

Des cartographies thermiques ont été réalisées sur les deux fours via une éprouvette de cartographie afin de connaître au mieux le champ de température au sein des éprouvettes utilisées lors de la réalisation des essais. Cette éprouvette a des dimensions identiques à une éprouvette classique, mais est trouée à des distances régulières (0 mm, 12,5 mm et 25 mm par rapport au centre de l'éprouvette) et instrumentée de thermocouples (type K).

La figure II-21 met en évidence le champ de température ainsi déterminé au sein du four à lampes. Le débit de gaz envoyé dans le tube de silice de bas en haut (afin de contrôler l'atmosphère durant l'essai) entraîne un gradient thermique entre le haut de l'éprouvette et le bas. Cependant, à 800°C, le gradient thermique dans la zone utile ( $\pm 12,5$  mm) reste faible et ne doit pas introduire d'inhomogénéité dans les conditions d'oxydation de la matrice.

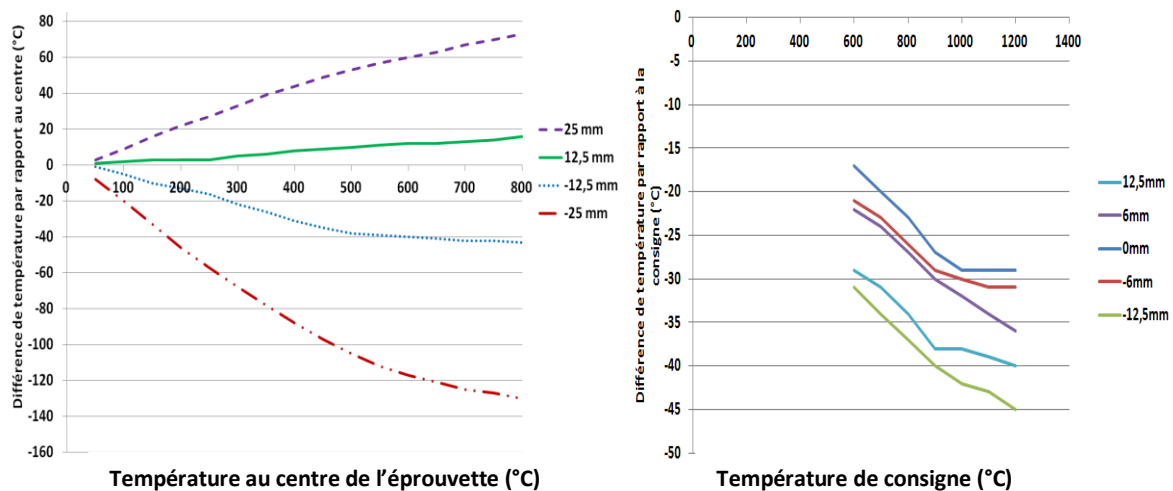


Figure II-21 : Cartographie des gradients thermiques mesurés au sein d'une éprouvette à l'intérieur du (A) four à lampe sur le bâti Instron 8861 et (B) four résistif sur le bâti Instron 8501. Les mesures sont effectuées en différentes positions par rapport au centre de l'éprouvette (donc du four) sous débit d'air sec

### III.B) Evolution des paramètres liés à l'endommagement

Lors de la réalisation d'un essai, que cela soit en traction ou en fatigue, il est possible de suivre un certain nombre de paramètres qui permettent de décrire l'évolution de l'endommagement du matériau, via l'interposition de cycles de décharge/recharge. La figure II-22 représente un cycle « idéal » sur lequel il est possible d'extraire ces paramètres d'endommagement.

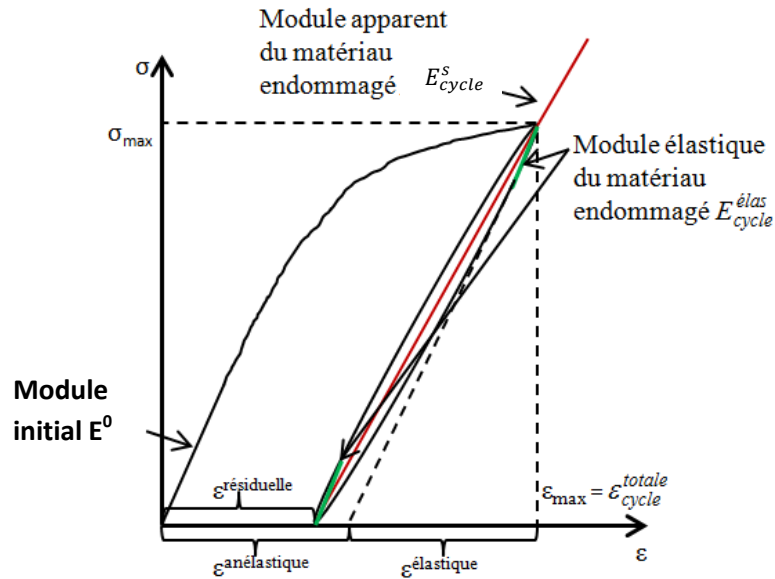


Figure II-22 : Représentation de l'ensemble des différentes déformations évaluées au cours d'un cycle « idéal » de caractérisation lors d'un essai de traction sur CMC.

Parmi ces paramètres il y a :

- Le module sécant/apparent  $E_{cycle}^s$  et  $E_{cycle}^{élas}$

Le module sécant  $E_{cycle}^s$  et le module du matériau fissuré  $E_{cycle}^{élas}$  qui prend place à la fois en début de décharge et en début de recharge permettent de suivre l'évolution de la rigidité et de l'endommagement du matériau au cours d'un essai de traction. Au cours du temps, l'endommagement du matériau augmentant, la rigidité diminue et les modules décroissent jusqu'à atteindre la valeur de la reprise de la charge par les fils longitudinaux (Equation 9 du chapitre précédent). Le module sécant est utile pour construire un modèle de comportement macroscopique pour lequel les hystérésis des cycles sont négligées. Dans la réalité, plutôt que ce cycle idéal, un cycle tel que celui représenté en figure II-23 est observé.

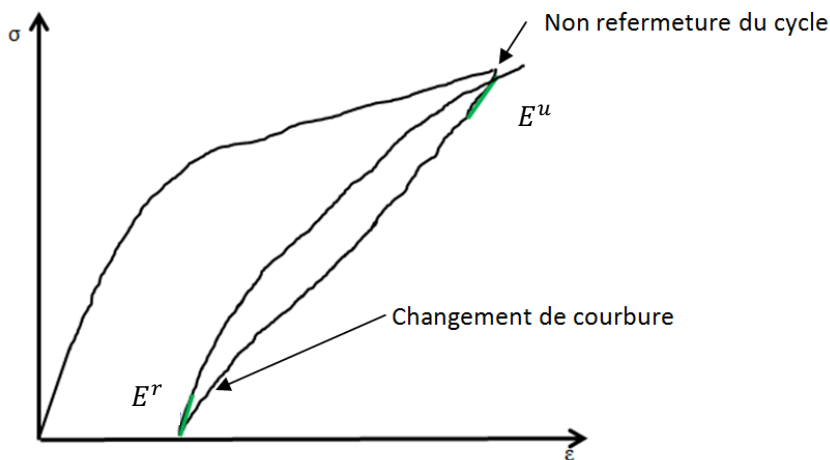


Figure II-23 : Représentation des différents modules évalués au cours d'un cycle de caractérisation lors d'un essai de traction sur CMC

Les deux différences majeures sont :

- (i) Une non refermeture du cycle (à contrainte identique à celle pour laquelle le cycle a débuté), les glissements aux interfaces continuant à intervenir en cours de cyclage.
- (ii) Un changement de courbure, i.e. un raidissement, du cycle en fin de décharge et en début de recharge. Ce comportement est très probablement lié à des glissements rendus plus difficiles, voire bloqués, du fait de la rugosité des contacts interfaciaux. Il n'est pas possible cependant d'exclure le contact décalé des lèvres des fissures [Fantozzi-1997], ainsi que la refermeture prématurée de certaines d'entre elles.

Du fait de ce raidissement, contrairement au cas idéal de la figure II-22, le module à la recharge  $E^r$  (r pour reloading) ne correspond plus à celui obtenu en décharge  $E^u$  (u pour unloading). Des mesures ultrasonores ont par ailleurs montré que ce module,  $E^u$  mesuré à partir de la pente initiale en décharge était très proche des valeurs expérimentales obtenues [Huger-1992, Cutard-1993, Gripon-2013]. Dans la mesure où, par technique ultrasonore, il est possible d'avoir accès avant tout aux discontinuités créées dans la matière par la fissuration (plutôt que l'environnement de ces discontinuités, i.e. leur ouverture par décohésion/glissement), ce module  $E^u$  représente bien le module élastique du matériau fissuré [Baste-1996]. De ce fait, le module  $E^r$  est sans doute un bon indicateur des rugosités interfaciales.

- **Les différentes déformations**

En ce qui concerne les déformations maximales atteintes avant l'interposition d'un cycle,  $\varepsilon^{max}$ , celles-ci peuvent, compte tenu de la nature du module  $E^u$ , être séparées comme suit :

$$\varepsilon^{max} = \varepsilon^e + \varepsilon^{an} \quad \text{(Equation 2)}$$

$$\text{Et } \varepsilon^e = \frac{1}{E^u} * \sigma_{cycle}^{max} \text{ et } \varepsilon^{an} = \varepsilon^{max} - \varepsilon^e$$

Avec :  $\varepsilon^{max}$  = les déformations lorsque la contrainte est maximale

Les déformations élastiques ( $\varepsilon^e$ ) sont, comme déjà mentionné, les déformations élastiques réversibles du matériau endommagé. Les déformations anélastiques ( $\varepsilon^{an}$ ) mettent en jeu les déformations résiduelles (i.e. permanentes, observées à la fin de la décharge à contrainte nulle) et des déformations réversibles ( $\varepsilon^g$ ) (i.e. non permanentes mais dissipatives d'énergie et donc en général non linéaires). Cette première partition, effectuée à partir du module obtenu en début de décharge, reste de ce fait valable lorsqu'elle est établie à partir d'un cycle idéal.

Par contre, la partition des déformations anélastiques en déformations résiduelles et déformations anélastiques réversibles ne pouvant être effectuée qu'à partir de la valeur de la déformation observée en fin de décharge, celle-ci n'est en général plus quantitativement représentative des phénomènes intervenant en traction monotone. En effet, les déformations résiduelles observées à contrainte nulle ( $\varepsilon^r$ ), liées à une refermeture incomplète des fissures, sont la conséquence, outre du blocage des glissements déjà mentionnés, de l'énergie irrécupérable (dissipé par l'endommagement et ses conséquences) et de la relaxation des contraintes résiduelles liée à l'élaboration. Seuls ces deux derniers phénomènes interviennent en sollicitation monotone. Les déformations anélastiques réversibles ( $\varepsilon^g$ ) sont, quant à elles, liées à l'ouverture des fissures provoquée par de la décohésion

(avec ou sans frottement). Lorsque le frottement est présent, ces déformations provoquent une ouverture du cycle de décharge/recharge (Morvan-1997).

En écrivant :

$$\varepsilon^{an} = \varepsilon^r + \varepsilon^g \quad (\text{Equation 3})$$

Soit

$$\varepsilon^{max} = \varepsilon^e + \varepsilon^r + \varepsilon^g$$

Il vient donc

$$\varepsilon^g = \varepsilon^{an} - \varepsilon^r = \varepsilon^{max} - \frac{1}{E^u} * \sigma_{cycle}^{max} - \varepsilon^r$$

Mais lorsque le cycle de la figure II-23 prend nettement le pas sur le cycle idéal, la mesure de  $\varepsilon^r$  en fin de décharge conduit à surestimer la valeur de  $\varepsilon^g$  intervenant en traction monotone.

Quoiqu'il soit, les caractéristiques intéressantes pouvant être déduites des cycles interposés sont :

- Les modules  $E^u$  et  $E^r$
- Les déformations  $\varepsilon^e$  (dont l'évolution relative par rapport à  $\varepsilon^{max}$  est liée à la fissuration)  $\varepsilon^r$  et  $\varepsilon^g$  (dont les évolutions sont liées à l'ouverture de ces fissures).

- **Le cisaillement interfacial**

En fatigue, lorsque la température est inférieure à celle du fluage des fibres et de la matrice (ce qui est le cas dans cette étude), la diminution de la contrainte de cisaillement interfacial ( $\tau$ ) est la cause majeure de l'endommagement [Reynaud-1993]. L'alternance de l'ouverture et de la fermeture des fissures matricielles intervenant avec ce type de chargement provoque une érosion de la zone interfaciale induisant une diminution progressive de la contrainte de cisaillement interfacial ( $\tau$ ) entre les fibres longitudinales et la matrice [Reynaud-1994]. Dans le cas présent de l'A40C, il est possible à priori d'envisager que toutes les interfaces puissent subir cette érosion.

- **L'aire des boucles d'hystérésis**

L'analyse des déformations décrites, vue précédemment est surtout intéressante pour les chargements monotones (traction, fluage/fatigue statique) avec interposition de cycles de décharge/recharge pour suivre l'évolution de l'endommagement. Cependant en fatigue dynamique, dans la mesure où les frottements répétés tendent à éroder les interfaces, le calcul de l'aire des boucles ( $\Delta W/We$ ) demeure également intéressant (avec  $\Delta W$  : l'aire de la boucle et  $We$  : l'énergie proportionnelle à la contrainte maximale de sollicitation). L'évolution de ce rapport en fonction de la contrainte de cisaillement interfacial ( $\tau$ ) permet de connaître l'état de fissuration du matériau [Reynaud-1998].

## **Conclusion**

L'ensemble des différentes techniques expérimentales a été présenté dans ce chapitre. C'est en appliquant et en utilisant ces dernières que ces travaux de thèse ont été réalisés afin de comprendre au mieux le comportement de ce composite à matrice céramique autocalcifiant en couplant évolution morphologique, modification de composition et sollicitations mécaniques.

Les différents paramètres relevés, suivis et analysés ont aussi été décrits. Ils sont nombreux et il est donc important de savoir les analyser avec précision afin de savoir lesquels sont les plus pertinents et permettent d'obtenir des conclusions plausibles.





# Chapitre III

Caractérisation du comportement mécanique du matériau

## Table des matières

I.	Caractérisation du comportement thermomécanique du matériau .....	81
I.A)	Comportement mécanique quasi-statique à température ambiante .....	81
I.A.1)	Comportement mécanique en traction avec cycles de décharge/recharge .....	81
I.A.2)	Analyse mésoscopique.....	82
I.A.3)	Observations microscopiques.....	87
Conclusion	.....	90
I.B)	Comportement mécanique quasi-statique à haute température sous atmosphère inerte.....	91
I.B.1)	Analyse mésoscopique du comportement mécanique en traction à haute température (avec cycle de décharge/recharge) .....	91
I.B.2)	Observations microscopiques.....	95
Conclusion	.....	97
I.C)	Fatigue thermique.....	97
II.	Observation de deux niveaux de contraintes pour contrôler deux états d'endommagement différents .....	99
II.A)	Etat d'endommagement pour un chargement de 70 MPa.....	99
II.B)	Etat d'endommagement pour un chargement de 120 MPa.....	100
Conclusion	.....	101

La caractérisation thermomécanique sous atmosphère oxydante faisant intervenir de nombreux phénomènes, il est de ce fait important de découpler au maximum les différents comportements intrinsèques du matériau avant de s'intéresser à l'influence de la présence d'un oxyde autocicatrisant. Pour cela, trois séries d'essais ont été réalisées afin de (i) comprendre le comportement mécanique du matériau à température ambiante et sous atmosphère ambiante, (ii) isoler l'influence intrinsèque de la température sur le comportement mécanique en absence d'oxydation (i.e. sous atmosphère neutre) afin de découpler thermique et oxydation et (iii) mettre en évidence un éventuel effet lié à de la fatigue thermique lorsque le matériau est soumis à des cyclages thermiques.

## **I. Caractérisation du comportement thermomécanique du matériau**

### **I.A) Comportement mécanique quasi-statique à température ambiante**

L'ensemble de ce paragraphe est consacré à la caractérisation du comportement du matériau A40C soumis à une sollicitation de traction avec l'ajout de cycles de déchargement-rechargement tous les 0,1% de déformation. Pour chaque essai réalisé, l'analyse des résultats a été effectuée en deux parties : (i) l'analyse des résultats mécaniques obtenus directement via les différentes instrumentations mises en place, (ii) l'analyse microstructurale post essai du matériau. Cette analyse microstructurale est consacrée à observer les faciès de rupture et à décrire l'endommagement (la multifissuration du matériau) produit par la sollicitation de traction (dans le sens des fibres longitudinales).

#### ***I.A.1) Comportement mécanique en traction avec cycles de décharge/recharge***

La figure III-1 présente la courbe contrainte – déformation longitudinale du matériau obtenue à la suite d'un essai de traction cyclée effectué en déplacement imposé. Le composite SiC/C/[Si-B-C] présente un comportement élastique endommageable avec la présence de déformations résiduelles.

Trois zones caractéristiques sont identifiables sur les courbes de traction, (figure III-1 et III-2) :

- Une première zone linéaire (1) correspondant au domaine de comportement élastique réversible. L'émission acoustique, mesurée en coups cumulés reste nulle dans cette zone, jusqu'au point de transition lorsque l'endommagement prend place, c'est-à-dire quand l'activité augmente. La contrainte de fin de linéarité ( $\sigma^{\text{elas}}$ ) est d'environ  $47 \pm 3$  MPa pour une déformation ( $\varepsilon^{\text{elas}}$ ) d'environ  $0,027 \pm 0,002\%$ . Le module élastique du matériau ( $E^0$ ) est de  $184 \pm 1$  GPa.

- La seconde zone (2), la plus étendue sur la courbe, présente une non linéarité, entre 0,02% et 0,7% de déformation correspondant à une phase d'endommagement. Cet endommagement progressif s'accompagne d'un important abaissement du module sécant, d'un accroissement considérable de l'émission acoustique (de 20000 à  $4.10^6$  coups cumulés) et d'une augmentation de la déformation résiduelle, atteignant en moyenne 0,1% de déformation.

- La zone 3 est définie lorsque la contrainte atteint une valeur proche de 80% de la contrainte à rupture (en moyenne  $213 \pm 9$  MPa). Le comportement du composite redevient quasi-linéaire (entre 0,6% de déformation et la rupture). La fissuration matricielle des torons longitudinaux a alors atteint une saturation pouvant être représentée par une valeur de la contrainte, dite contrainte de saturation ( $\sigma^s$ ). Dans cette phase, les fibres longitudinales supportent l'effort appliqué ; ce

phénomène étant appelé la reprise filamentaire. La rupture se produit lorsque la charge appliquée provoque la rupture de plusieurs torons. La perte de rigidité totale du matériau est clairement visible avec un module d'élasticité d'environ  $25 \pm 5$  GPa nettement inférieur à la valeur théorique  $0,52 \cdot E_f \cdot V_f = 41$  GPa (avec  $V_{f-longi} = 0,38$ , et  $E_f = 210$  GPa), confirmant l'hypothèse que seuls les fils longitudinaux supportent la charge. La rupture du matériau a lieu brutalement pour une contrainte de  $\sigma^{rup} \approx 249 \pm 8$  MPa et une déformation à rupture de  $\varepsilon^{rup} \approx 0,86 \pm 0,07$  %.

L'absence d'émission acoustique observée pendant les cycles de déchargement-rechargement confirme que ceux-ci ne mettent pas en jeu de nouvelles fissures (figure III-1).

Sur la figure III-3, la superposition des mesures de déplacement des 2 extensomètres en fonction de la contrainte met en évidence l'absence quasi-totale de torsion/flexion pouvant intervenir lors de la réalisation des essais. De plus, les faibles déformations de cisaillement relevées ( $\varepsilon_s$  mesuré grâce aux rosettes) permettent d'exclure la présence d'un cisaillement parasite (figure III-4).

### ***1.A.2) Analyse mésoscopique***

La chute de rigidité du matériau est illustrée par la diminution quasi-identique des différents modules caractéristiques au cours de l'essai : le module en début de déchargement ( $E^u$ ), en début de rechargement ( $E^r$ ) et le module apparent ( $E^{ap}$ ), (figure III-5). Le module apparent, bien que plus faible que les deux autres modules, fournit une bonne représentation du comportement du matériau. Les trois courbes présentent une rupture de pente (plus ou moins marquée) située après que les cycles de décharge/recharge aient été effectués à une contrainte maximale proche de l'état de saturation de la fissuration (vers 178 MPa environ). La diminution de rigidité du matériau peut aussi être observée à travers le paramètre D, paramètre d'endommagement introduit par Kachanov [Kachanov-1958] tel que :

$$D = 1 - \frac{E_n^{ap}}{E^0} \quad (\text{Equation 1})$$

avec :  $E_n^{ap}$  : module apparent au cycle n.

$E^0$  : module élastique initial du matériau non endommagé.

Ce paramètre normatif permet de s'affranchir d'une partie de la dispersion des résultats entre les différents essais liée à la dispersion des éprouvettes. La figure III-4-A montre l'évolution de D en fonction de la contrainte maximale atteinte à chaque cycle de décharge-recharge pour les deux essais réalisés. Au delà de la limite élastique, D croît de façon linéaire avec la contrainte ; i.e. la rigidité du matériau diminuant donc de manière constante au cours de l'essai jusqu'à environ 200 MPa, valeur proche des 80% d'endommagement. Le changement de pente correspond au moment où les efforts sont repris par les fils longitudinaux avant la rupture finale du matériau. Cette valeur asymptotique est proche de  $D_{asymp}^{th} = 1 - (0,52 \cdot V_f \cdot E_f / E^0) = 0,78$ . Cela confirme l'hypothèse que seuls les fils longitudinaux supportent la charge en fin de traction.

Cette évolution, sigmoïdale, est présente sur l'ensemble des paramètres suivis tels que les déformations résiduelles (figure III-6-B) et les largeurs des cycles à mi-hauteur (figure III-6-C). L'augmentation de la largeur à mi-hauteur des boucles de déchargement-rechargement est

caractéristique d'un affaiblissement de la liaison fibre-matrice favorisant le glissement des fibres dans la gaine matricielle.

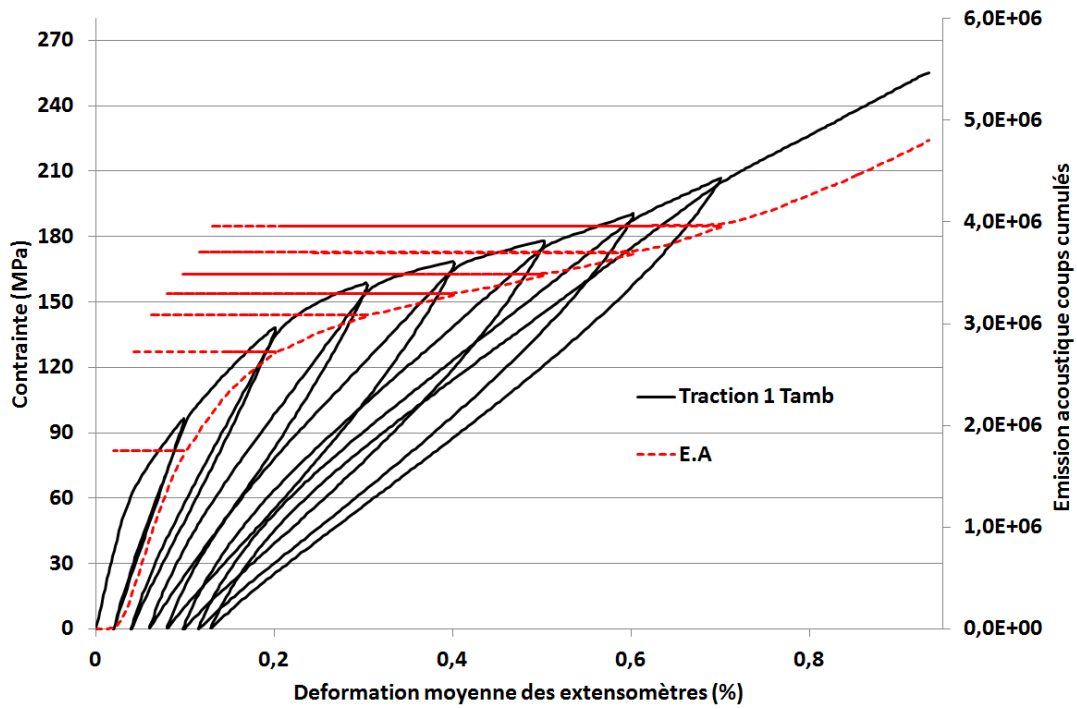


Figure III-1 : Courbes "contrainte-déformation" et "émission acoustique-déformation", (traction cyclée à température et atmosphère ambiante à 0,1mm/min, Cerasep®A40C)

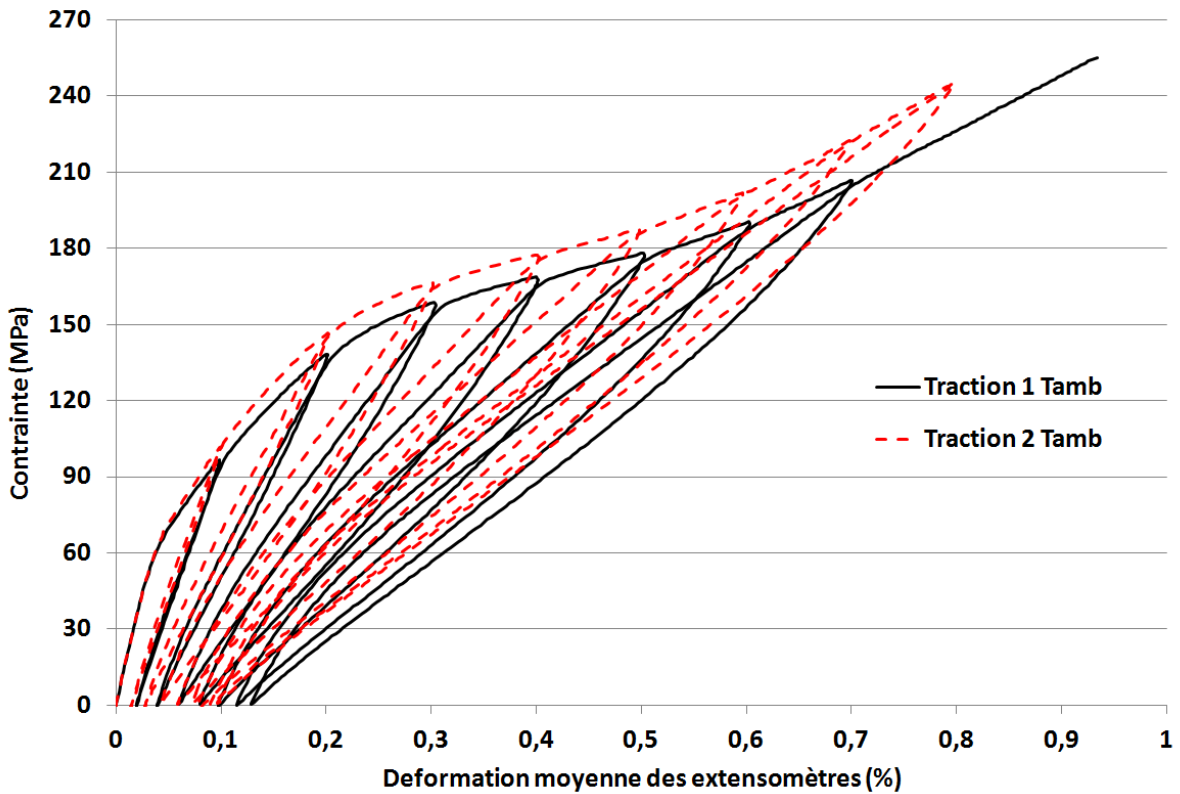


Figure III-2 : Courbes "contrainte-déformation", (tractions cyclées réalisés à température et atmosphère ambiante à 0,1mm/min, Cerasep®A40C)

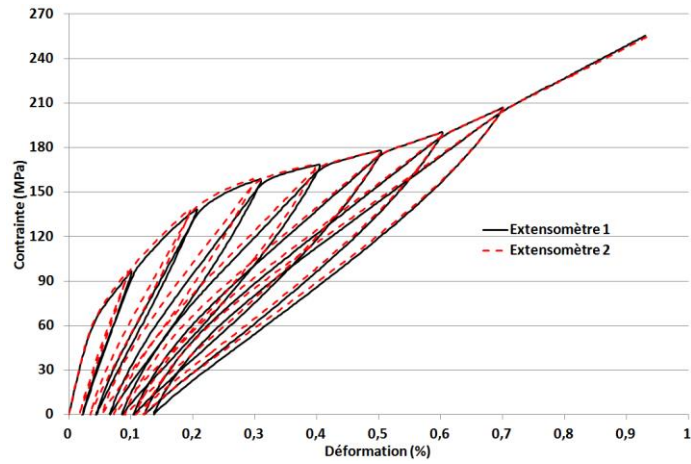


Figure III-3 : Courbes "contrainte-déformation" tracées à partir des deux extensomètres équipant l'éprouvette, (traction cyclée à température et atmosphère ambiante, Cerasep®A40C)

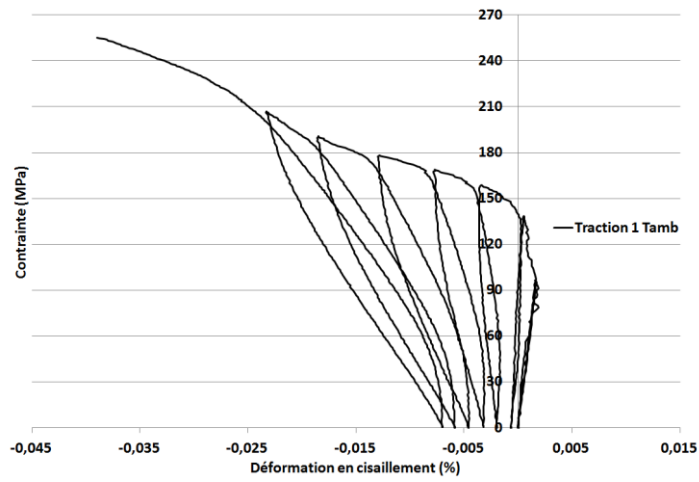


Figure III-4 : Très faibles valeurs des déformations de cisaillement obtenues au cours d'un essai de traction cyclée à température et atmosphère ambiante, Cerasep®A40C

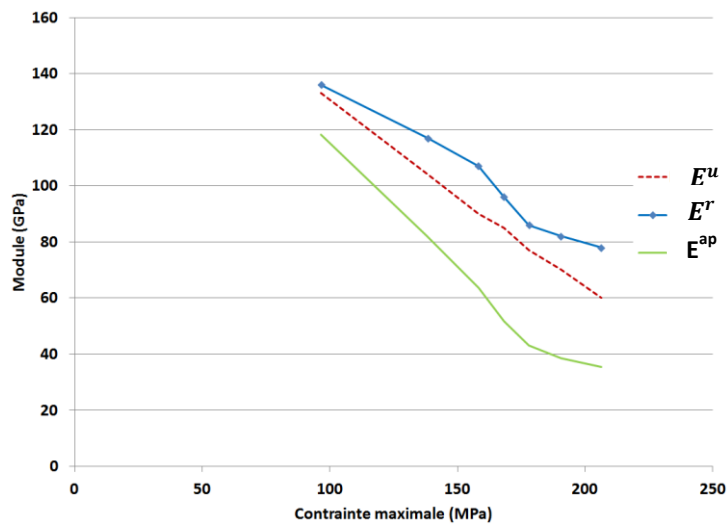


Figure III-5 : Evolution des trois différents modules identifiés à partir des cycles de déchargement/rechargement, (traction cyclée à température et atmosphère ambiante, Cerasep®A40C)

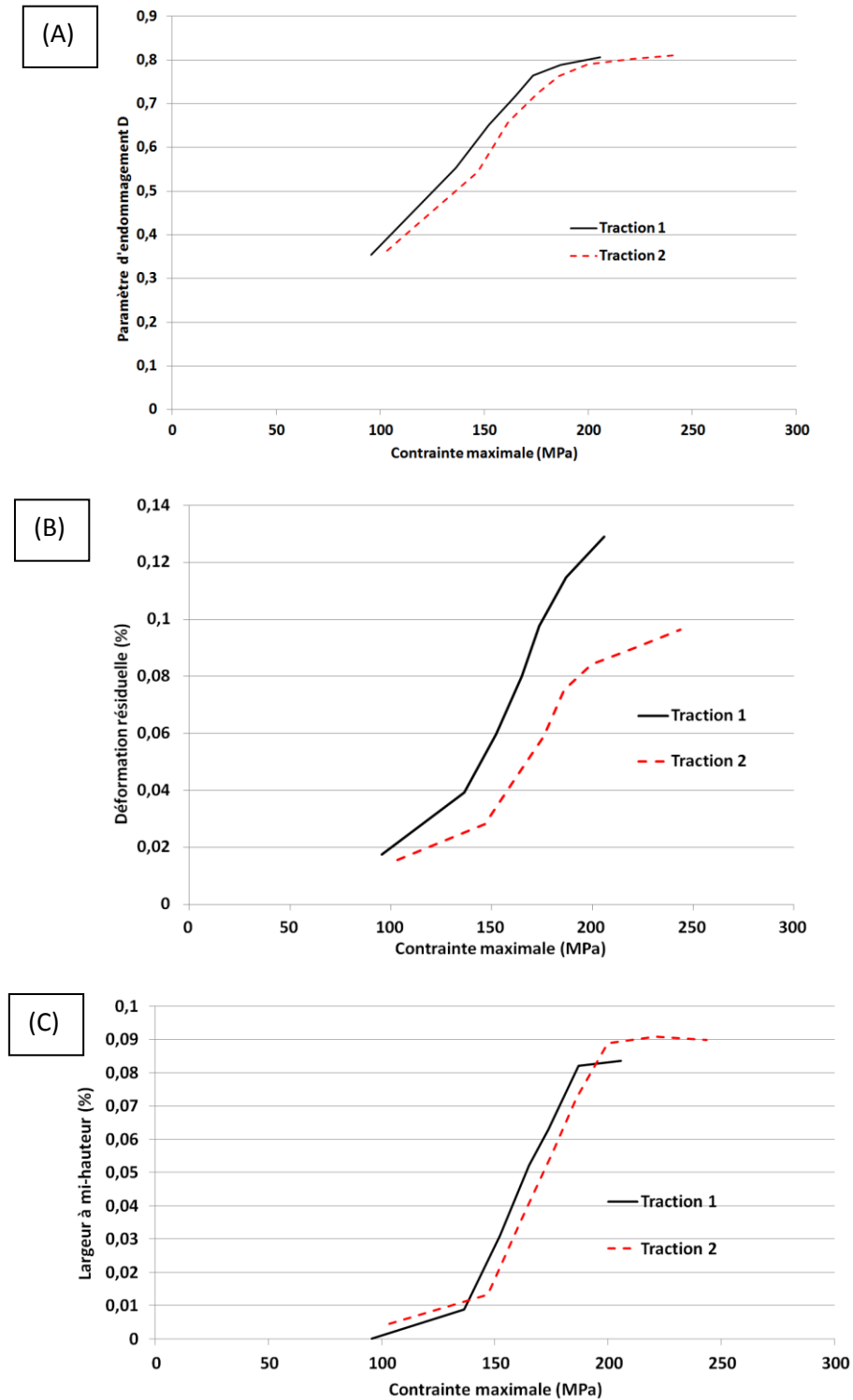


Figure III-6 : Paramètres d'endommagement suivis au cours de l'essai de traction cyclée à température et atmosphère ambiante, (A) Paramètre d'endommagement D, (B) Déformation résiduelle et (C) Largeur à mi-hauteur, Cerasep® A40C

Pour les deux essais de traction, il est possible à partir des cycles de séparer déformations élastiques ( $\epsilon^e$ ) et anélastiques ( $\epsilon^{an}$ ) elles mêmes décomposées en déformation résiduelles ( $\epsilon^r$ ) et en déformations réversibles ( $\epsilon^s$ ) (cf. chapitre II).

La figure III-7, montre que, dès que la fissuration apparaît au sein de la matrice (au niveau du coude de la courbe) la déformation anélastique totale augmente fortement, venant dépasser la



contribution de la déformation élastique. Pour cette dernière, il est possible de constater que c'est la part réversible qui est prépondérante (i.e.  $\epsilon^r$  reste peu élevée).

La figure III-8 permet de visualiser la répartition des différentes déformations en fonction de la contrainte maximale appliquée à chaque cycle de déchargement-rechargement. Comme le montrait la figure III-7, lors du premier cycle (à 0,1% de déformation), il y a très peu de déformation non élastique ; ceci est cohérent avec le fait que l'endommagement est faible et que peu de fissures se sont formées. Dès que la contrainte devient plus importante, l'endommagement et la fissuration se généralisent à l'ensemble du matériau ; la conséquence est une augmentation de la part non élastique au sein des déformations. Les déformations résiduelles tendent vers un plateau aux alentours de 20% de la déformation totale, alors que les déformations dues aux glissements augmentent au cours de l'essai. L'ensemble des déformations anélastiques représentent environ 60% et les déformations élastiques 40%. Cette proportion est en accord avec la littérature [Grippon-2013]. La part prise par les glissements dans les déformations anélastiques ( $\frac{\epsilon^g}{\epsilon^{an}}$ ) augmente au cours de l'essai pour atteindre près de 65% à la fin. Ce qui confirme l'affaiblissement de la liaison fibre-matrice et le glissement qui se met en place des fibres dans la gaine matricielle.

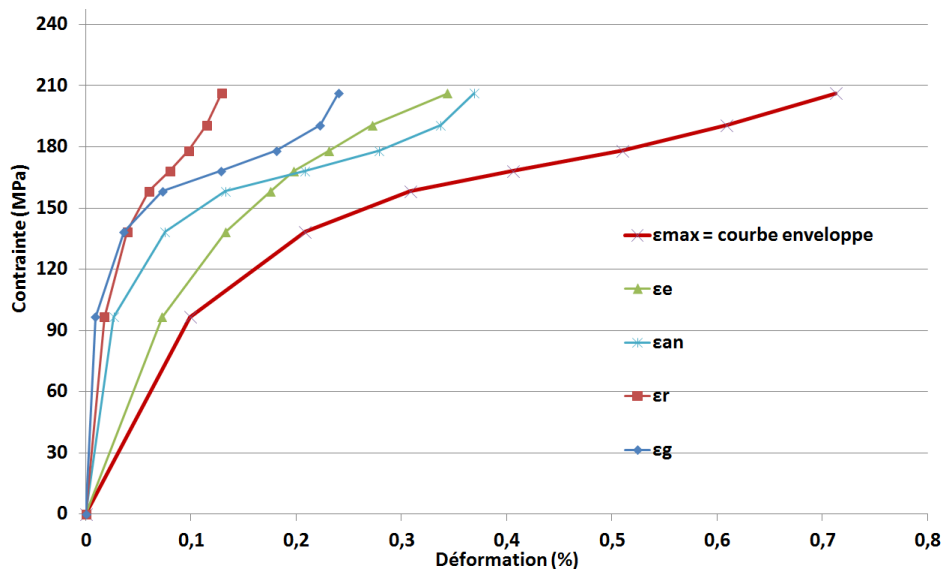


Figure III-7 : Evolution des différentes composantes de la déformation totale (tractions cyclée à température et atmosphère ambiante, Cerasep®A40C)

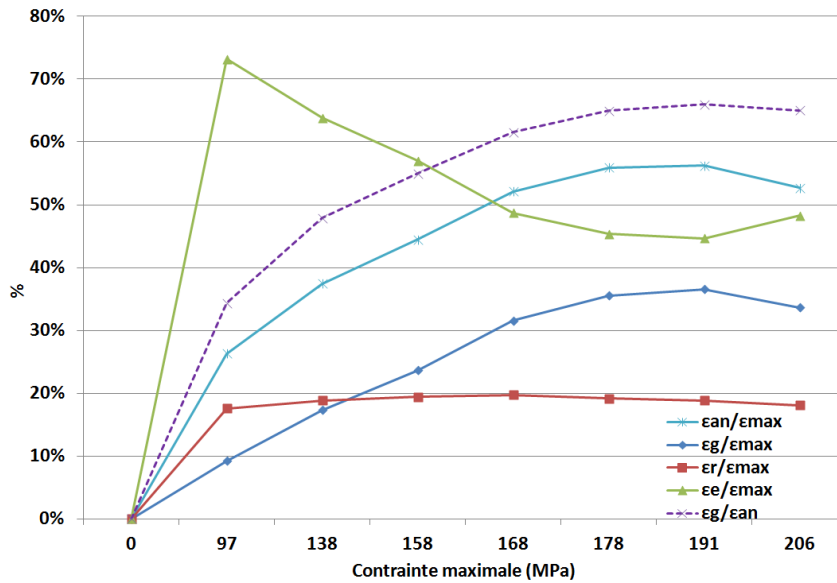


Figure III-8 : Evolution relative des déformations anélastiques et de la part prise par les glissements dans celle-ci ainsi que les déformations élastiques, et résiduelles, en fonction de la contrainte maximale appliquée lors de chaque cycle de déchargement-rechargement, (traction cyclée à température et atmosphère ambiante, Cerasep®A40C)

### I.A.3) Observations microscopiques

La fissuration d'endommagement mécanique se propage perpendiculairement aux fibres longitudinales (supportant la charge dans le cas d'un essai de traction à 0°) et est traversante. Cette fissuration est bien visible au sein du seal-coat (figure III-9). Le pas de fissuration, représentant la distance entre chaque fissure, est de  $307 \pm 120 \mu\text{m}$  au sein du seal-coat (tableau III-1). L'architecture multiséquencée de la matrice contribue à complexifier et augmenter le chemin de fissuration (figure III-10). En effet, au sein de la matrice multi-séquencée, on peut voir une fissure se propageant à travers les deux premières couches de la matrice jusqu'à la première déviation entre la couche de [Si-B-C] et la couche de SiC (a). Cette fissure se propage ensuite à travers les deux couches suivantes de matrice (b) pour de nouveau être déviée entre la couche de [B-C] et la couche de SiC (c). Dans les fils longitudinaux, le pas de fissuration est plus faible,  $104 \pm 70 \mu\text{m}$ . Ces fissures sont déviées à l'interface fibre/matrice au niveau de l'interphase en pyrocarbone (figure III-12), permettant leur pontage par des fibres longitudinales (figure III-11).

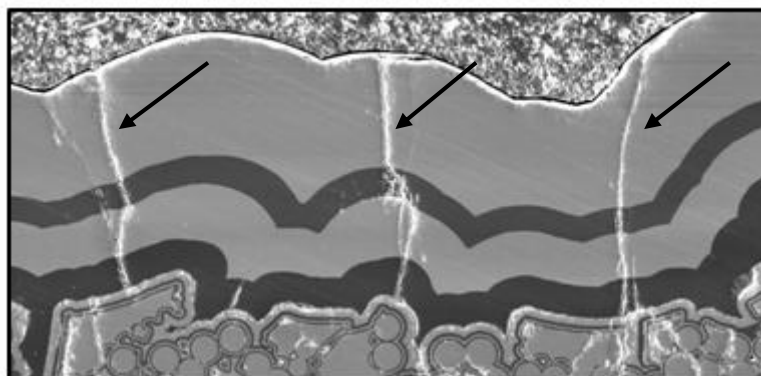


Figure III-9 : Multifissuration du seal-coat, traction cyclée à température et atmosphère ambiante, cliché réalisé par microscopie électronique à balayage, Cerasep®A40C

	Pas de fissuration	Ecart type
Seal coat ( $\mu\text{m}$ )	307	$\pm 120$
interfil ( $\mu\text{m}$ )	186	$\pm 80$
Intrafil T ( $\mu\text{m}$ )	315	$\pm 140$
intrafil L ( $\mu\text{m}$ )	104	$\pm 70$

Tableau III-1 : Pas de fissuration en fonction de la localisation de la fissure au sein du matériau, (traction cyclée à température et atmosphère ambiante)

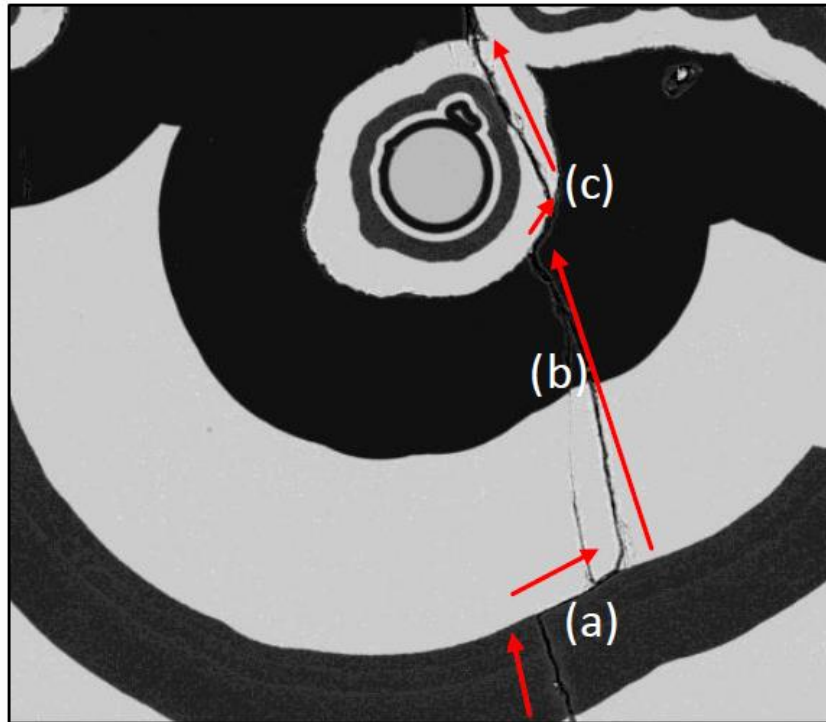


Figure III-10 : Déviation de la fissure au sein des différentes couches de la matrice multi-séquentielle, traction cyclée à température et atmosphère ambiante, cliché réalisé par microscopie électronique à balayage, Cerasep®A40C

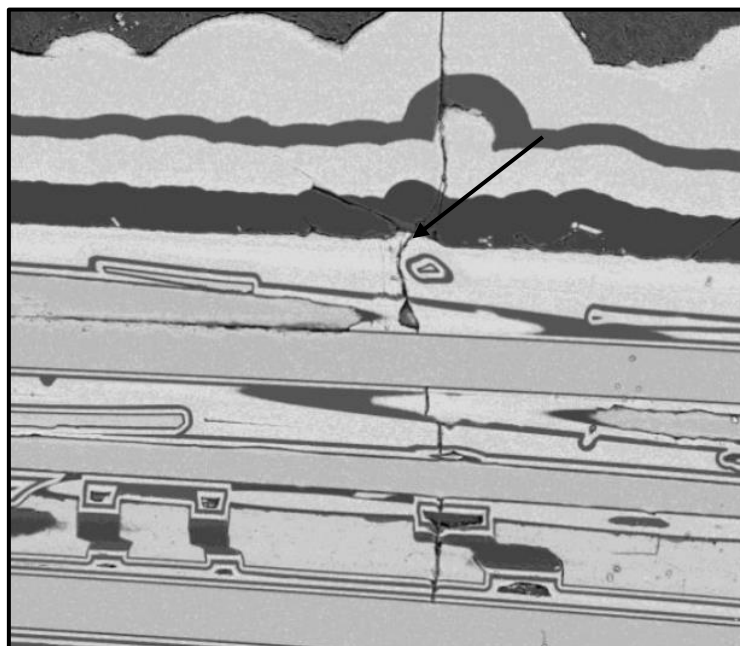


Figure III-11 : Fissure intrafil longitudinale pontée par les fibres, traction cyclée à température et atmosphère ambiante, cliché réalisé par microscopie électronique à balayage, Cerasep®A40C

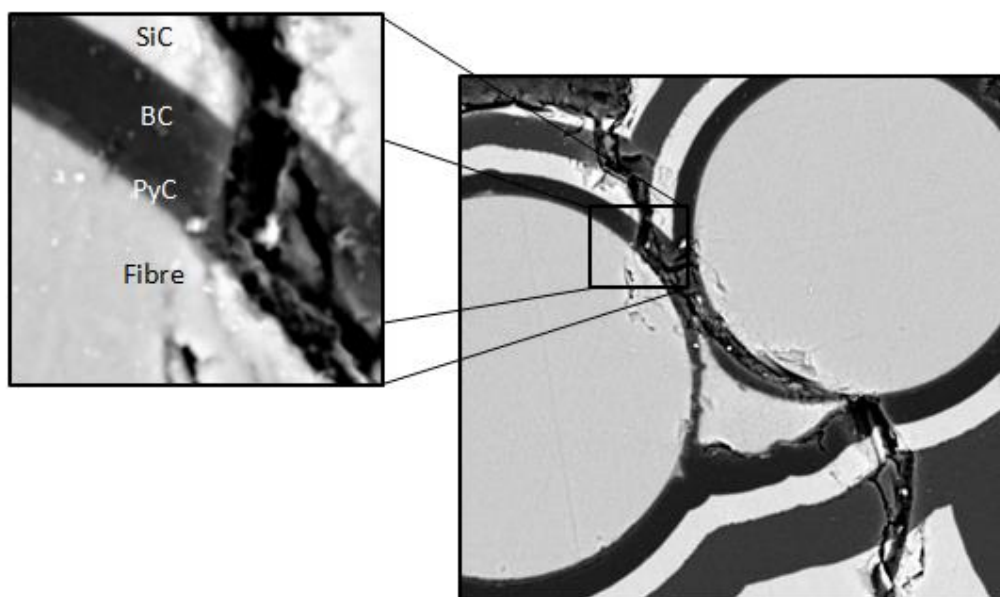


Figure III-12 : Déviation d'une fissure au sein de l'interphase en pyrocarbone, traction cyclée à température et atmosphère ambiante, cliché réalisé par microscopie électronique à balayage, Cerasep®A40C

### Faciès de rupture

Le microscope électronique à balayage a également permis d'effectuer des micrographies sur les faciès de rupture des différentes éprouvettes. Les observations mettent en évidence les faciès miroirs des ruptures de fibre. Ce faciès de rupture est caractéristique d'une **rupture fragile de la fibre** engendrée par la présence de défauts au sein de la fibre. La plupart des fibres présentant un faciès miroir sont déchaussées et par conséquent déliées de la matrice. Ainsi les faciès miroir sont rarement dans un même plan, mais dans une zone « chahutée » avec de nombreuses fibres déchaussées par paquets, (figure III-13). Ces zones chahutées s'expliquent par le fait que le défaut le plus sévère a une position aléatoire dans la fibre. La position de la rupture se retrouve donc être aléatoire, et les miroirs ne sont pas de ce fait à la même hauteur [De Melo-Loseille-2010].

La présence de nombreuses fibres sans leur gaine de matrice est liée au comportement endommageable du matériau. La fissure se propage et est déviée au niveau de l'interphase en carbone, entraînant des décohésions des interfaces fibre/matrice avec un glissement de la fibre et une surcharge de cette dernière. La rupture se passant le long de cette longueur surchargée, des déchaussements fibre/matrice se produisent (figure III-13). Ces déchaussements varient d'un fil à l'autre. Les fils en bord d'éprouvette ont des longueurs de déchaussement (environ **253 ± 125 µm**) bien plus importantes que les fils présents au milieu du matériau (environ **73 ± 30 µm**). Un chargement non homogène entre la surface et le cœur peut en être l'origine. Il est aussi possible de venir observer des décohésions en mode II au sein de la matrice intrafil (figure III-14), allongeant le chemin de propagation de la fissure avant d'atteindre la fibre.

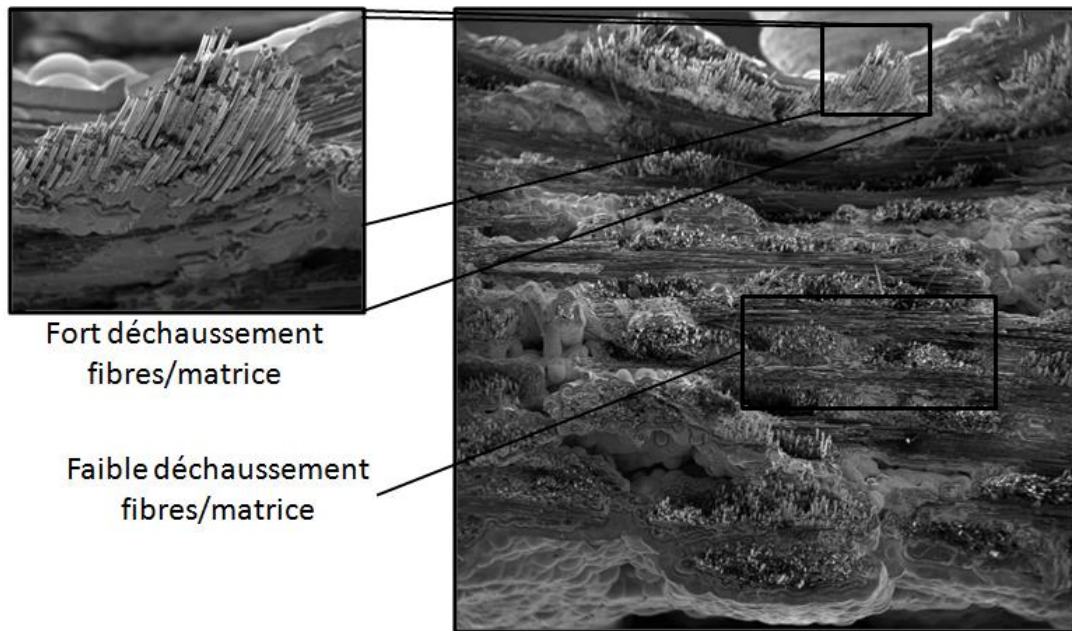


Figure III-13 : Comportement endommageable du matériau. Le déchaussement fibres-matrice est plus important en bord de matériau qu'en son centre où la rupture apparaît de manière plus fragile, cliché réalisé par microscopie électronique à balayage, Cerasep®A40C

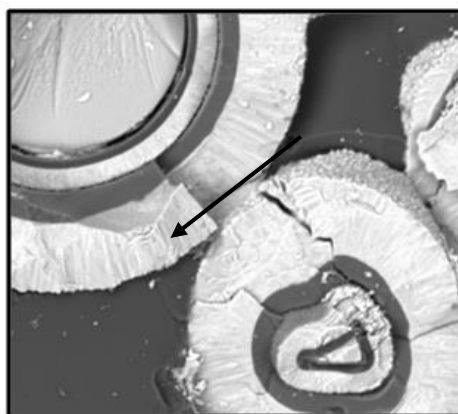


Figure III-14 : Déviation en mode II de la fissure au sein de la matrice intrafil, cliché réalisé par microscopie électronique à balayage, Cerasep®A40C

## Conclusion

Les deux essais de traction réalisés à l'ambiante selon l'axe des fibres ont fourni de nombreuses informations. Ils ont en premier lieu, montré que le matériau a bien **un comportement non linéaire élastique endommageable** typique des CMC renforcés de fibres longues. Cela est illustré par la **baisse des divers modules** et par l'augmentation de l'émission acoustique. Via les observations microscopiques, deux types d'endommagement prédominant : (i) **l'augmentation de la fissuration transverse** et (ii) **la décohésion matricielle entre les différentes couches de la matrice multi-séquentée**. Cette décohésion favorise la déviation en mode II de la fissure, allongeant son chemin de fissuration, tout en dissipant une plus grande énergie permettant ainsi de réduire la propagation des fissures à cœur du matériau et donc de retarder les surcharges des fibres longitudinales et par conséquent leur rupture.

## **I.B) Comportement mécanique quasi-statique à haute température sous atmosphère inerte**

Dans l'optique de pouvoir clairement identifier l'influence de chaque facteur sur le comportement mécanique du matériau soumis à une sollicitation thermomécanique sous atmosphère oxydante, il est important de connaître d'abord l'influence intrinsèque de la température sur le comportement en traction quasi-statique du matériau. Pour cela, deux essais de traction ont été réalisés à haute température (800°C) sous atmosphère neutre via une machine Instron 8861.

### ***I.B.1) Analyse mésoscopique du comportement mécanique en traction à haute température (avec cycle de décharge/recharge)***

La figure III-15 présentant la courbe contrainte – déformation montre là encore un comportement non linéaire élastique endommageable typique d'un CMC. Une diminution du module initial, d'environ 20% est mesurée par rapport à sa valeur à température ambiante ( $E^0 = 138 \pm 8$  GPa au lieu d'environ 184 GPa à température ambiante). Cette diminution est supérieure à celles mises en évidence par les études conduites dans le cadre du GS4C « Comportement thermomécaniques des composites céramique-céramique » avec un SiC/SiC de première génération : diminution de 10% à 1200°C et 26% à 1400°C. Par contre la valeur du pseudo-module en fin de traction (module tangent déterminé sur la seconde partie linéaire),  $E \approx 20 \pm 2$  GPa, est similaire à la valeur de  $25 \pm 5$  GPa de l'essai effectué à l'ambiante. Il correspond à la reprise des efforts par les fils longitudinaux, juste avant la rupture. Cela permet d'être confiant quant à l'absence de dégradation des fils dans cet environnement. Les valeurs obtenues à rupture à 800°C sont de  $\sigma^{rup} \approx 280 \pm 2$  MPa et  $\epsilon^{rup} \approx 1\%$

De manière similaire aux essais à température ambiante, une diminution des différents modules est mesurée avec la progression de l'endommagement (figure III-16). Une rupture de pente dans la diminution des modules est mise en évidence dès que la fissuration du matériau est proche de la saturation (aux environs des 160 MPa). Cependant, au contraire des deux autres modules, la décroissance du module élastique  $E^u$ , est nettement plus importante qu'à l'ambiante.

Les faibles déformations résiduelles constatées lors de la réalisation des cycles (figure III-17-B) sont cohérentes avec le fait que l'essai est effectué à une température proche de celle d'élaboration, impliquant une importante relaxation des contraintes résiduelles d'origine thermique. De même, l'ouverture des cycles à mi-hauteur traduisent des contraintes de cisaillement plus élevées à relier à un meilleur contact fibre/matrice (figure III-17-C). Par contre, le taux d'endommagement  $D$  est relativement identique entre l'essai réalisé à température ambiante et celui à 800°C (figure III-17-A). Dans tout les cas, les variations de ces trois paramètres prennent également la forme d'un plateau dès que la fissuration matricielle arrive à saturation. Avec l'augmentation de la température, il y a une diminution de l'endommagement pour les faibles contraintes, dû à une relaxation des contraintes résiduelles à 800°C. Cela est confirmé par les déformations résiduelles.

La comparaison entre un essai réalisé à haute température sous argon et un essai réalisé à température ambiante montre peu de différence au niveau de la courbe enveloppe et des débuts de cycles de décharge/recharge effectués tous les 0,1% (figure III-18).

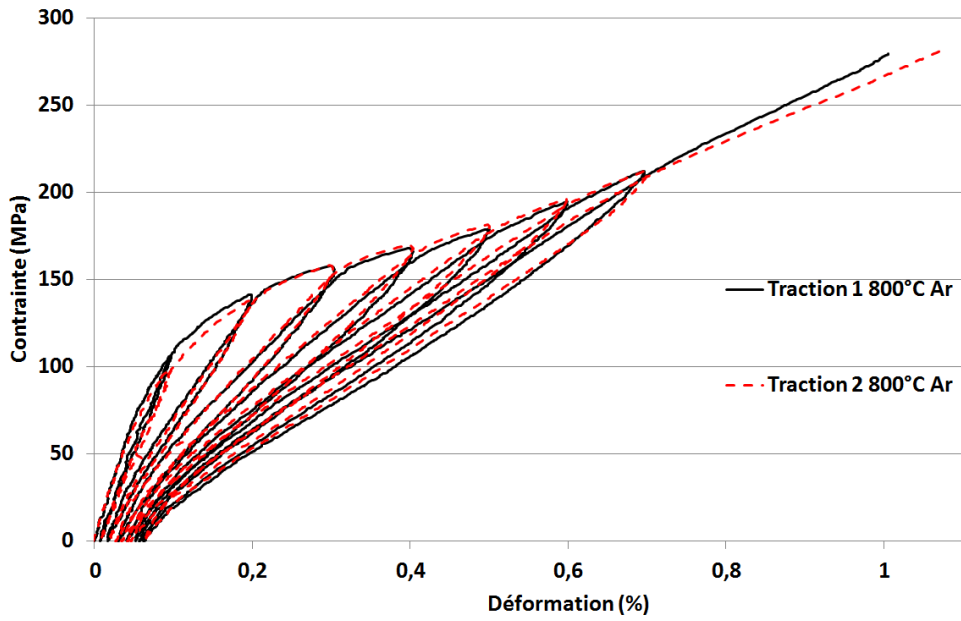


Figure III-15 : Courbes "contrainte-déformation" des deux essais de traction réalisés à 800°C sous Argon à 0,1mm/min (avec cycles de décharge/recharge) , Cerasep®A40C

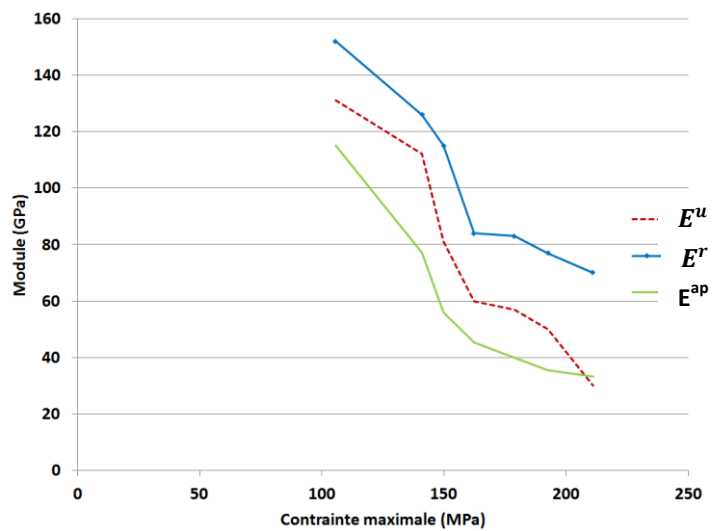


Figure III-16 : Evolution des trois différents modules issus des cycles de déchargement/rechargement, (traction cyclée à 800°C sous Argon, Cerasep®A40C)

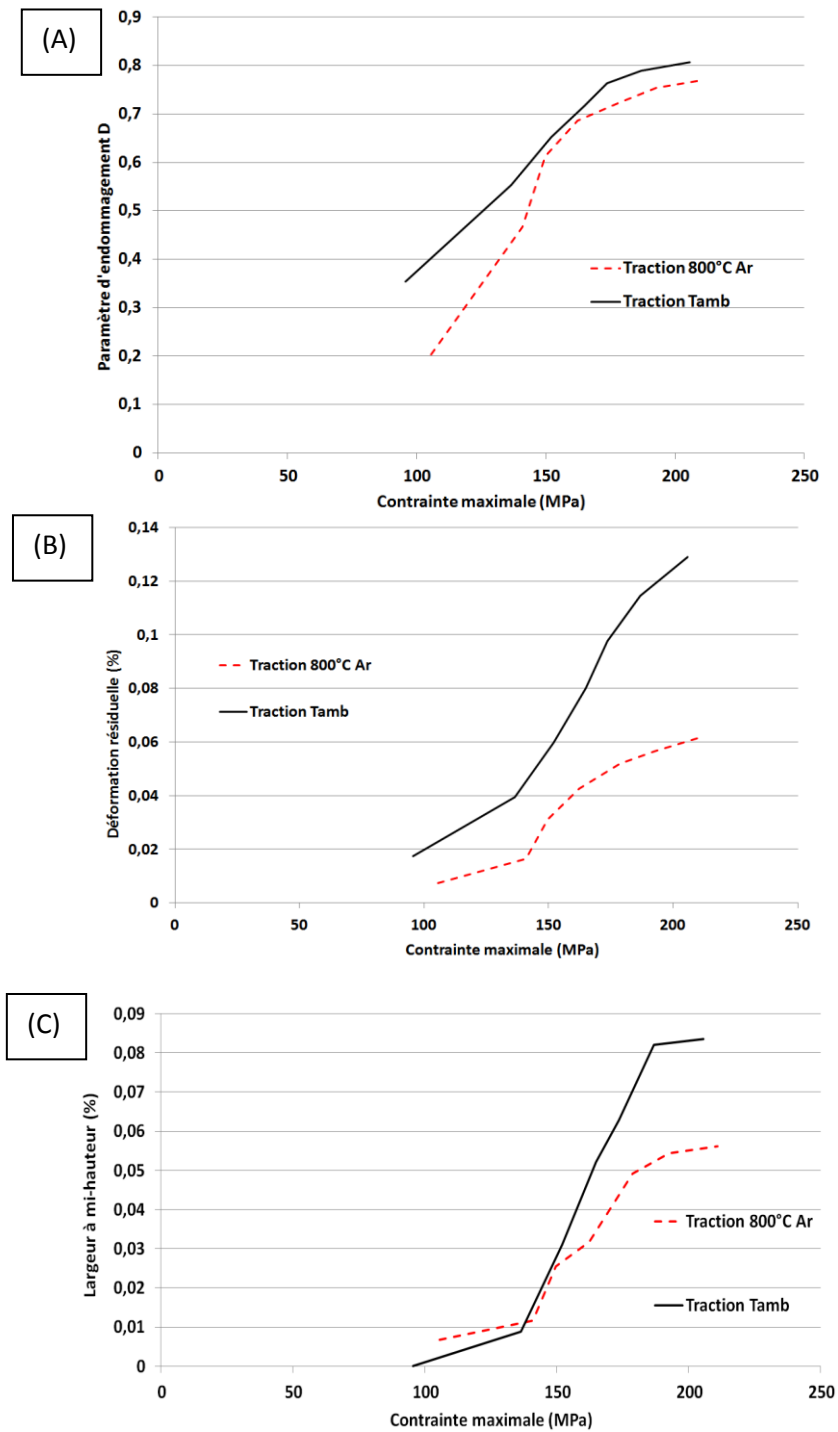


Figure III-17 : Paramètres d'endommagement suivis au cours de l'essai de traction cyclée à température et atmosphère ambiante, (A) Taux d'endommagement D, (B) Déformation résiduelle et (C) Largeur à mi-hauteur, essais de traction à température et atmosphère ambiante (trait plein) et à 800°C sous Ar (trait pointillé), Cerasep®A40C



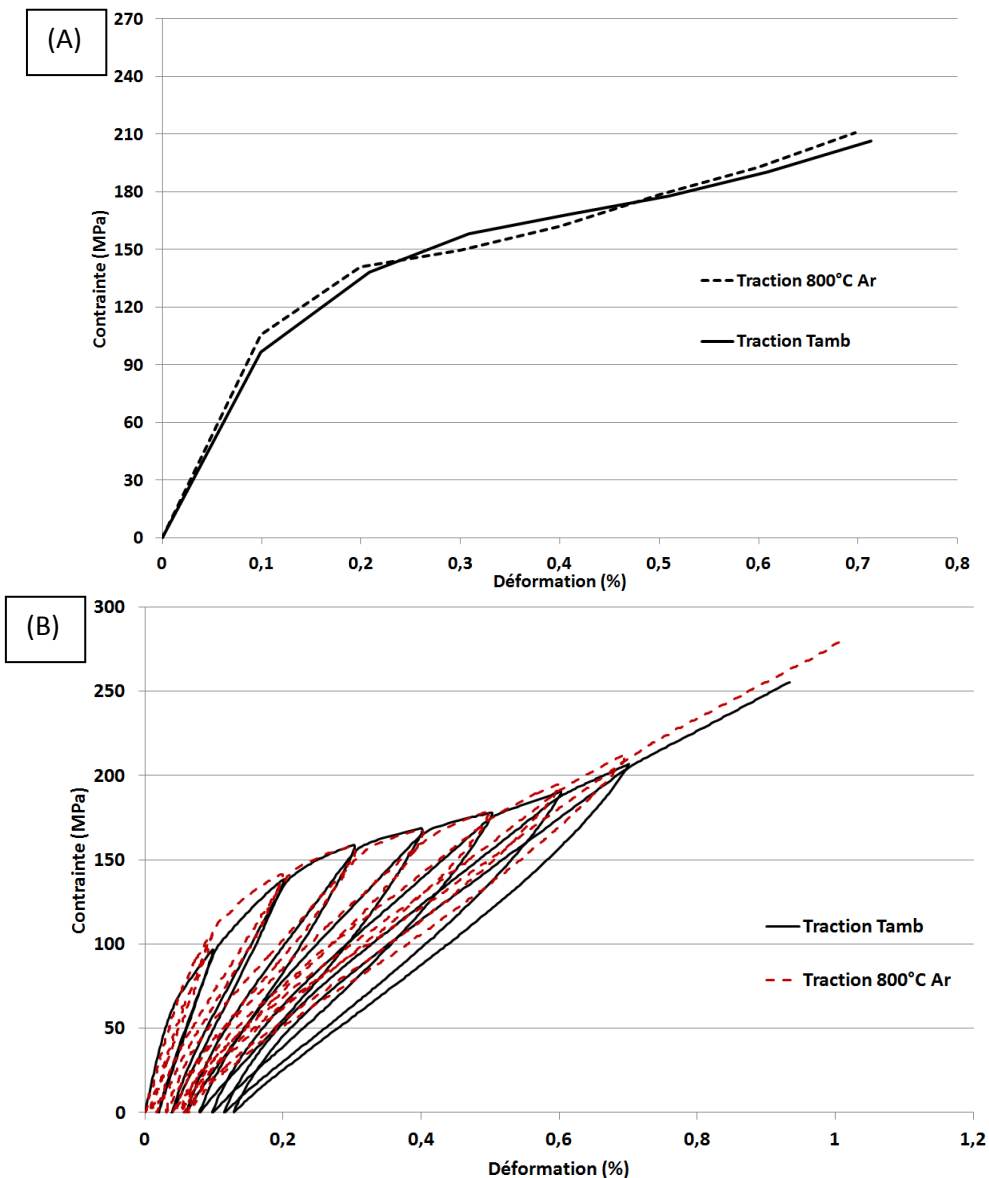


Figure III-18 : (A) courbe enveloppe et (B) courbe complète, essai de traction cyclée à température et atmosphère ambiante (trait plein) et un essai de traction cyclée à 800°C sous Argon (trait pointillé) à 0,1mm/min, Cerasep®A40C

Lors de la fissuration matricielle, il y a une augmentation des déformations anélastiques due aux divers glissements (figures III-19 et III-20) nettement plus importante qu'à l'ambiante, ce qui est cohérent avec la partition des déformations.

Comme lors de la traction à température ambiante, lors du premier cycle (à 0,1% de déformation), il y a très peu de déformation anélastique. Ce très faible niveau de déformation est encore cohérent avec un endommagement faible ( $D=0,2$ , peu de fissures formées). L'évolution des déformations résiduelles ( $\epsilon^r$ ) tend vers un plateau à un niveau plus faible que précédemment (aux alentours de 10% de la déformation totale), alors que les déformations dues aux glissements ( $\epsilon^g$ ) augmentent au cours de l'essai tout en ne dépassant pas les 40%. Une fois de plus cela est similaire à l'essai réalisé à température ambiante. Cela prouve, tout comme la similitude des modules lors de la reprise de la charge par les fils longitudinaux, qu'il n'y a pas d'effet de la thermique impliqué dans l'endommagement du matériau. Cette fois-ci la répartition finale des déformations est de 50/50 entre les déformations élastiques et anélastiques. La part prise par les glissements dans les

déformations anélastiques ( $\frac{\epsilon_g}{\epsilon_{an}}$ ) augmente rapidement en début d'essai pour atteindre près de 75% dès le second cycle de décharge/recharge. Ce qui confirme l'affaiblissement de la liaison fibre-matrice et le glissement plus important que lors de l'essai à température ambiante.

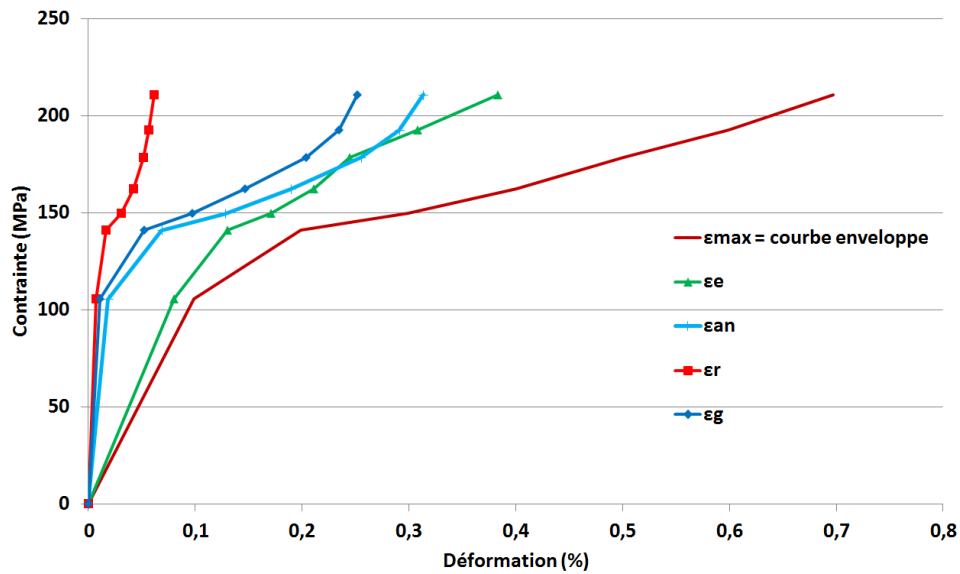


Figure III-19 : Evolution des différentes composantes de la déformation totale, (tractions cyclée à 800°C sous Ar, Cerasep®A40C)

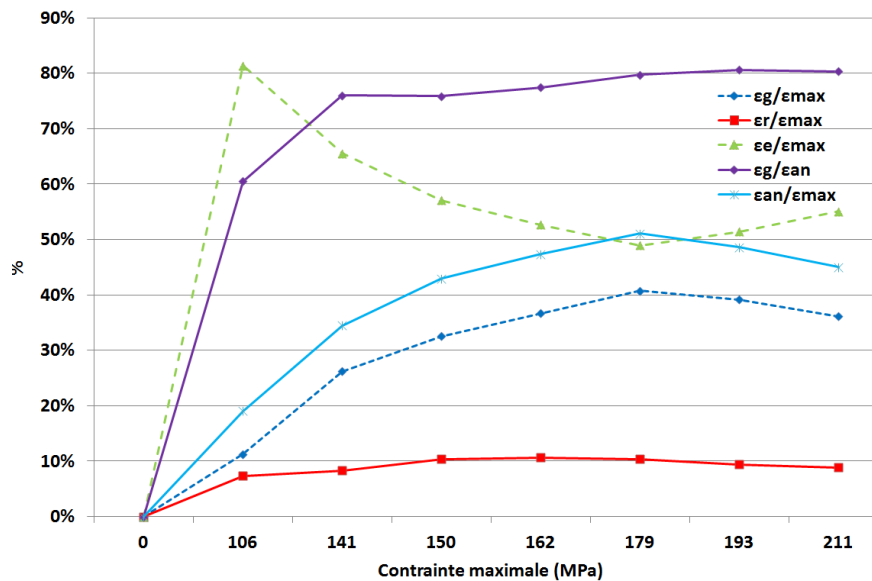


Figure III-20 : Evolution relative des déformations anélastiques et de la part prise par les glissements dans celle-ci ainsi que les déformations élastiques, et résiduelles, en fonction de la contrainte maximale appliquée lors de chaque cycle de déchargement-rechargement, (traction cyclée à 800°C sous Ar, Cerasep®A40C)

### I.B.2) Observations microscopiques

Les observations microscopiques du matériau permettent de relever un pas de fissuration au sein du seal-coat légèrement plus faible que celui relevé à température ambiante bien que, en prenant compte de l'écart-type, les résultats soient du même ordre de grandeur avec une très faible dispersion (tableau III-2). La fissuration au niveau des différentes couches matricielles contenant du

bore ne présente pas d'ouverture de fissure plus importante (figure III-21). Cela confirme le bon fonctionnement du balayage d'argon par l'absence d'oxydation.

Traction cyclée à 800°C sous Ar		
	Pas de fissuration	Ecart type
Seal coat ( $\mu\text{m}$ )	260	$\pm 138$
interfil ( $\mu\text{m}$ )	92	$\pm 34$
intrafil T ( $\mu\text{m}$ )	337	$\pm 50$
intrafil L ( $\mu\text{m}$ )	91	$\pm 50$

Tableau III-2 : Pas de fissuration en fonction de la localisation de la fissure au sein du matériau, (traction cyclée à 800°C sous Ar)

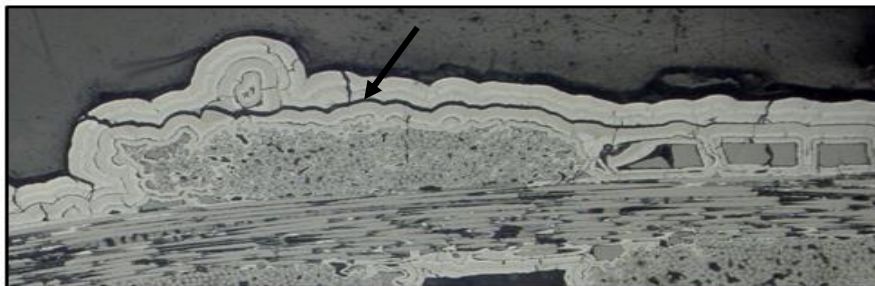


Figure III-21 : Fissure au sein du seal-coat et absence de consommation des phases contenant du bore, Micrographie optique, (traction cyclée à 800°C sous Ar, Cerasep®A40C)

### Faciès de rupture

L'observation du faciès de rupture met en évidence des fibres déchaussées sur des longueurs plus importante que lors de l'essai à température ambiante (environ  $350 \mu\text{m} \pm 140 \mu\text{m}$ ). Cela reste cohérent avec la partition des déformations, les glissements étant rapidement très important et plus élevés que lors des essais à température ambiante. Par contre, ces fibres déchaussées se retrouvent, de manière similaire aux essais précédents, sur le bord du composite (figure III-22-A). Cela est en accord avec l'augmentation du transfert de charge fibre/matrice mentionné précédemment.

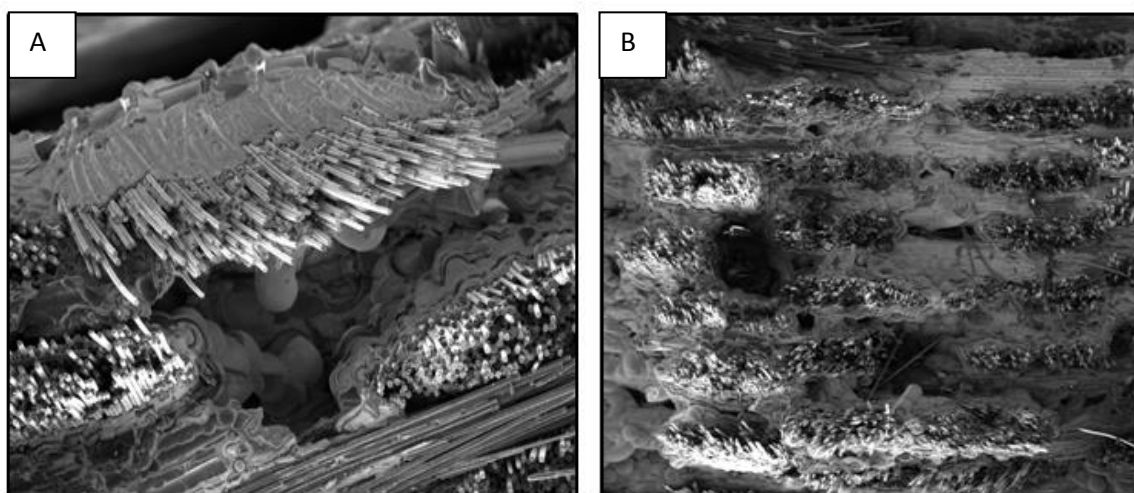


Figure III-22 : Comportement endommageable du matériau. Le déchaussement fibres-matrice est plus important en bord (A) de matériau qu'en son centre (B), (traction cyclée à 800°C sous Ar, Cerasep®A40C), clichés obtenu par microscopie électronique à balayage

## Conclusion

*L'effet intrinsèque de la température sur le comportement en traction du matériau ne semble pas critique vis-à-vis du comportement mécanique du matériau. Les courbes enveloppes sont relativement similaires mais la déconvolution des déformations est différente. En effet, à haute température, les déformations anélastiques réversibles sont plus importantes et rapidement plus présentes. Cela est cohérent avec des longueurs de déchaussement fibre/matrice, observables sur le faciès de rupture, plus élevées. Ces constatations sont en accord avec la littérature qui pour une température inférieure à celle de début de fluage des fibres ne met pas en avant de phénomène mécanique purement dû à la thermique. Ainsi, pour la suite de l'étude, si des variations de comportement sous hautes températures sont mises en évidence, il sera possible d'écarter l'effet de la température, mais de corrélérer cela plutôt à l'oxydation des composants du matériau.*

### I.C) Fatigue thermique

La fatigue thermomécanique intégrant la notion de fatigue thermique c'est-à-dire l'alternance de cycle thermique passant d'une température élevée à une température faible, une série d'expérimentations a été réalisée afin de caractériser un éventuel endommagement induit par le cyclage thermique via des observations microscopiques.

Deux types de cyclages ont été réalisés (i) un cyclage quasi-statique avec des temps de montée et de descente en température lents (20°C/min) et (ii) un second cyclage, type « trempe », très éloigné des conditions statiques où la montée en température s'effectue toujours à 20°C/min mais par la suite le matériau est directement refroidi dans un grand volume contenant de l'eau à température ambiante. Les températures d'essais sont 800°C pour la température la plus élevée (température la plus élevée de cette étude) et 100°C pour la température basse, afin d'avoir une température proche de la température ambiante sans avoir la très forte latence thermique lors du refroidissement entre 100°C et 25°C. Dans les deux types de cyclage le palier de maintien à 800°C est de 30min. Ces essais sont réalisés dans un four tubulaire sous atmosphère neutre afin d'éviter l'oxydation de l'échantillon.

Au préalable, l'échantillon (un rectangle de 20x10x5 mm<sup>3</sup>) est poli sur ses deux tranches afin de pouvoir venir observer la présence ou non d'un éventuel endommagement au cours des différents cycles de fatigue.

### Résultats

La figure III-23 permet de voir que la réalisation de 15 cycles de fatigue thermique entre 100°C et 800°C n'endommage pas le matériau. En effet, aucune fissure n'a pu être mise en évidence à la suite des différents cycles. Cela n'est plus le cas lors d'un refroidissement brusque et rapide, type « trempe ». En effet, dès la première trempe des fissures importantes sont créées (figure III-24). Ces fissures sont transverses et débutent dans les coins des macroporosités, qui sont généralement des zones privilégiées d'amorçage de fissures. Elles se propagent à travers toute la section de l'échantillon d'un bord à l'autre en venant couper les fils en deux.

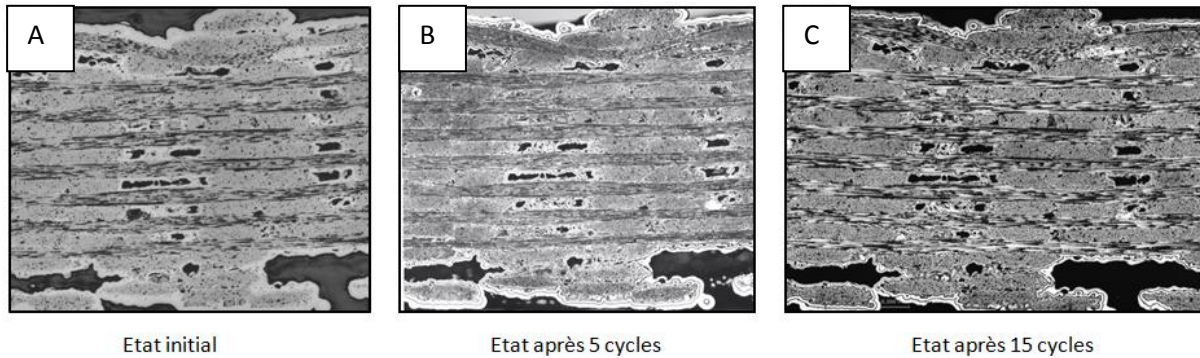


Figure III-23 : Microscopies optiques montrant l'état de la microstructure au cours des différents cycles thermiques, essai de fatigue thermique quasi-statique entre 100°C et 800°C avec rampes de 20°C/min (A40C). (A) état initial, (B) état après 5 cycles et (C) état après 15 cycles, Cerasep®A40C

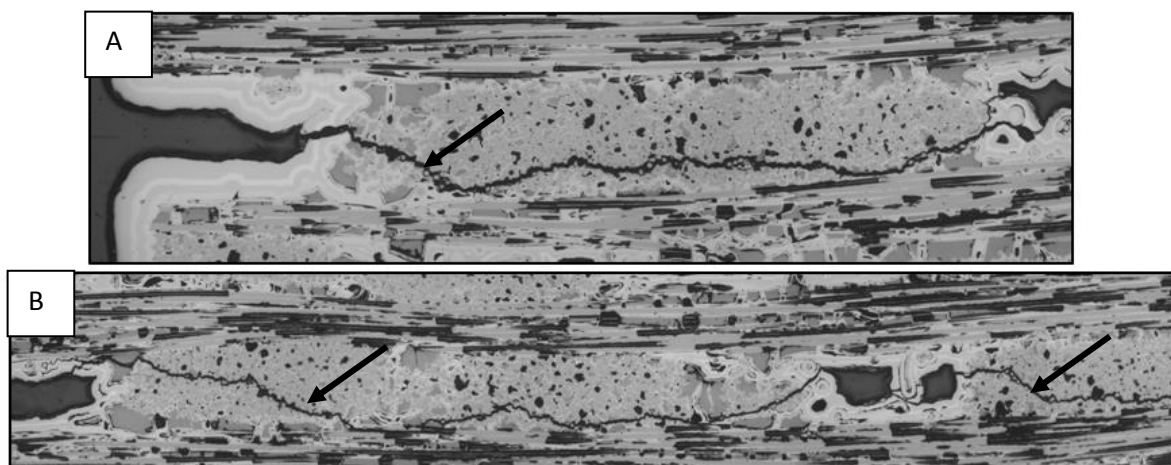


Figure III-24 : Microscopies optiques après la réalisation d'une trempe à la suite d'un palier de 30min à 800°C sous Ar, essai de fatigue thermique non statique (A40C). (A) fissure débutant en bord de matériau, (B) fissure se propageant de fil en fil par les macroporosités, Cerasep®A40C

## Conclusion

La réalisation de fatigue thermique dans des **conditions quasi-statique** est **non préjudiciable** pour le matériau (pour une température maximale de 800°C). Aucun endommagement et amorçage d'un début de fissuration n'est généré. A l'inverse, **le choc thermique** est lui **préjudiciable** avec la formation de fissures venant traverser le matériau de part en part. Les fissures se propagent de fil en fil via les coins des macropores. Il y a donc **une fréquence de sollicitation thermique**, inférieure à celle d'un choc thermique, à partir de laquelle **le matériau s'endommage**.

Dans la suite de ces travaux, il sera nécessaire de prendre en compte ce paramètre dans la réalisation des essais avec la présence de cyclages thermomécaniques si le cyclage thermique est réalisé à une fréquence élevée.

## II. Observation de deux niveaux de contraintes pour contrôler deux états d'endommagement différents

Comme cela a été présenté dans le premier chapitre, le réseau de fissuration et la localisation de l'endommagement dépendent fortement de la contrainte maximale subie par le matériau. Ensuite, la localisation de l'oxyde cicatrisant au sein du matériau suivra les chemins de propagation des fissures. L'ensemble des travaux ont été mené à deux contraintes différentes afin de mettre en évidence une éventuelle influence de la localisation de l'oxyde au sein du matériau sur son comportement mécanique. Ces contraintes ont été choisies de manière à permettre l'obtention de deux réseaux de fissuration bien distincts. Dans le but de pouvoir observer l'endommagement généré, deux essais de tractions ont été réalisés et interrompus à la contrainte souhaitée. Une fois celle-ci atteinte, un cycle de décharge/recharge a été réalisé pour caractériser l'état mésoscopique du matériau puis des observations macroscopiques ont été menées à bien.

### II.A) Etat d'endommagement pour un chargement de 70 MPa

D'après la courbe de la figure III-25 on peut constater qu'une contrainte de 70 MPa correspond à la zone de fin de linéarité. Les observations microscopiques effectuées à la suite d'un essai interrompu à cette contrainte de 70 MPa montre que l'endommagement reste localisé au sein du seal-coat et ne se propagent pas au-delà (figure III-26). Cette contrainte ne favorise donc pas les décohésions fibre/matrice au niveau de l'interphase, ni la fissuration intra-fils. Le pas de fissuration est plus important que pour les tractions menées jusqu'à rupture, preuve supplémentaire que pour ce chargement, l'endommagement reste très limité (tableau III-3).

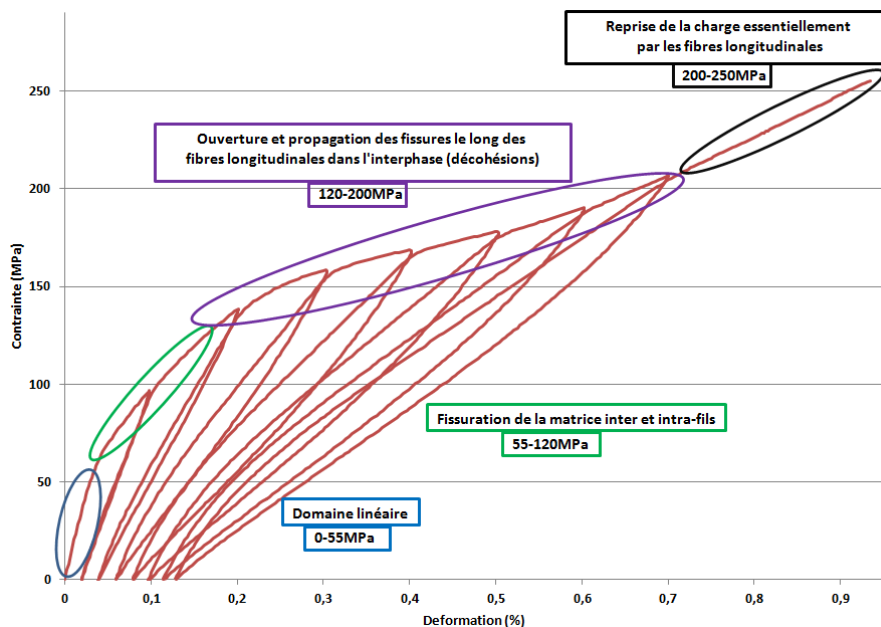


Figure III-25 : Courbe "contrainte-déformation" en traction (à 0,1mm/min) avec localisation des différents endommagements en fonction de la contrainte appliquée, Cerasep®A40C

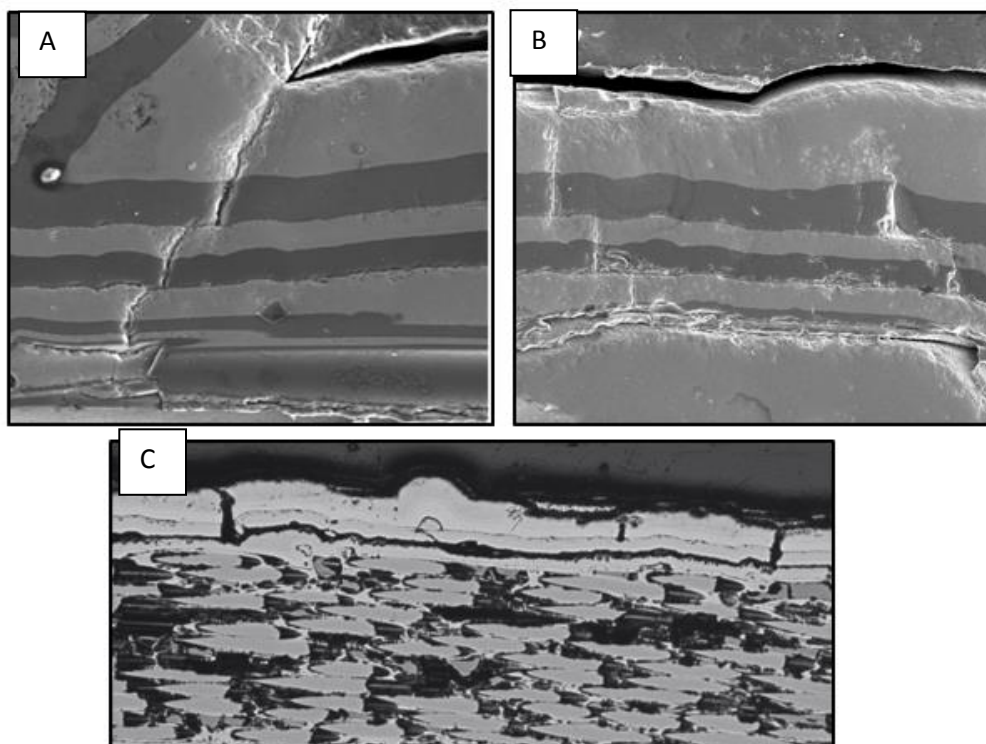


Figure III-26 : Observation microscopique de l'état d'endommagement après un essai de traction interrompu à 70 MPa. (A) et (B) fissures localisées au sein du seal-coat, microscopies électronique à balayage, (C) fissures perpendiculaires à la charge et déviation de fissures au sein du seal-coat, microscopie optique, Cerasep®A40C

Traction jusqu'à 70 MPa		
Pas de fissuration		Ecart type
Seal coat ( $\mu\text{m}$ )	451	$\pm 224$

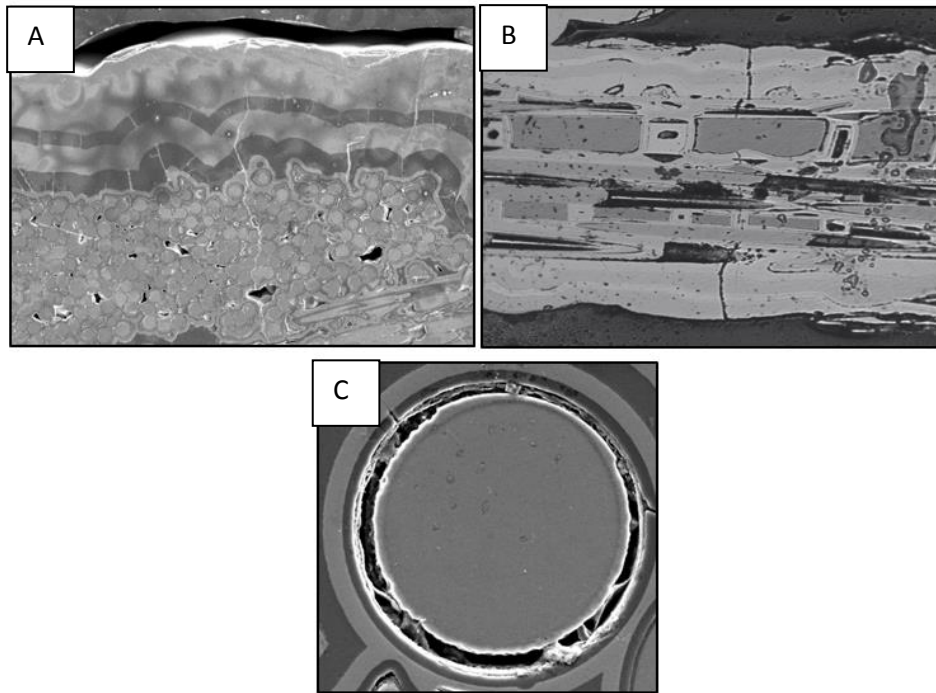
Tableau III-3 : Pas de fissuration de l'essai mené jusqu'à 70 MPa

## II.B) Etat d'endommagement pour un chargement de 120 MPa

Par contre, pour ce placer sur la courbe contrainte - déformation au milieu du coude d'endommagement une contrainte appliquée de 120 MPa est choisie. La fissuration du matériau est plus généralisée avec des fissures qui : traversent l'intégralité des fils (figure III-27-A), atteignent l'interphase et entraînent une éventuelle décohésion fibre/matrice (figure III-27-C). La caractérisation microstructurale a permis de déterminer deux pas de fissuration respectivement dans : (i) le seal-coat et (ii) les fissures interfils. Par rapport à l'essai précédent, la fissuration dans le seal-coat est plus importante et elle s'est produite de manière régulière dans les interfils (tableau III-4).

Traction jusqu'à 120 MPa		
Pas de fissuration		Ecart type
Seal coat ( $\mu\text{m}$ )	365	$\pm 203$
interfil ( $\mu\text{m}$ )	308	$\pm 118$

Tableau III- 4 : Pas de fissuration de l'essai mené jusqu'à 120 MPa



**Figure III-27 : Observation microscopique de l'endommagement et de l'état de fissuration après un essai de traction interrompu à 120 MPa. (A) Fissure transverse traversant le seal-coat et le fil, microscopie électronique à balayage, (B) fissure au sein de la matrice interfil, microscopie optique, (C) décohésion fibre/matrice au sein d'un fil transverse non représentatif de l'ensemble des décohésions observées, microscopie électronique à balayage, Cerasep®A40C**

## Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter et de dissocier les différents facteurs pouvant influencer le comportement mécanique du matériau en l'absence d'oxydation. L'influence intrinsèque de la température (maximale de 800°C) est négligeable sur une partie du comportement mécanique du matériau. La fatigue thermique ne semble pas non plus provoquer un « sur endommagement » du matériau si le cyclage thermique est réalisé dans des conditions quasi-statiques. A l'inverse, un choc thermique (refroidissement brusque) vient entrainer un réseau de fissuration conséquent et traversant l'intégralité du matériau. Pour la suite des essais réalisés les montées et descentes en température seront effectuées à 20°C/min (sauf protocole expérimental différent) afin d'éviter l'apparition d'un endommagement supplémentaire.

La réalisation de deux essais de traction interrompus à deux contraintes différentes a permis de mettre en évidence deux types d'endommagement bien distincts. Le premier, pour une contrainte proche des 70 MPa, permet l'obtention d'un réseau de fissures contenues uniquement au sein du seal-coat sans présence de fissure atteignant les fils et encore moins de décohésion fibre/matrice. A l'inverse, l'endommagement, obtenu pour une contrainte de 120 MPa, génère un réseau de fissuration bien plus diffus dans l'intégralité du matériau, avec la présence de fissures intra-fils et de décohésions fibre/matrice. Ainsi, le choix de la contrainte maximale d'endommagement permet de générer deux réseaux de fissures distincts pouvant amener une localisation différente de l'oxyde cicatrisant au sein du matériau. Il sera donc possible dans la suite des travaux de révéler l'influence de la localisation de l'oxyde dans les processus de propagation de l'endommagement sous sollicitations thermomécaniques sous atmosphère oxydante.





# Chapitre IV

Comportement du matériau sous vieillissement avec  
caractérisation thermomécanique

## Table des matières

I.	Vieillessement avec caractérisations thermomécaniques sous atmosphère ambiante .....	105
I.A)	Protocole expérimental mis en place .....	105
I.A.1)	Evolution de la rigidité du matériau .....	109
I.A.2)	Evolution des boucles durant les cyclages thermomécaniques .....	112
I.A.3)	Emission acoustique et cyclage thermomécanique.....	119
I.A.4)	Analyse des déformations.....	120
I.A.5)	Traction résiduelle à température ambiante.....	124
I.A.6)	Caractérisation microstructurale de l'endommagement .....	125
I.B)	Interprétation des résultats expérimentaux.....	132
I.B.1)	Influence de la température .....	132
I.B.2)	Influence de la durée de vieillissement .....	133
I.B.3)	Influence de la méthode de refermeture des fissures.....	134
I.B.4)	Influence de l'endommagement.....	135
I.B.5)	Influence des passages à basse température sur la tenue mécanique .....	136
II.	Essais in-situ permettant d'observer l'influence de l'oxyde .....	137
II.A)	Test de maintien sous charge sur mini-composite suivi de traction in-situ .....	137
II.A.1)	Analyse du comportement à la suite d'un refroidissement sans charge (cycle C5) .....	139
II.A.2)	Analyse du comportement à la suite d'un refroidissement sous charge (cycle C3).....	140
II.B)	Essai in-situ sous tomographe .....	142
	Conclusion .....	147

Dès lors que le matériau subit un chargement suffisamment élevé pour qu'il sorte du domaine de linéarité, un endommagement va se développer. Selon la contrainte appliquée celui-ci est plus ou moins diffus au sein du composite. De plus, si la température est suffisamment élevée les phénomènes d'oxydation vont se mettre en place conduisant à la formation d'oxydes auto-cicatrisants au sein des fissures. Ainsi en cours d'utilisation, le matériau n'est plus seulement constitué de fibres, d'interphases et de matrice : l'oxyde entrant que quatrième constituant est à prendre en compte pour appréhender le comportement global du matériau. Or, cet oxyde peut fortement évoluer selon les différents cyclages réalisés (autant mécaniques que thermiques), et donc influencer progressivement au cours du temps le comportement macroscopique du composite.

Une série d'essais mécaniques a été réalisée afin de caractériser cette influence. Ce chapitre s'attachera à la présentation des différents essais effectués ainsi qu'à l'analyse et l'interprétation des résultats obtenus. Pour affiner la compréhension des phénomènes mis en avant, des essais in-situ sous microscope électronique à balayage et sous tomographie à rayon X ont également été réalisés. L'ensemble des résultats a permis de dégager deux scénarios de rigidification qui sont présentés à la fin de ce chapitre.

## **I. Vieillessement avec caractérisations thermomécaniques sous atmosphère ambiante**

Afin d'observer l'effet de la solidification de l'oxyde lors du refroidissement du matériau, des cycles de décharge/recharge à deux paliers de température (température de l'essai et 100°C, i.e. température proche de l'ambiante) ont été interposés. Une matrice d'essais comprenant deux températures maximales (800°C et 400°C) et deux contraintes maximales (72 MPa et 156 MPa) a ainsi été mise en place.

### **I.A) Protocole expérimental mis en place**

Un schéma type représentant les cycles mécaniques et thermiques concernant l'essai réalisé à 800°C est présenté en figure IV-1.

Comme déjà mentionné dans la mesure où tous les essais ont été réalisés avec la contrainte orientée selon le sens chaîne, l'indice « 1 » qui devrait en toute rigueur figurer dans l'écriture des modules et des déformations a de ce faite été omis. Seuls figurent en exposant les références aux cycles de décharge/recharge et aux séquences de maintien/oxydation (voir ci-après).

Chaque essai comprend :

- Une caractérisation préliminaire à partir d'une mise en charge à la contrainte de maintien choisie, suivie d'un cycle de décharge/recharge, le tout à température ambiante (cycle C1), permettant d'identifier (i) le module initial  $E^0$ , puis (ii) le module du matériau endommagé après imposition de la contrainte de maintien prévue,  $E^1$  et (iii) la déformation résiduelle observée à la suite de cette décharge,  $\varepsilon_r^1$ .
- Quatre séquences de maintien sous chargement constant en atmosphère oxydante respectivement pendant des temps de 2, 10, 65 et 115 heures. Chaque séquence  $S_i$  ( $i=1-4$ ) contient deux retours à températures proche de l'ambiante (i.e. 100°C) et trois autres cycles de décharge/recharge. Les objectifs sont de :

- Mesurer le module apparent « endommagé » et les déformations résiduelles à la température de l'essai (premier cycle de la séquence Si, noté C1(Si), donnant accès au modules  $E^{C1(Si)}$  et aux déformations résiduelles  $\varepsilon_r^{C1(Si)}$ .
- Caractériser le matériau à la suite de la séquence de maintien sous charge (i.e. fatigue statique ou fluage (cycle C2(Si) =>  $E^{C2(Si)}, \varepsilon_r^{C2(Si)}$ )).
- Caractériser le retour à la température minimale proche de l'ambiante :
  - En gardant les fissures ouvertes, c'est à dire en maintenant la contrainte : cycle C3(Si) =>  $E^{C3(Si)}, \varepsilon_r^{C3(Si)}$
  - En supprimant la contrainte à haute température, avant le retour à 100°C, i.e. en refermant partiellement les fissures, cycle C5(Si). Le comportement du matériau lorsque la charge est appliqué et lors de la caractérisation décharge/recharge permet de distinguer deux modules (bien visible sur la figure IV-2) :
    - $E^{C5(Si)}$ , lors de la remise sous charge initiale du matériau.
    - $E^{C5-2(Si)}, \varepsilon_r^{C5(Si)}$  lors du cycle de caractérisation décharge/recharge. Le module  $E^{C5(Si)}$  est celui retenu pour la suite de l'analyse car il représente le comportement du matériau lorsque le matériau est remis sous charge.
- Mettre en évidence d'éventuelles modifications dues au passage à 100°C après une remontée à la température de l'essai préalablement au nouveau cyclage thermomécanique (cycle C4(Si) =>  $E^{C4(Si)}, \varepsilon_r^{C4(Si)}$ ).

Il y a donc trois modules obtenus à haute température ( $E^{C1(Si)}, E^{C2(Si)}, E^{C4(Si)}$ ) et trois à basse température ( $E^{C3(Si)}, E^{C5(Si)}, E^{C5-2(Si)}$ ). La figure IV-2 montre comment ces modules ont été obtenus sur l'ensemble des boucles de caractérisations. La diversité des valeurs de E est à relier à la variabilité des états (T,  $\sigma$ ) initiaux.

Enfin, pour isoler l'influence des retours à basse température sur le comportement du matériau, un essai a été réalisé en conservant les mêmes cycles mécaniques (à la contrainte de 156 MPa) mais avec une température maintenue constante à 800°C.

Durant tous les essais, dès que la température est modifiée, une stabilisation thermique est réalisée durant 30min, avant que les cycles mécaniques soient réalisés. Ainsi, les 192h au total de maintien à haute température, les rampes thermiques, les temps de stabilisation et les cycles mécaniques, portent la durée de l'essai à environ 225h.

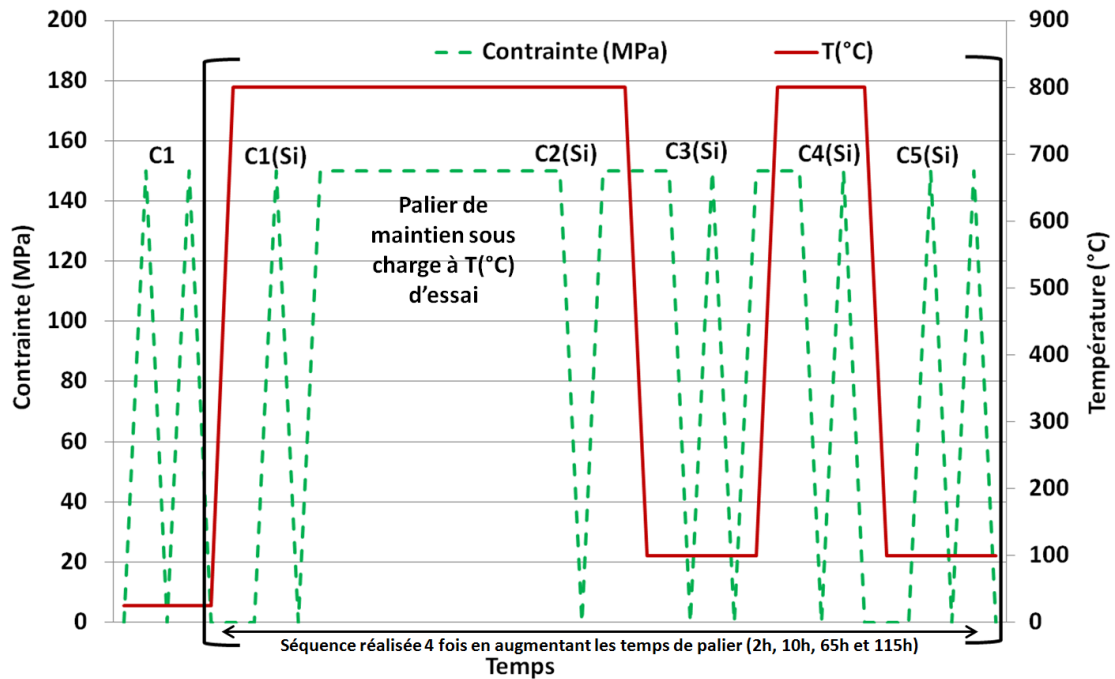


Figure IV-1 : Représentation des cycles mécaniques et thermiques réalisés durant la série d'essai. Exemple avec une température d'essai de 800°C et une contrainte de 156 MPa

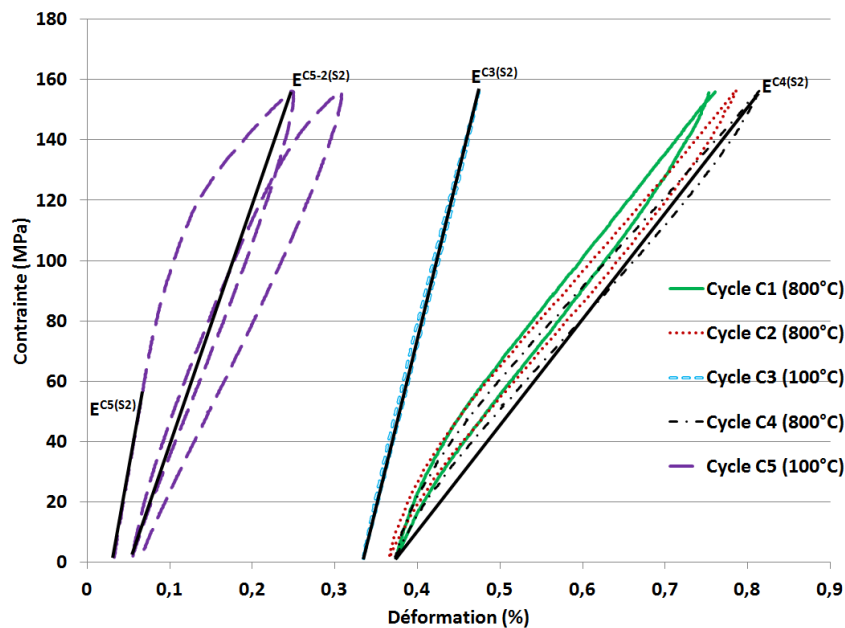


Figure IV-2 : Représentation de la méthode d'évaluation des modules sécants. Ensemble des cycles de caractérisation obtenus au cours de la séquence 2 (temps d'oxydation = 2h+10h) lors de l'essai à 800°C et 156 MPa, Cerasep®A40C

### Choix de la contrainte

Comme mis en évidence lors du chapitre précédent, le réseau initial de fissures est fortement lié à la contrainte appliquée au matériau. Afin de pouvoir comprendre si la localisation de l'oxyde au sein du matériau peut avoir une influence sur son comportement, deux contraintes bien différentes ont été utilisées. La contrainte de 72 MPa permet ainsi d'avoir un endommagement localisé au sein de la matrice externe (le seal-coat) sans que les fissures ne débouchent sur les fibres. Il n'y a donc, dans ce cas, pas de décohésion fibre/matrice (figure IV-3-A). A l'inverse, pour la seconde contrainte

considérée (156 MPa) l'endommagement est caractérisé par des fissures présentes dans l'ensemble du matériau, se propageant le long des fibres longitudinales et impliquant de ce fait une importante décohésion au sein des différentes couches matricielles et des matériaux d'interphases (figure IV-3-B).

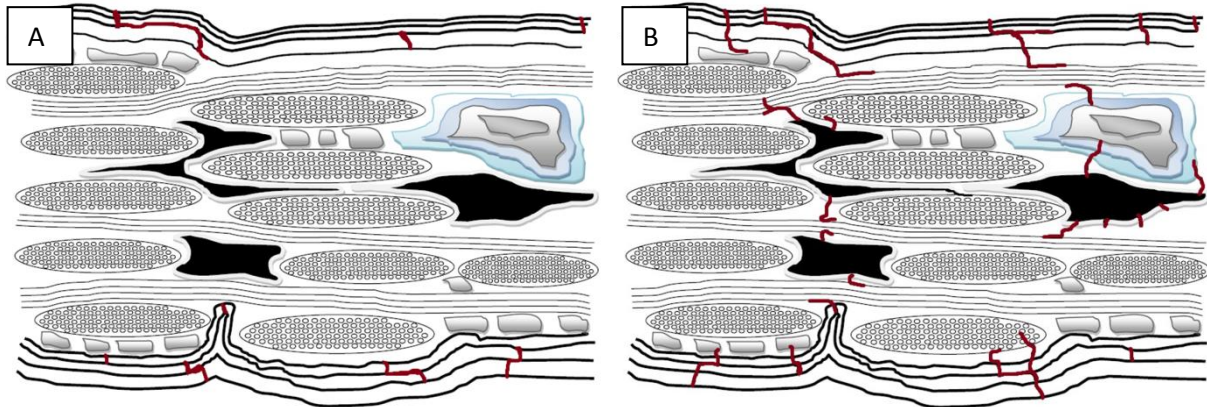


Figure IV-3 : Représentation schématique de l'endommagement, (A) fissuration matriciel au sein du seal-coat, (B) fissuration de la matrice et décohésion le long des fils longitudinaux

#### Remarque :

Le programme permettant la réalisation des essais mécaniques a été géré à partir de la force appliquée. Par souci de simplification au niveau de la durée des rampes, une force maximale de 11100N a été sélectionnée, ce qui implique que des contraintes de 156 MPa et 72 MPa (5100 N) aient été appliquées. (156 MPa étant notablement plus élevé que 120 MPa étudié précédemment).

#### Choix des températures

Les deux températures maximales des essais sont 800°C et 400°C. Le choix de la température de 800°C permet de se placer dans un cas où l'oxydation est très peu influencée par la volatilisation de l'oxyde (négligeable devant des vitesses de propagation d'oxyde élevées), et où l'autocicatrisation est effective dans la fissure. Par contre la température de 400°C est inférieure à celle de formation du trioxyde de bore (qui est de 450°C). Ainsi, cette plus faible température permet de s'approcher des conditions initiales de l'essai tout en évitant la formation de l'oxyde.

Enfin, les caractérisations à basse température sont toutes effectuées à 100°C en lieu et place de la température ambiante. Tout en étant bien inférieure aux 450°C de la transition vitreuse du  $B_2O_3$ , cette température permet un temps de refroidissement plus facilement gérable (i.e. pas trop long car s'abstenant de l'inertie thermique du four). Dans les deux cas, de chauffe et de refroidissement, le choix d'une vitesse de rampe thermique de 20°C/min permet d'éviter un choc thermique et la formation de fissures supplémentaires.

#### Choix des temps de palier de maintien sous charge

Dans le but de pouvoir observer l'influence de la quantité d'oxyde cicatrisant formé sur le comportement du matériau, différents temps de paliers d'oxydation ont été successivement effectués pour chaque essai : 2h-10h-65h-115h. Ce choix a été motivé afin d'avoir un avancement

contrôlé de l'état d'oxydation compatible avec les cinétiques observées auparavant : vitesse d'oxydation plus rapide dans les premiers temps, s'amortissant avec la progression de l'oxydation.

### 1.A.1) Evolution de la rigidité du matériau

La rigidité du matériau a été suivie par le biais de l'évolution du module apparent du matériau obtenu lors des différents cycles de déchargement/rechargement. La figure IV-4 représente l'ensemble des modules obtenus lors de l'essai à 800°C/156 MPa avec les cyclages thermomécaniques définis en figure IV-1. Lorsque les cycles sont effectués à 800°C, les modules tendent vers une valeur proche de  $33 \pm 2$  GPa. Cette valeur est 20% plus faible que celle de la reprise de la charge par les fibres mise en évidence dans le chapitre précédent ( $0,52 * E_f * V_f = 41$  GPa).

A l'inverse, les modules obtenus à basse température ont des valeurs plus importantes. Cette augmentation devient nettement significative sur l'essai à forte contrainte (800°C/156 MPa). Elle est toujours présente mais de manière moins significative dans le cas de l'essai réalisé avec un endommagement initial plus faible (800°C/72 MPa, figure IV-5). Par contre, cette hausse n'apparaît pas pour l'essai réalisé à une température maximale plus faible (400°C/156 MPa, figure IV-6). Elle apparaît être aussi très dépendante du type de cyclage effectué. En effet, dans les deux essais où elle intervient, le module obtenu lors de la mise sous charge à la suite du cycle C5 ( $E^{C5(Si)}$ ) présente une hausse nettement supérieure à celle du module  $E^{C3(Si)}$ .

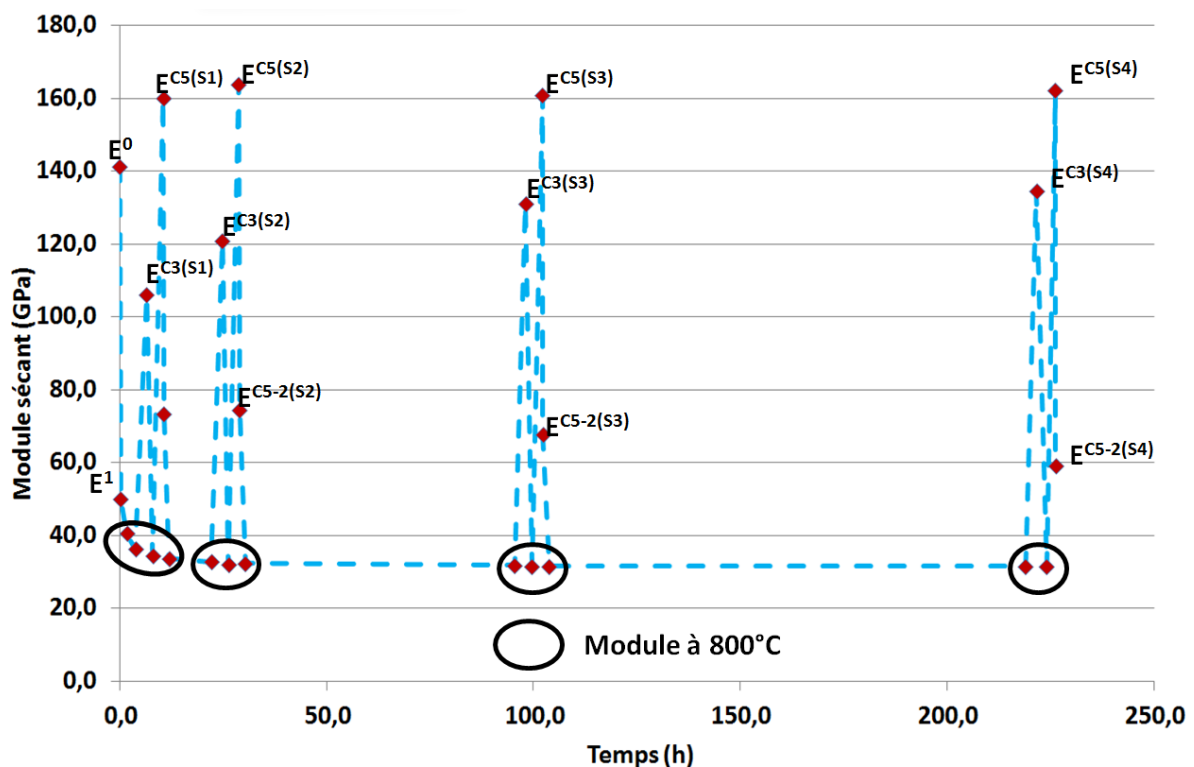


Figure IV-4 : Ensemble des modules sécants au cours du temps évalué durant l'essai à 800°C et 156 MPa, 225h, sous air ambiant, Cerasep®A40C



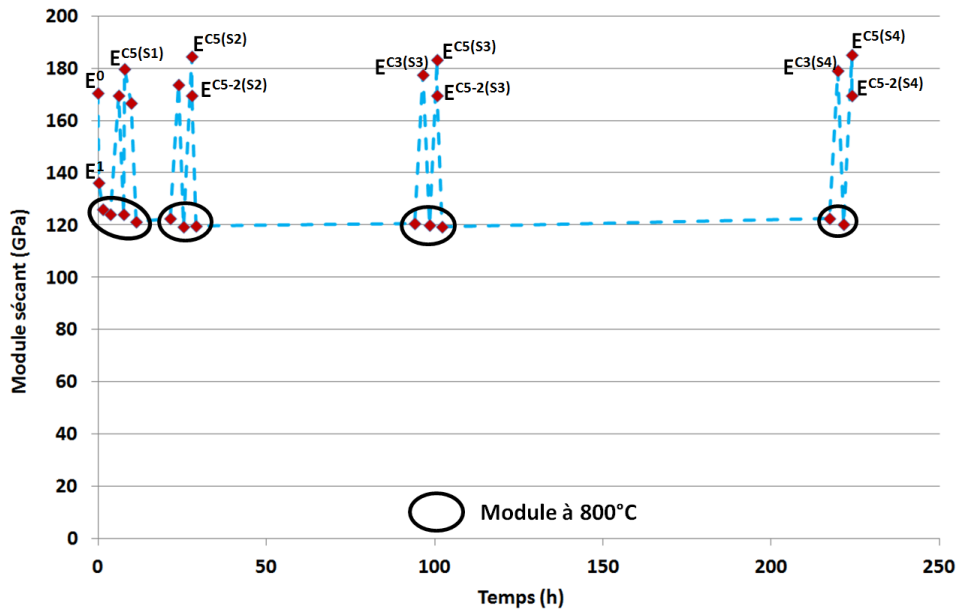


Figure IV-5 : Ensemble des modules apparents au cours du temps évalué durant l'essai à 800°C et 72 MPa, 225h, sous air ambiant, Cerasep®A40C

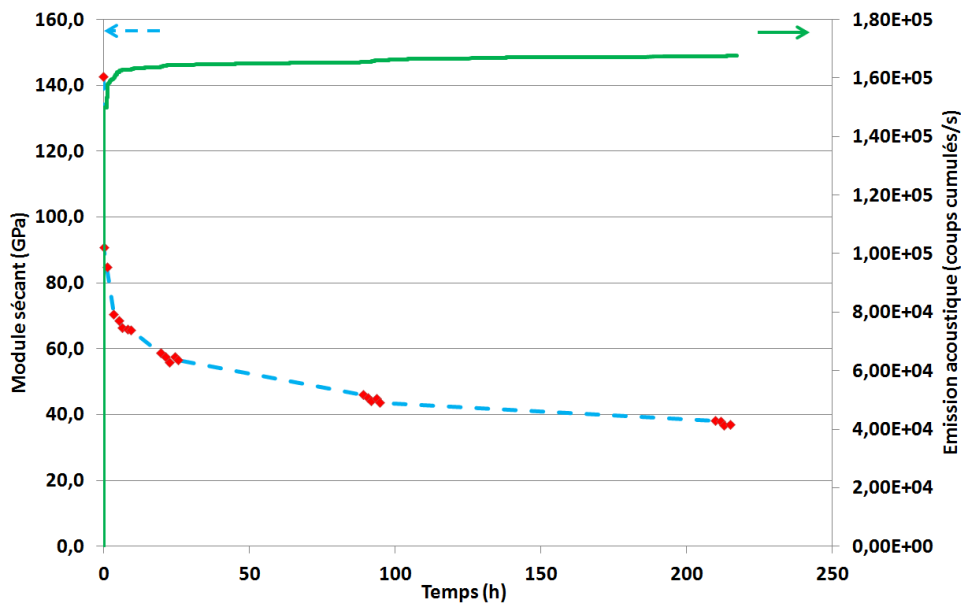


Figure IV-6 : Ensemble des modules sécants au cours du temps évalué durant l'essai à 400°C et 156 MPa, 225h, sous air ambiant, Cerasep®A40C

Lors d'un cycle de caractérisation, il est possible d'identifier deux autres modules (cf. le chapitre deux) : un module en début de déchargement ( $E_{cycle}^u$ ) et un module en début de rechargement ( $E_{cycle}^r$ ). L'évolution de ces modules est similaire à celle du module apparent, mais est légèrement plus bruitée puisque ces modules sont identifiés via une régression linéaire effectuée en début de courbe (au déchargement et au rechargement). L'évolution de ces deux modules est tracée pour chaque essai sur la figure IV-7. Par la suite, l'analyse se limitera à l'évolution du module apparent, qui est représentative de la progression de l'endommagement du matériau tout en étant moins « bruitée ».

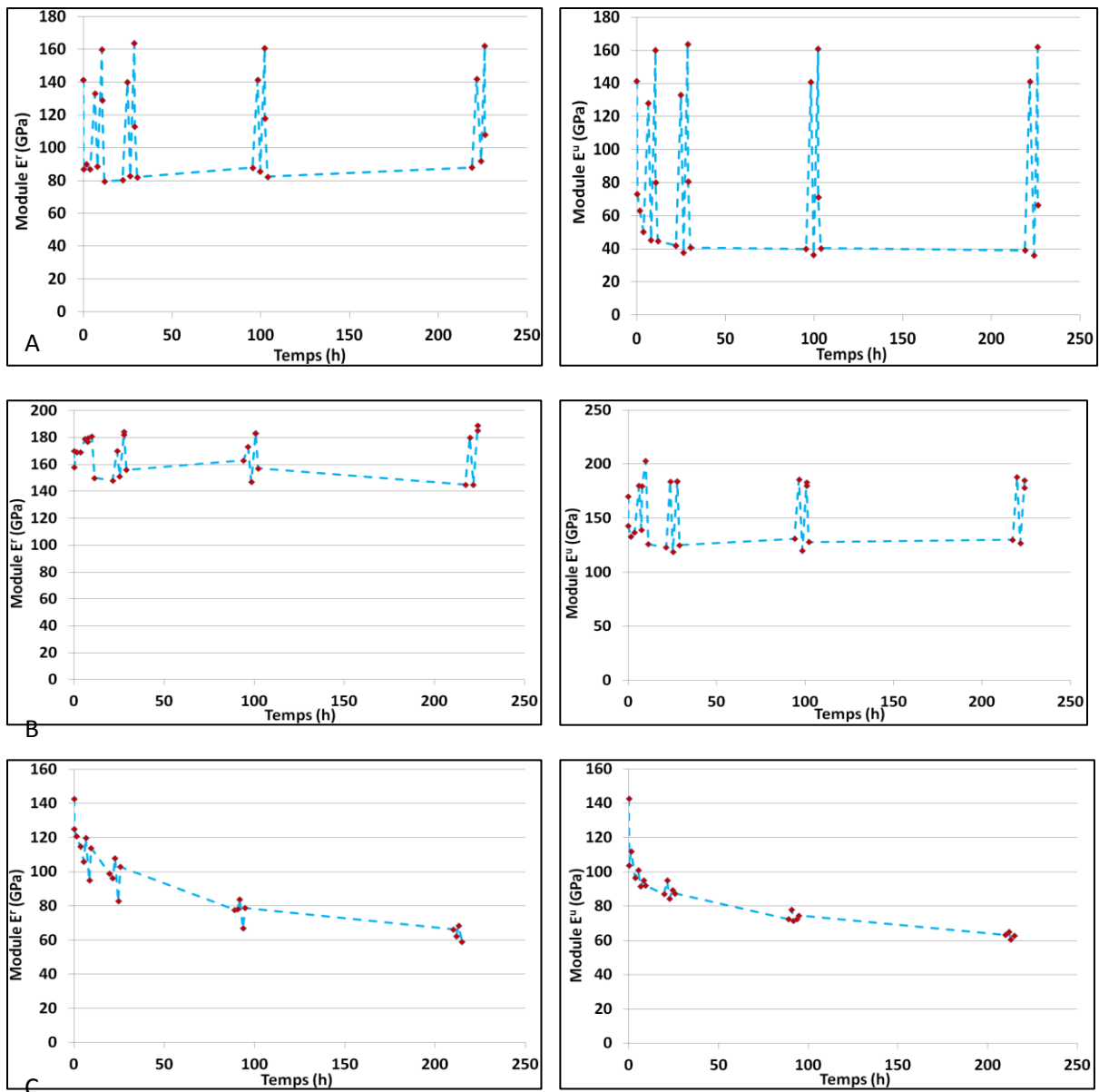


Figure IV-7 : Evolution du module à la recharge ( $E^r$ ) et à la décharge ( $E^u$ ) de chaque cycle en fonction du temps : (A) durant l'essai à 800°C et 156 MPa, (B) durant l'essai à 800°C et 72 MPa et (C) durant l'essai à 400°C et 156 MPa, 225h, sous air ambiant, Cerasep®A40C

Pour comparaison, lors de l'essai effectué à température constante (800°C), aucune hausse des modules apparents lors des cycles de caractérisation n'a été constatée (figure IV-8). Par contre, ce module diminue rapidement vers les 34 GPa (entre  $E^0$  et  $E^1$ ). Cette valeur est très similaire à celles des modules à haute température mesurés lors des tests en fatigue thermomécanique à 800°C et 156 MPa, pour des durées de vieillissement similaires.

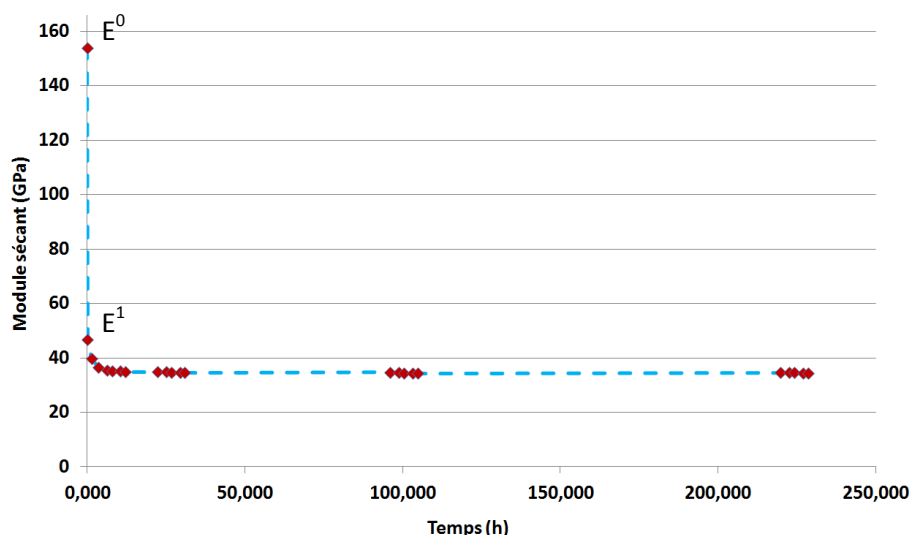


Figure IV-8 : Ensemble des modules sécants au cours du temps évalué durant l'essai à 800°C et 156 MPa sans retour à basse température, 225h, sous air ambiant, Cerasep®A40C

### ***1.A.2) Evolution des boucles durant les cyclages thermomécaniques***

L'observation des différents cycles de caractérisations mécaniques en décharge/recharge obtenus au cours d'une séquence d'essai permet de constater des évolutions bien différentes des boucles en fonction du cyclage thermomécanique appliqué. Sur la figure IV-9, il est possible d'observer que les trois cycles (C1, C2, C4) effectués à haute température sont décalés vers des déformations plus importantes, à relier à la dilatation thermique du matériau évaluée comme étant de l'ordre de 0,35% pour une température de 800°C (donnée fournie par Herakles). Les boucles présentent une ouverture constante au cours des séquences. Dès le premier palier en température, une augmentation de la déformation à contrainte maximale entre les cycles C1 et C2 est mise en évidence. Ceci peut être du soit une modification de la fissuration soit à une ouverture des fissures. Entre les cycles C2 et C4, le premier retour à basse température (cycle C3) engendre également une légère augmentation de la déformation à contrainte maximale, celle du cycle C4 étant plus élevée que le cycle à haute température précédent (cycle C2). L'évolution des déformations à contrainte maximale est résumée sur le graphique de la figure IV-10. Sur ce graphique, il est aussi à noter, qu'à l'inverse du premier retour à froid, l'absence de nette augmentation de la déformation lors du second retour à basse température (c'est-à-dire entre le cycle C4(Si) et le cycle C1(Si+1)). Ainsi, la remise sous charge lors du second passage à basse température (cycle C5) ne vient pas engendrer de phénomènes accroissant cette déformation.

L'ensemble de ces observations faites sur l'essai réalisé à une contrainte élevée (800°C/156 MPa) est transposable à l'essai avec un endommagement moins important (800°C/72 MPa) figure IV-11 et IV-12, mais également à l'essai sans oxydation du matériau (400°C/156 MPa), figure IV-13 et IV-14. Cependant dans le cas d'un pré-endommagement réalisé à une contrainte moindre (réellement moins diffus), les boucles sont beaucoup plus refermées et les augmentations de déformation plus faibles. Par ailleurs, dans le cas, où la température maximale est moins élevée (400°C), la dilatation thermique du matériau est moins importante et les boucles sont donc moins décalées vers des déformations élevées. Enfin, lorsque la température est maintenue constante à 800°C, les boucles de caractérisation présentent toutes la même allure (figure IV-15). Il n'y a pas de diminution des

déformations résiduelles du fait de la contraction thermique du matériau, ni de boucles plus raide, ou d'hystérésis plus refermées quel que soit le cycle réalisé.

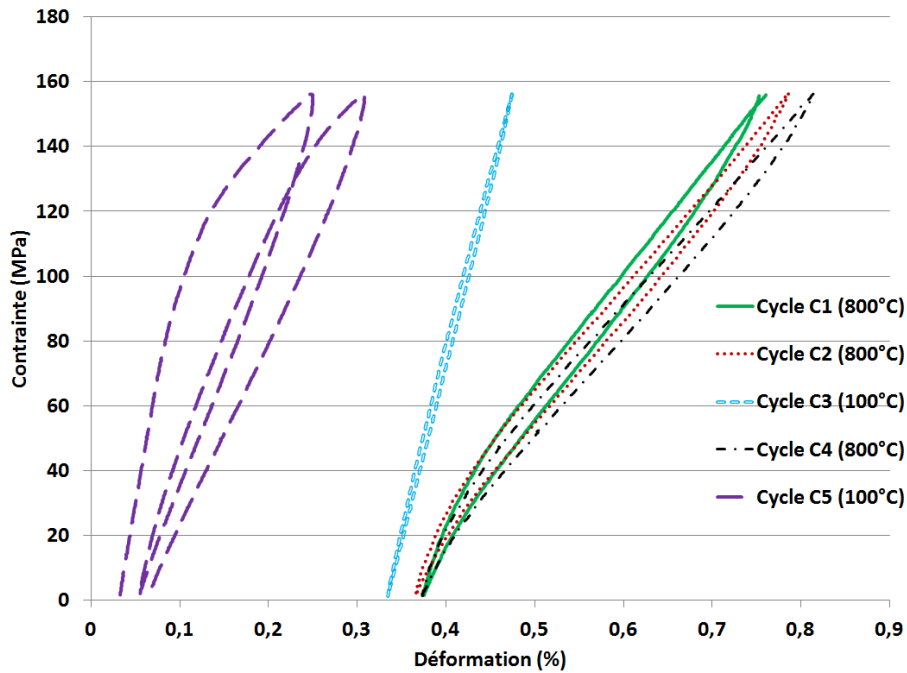


Figure IV-9 : Evolution des différents cycles de décharge/recharge obtenus au cours de l'essai à 800°C et 156 MPa, après un palier de 2h d'oxydation, 225h, sous air ambiant, Cerasep®A40C

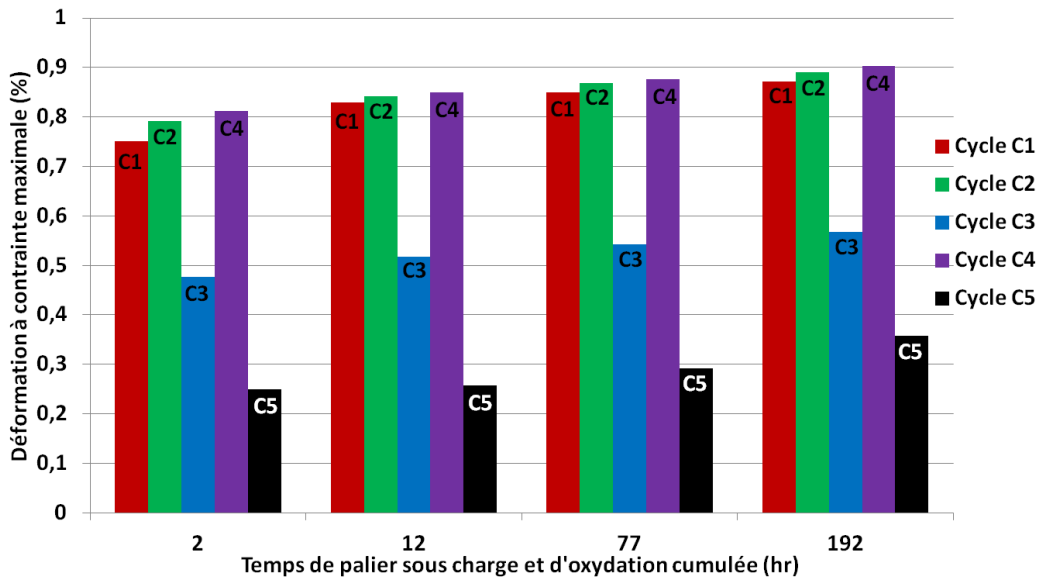


Figure IV-10 : Evolution de la déformation à contrainte maximale au cours des différents cycles de caractérisation pour les quatre séquences de l'essai à 800°C et 156 MPa, 225h, sous air ambiant

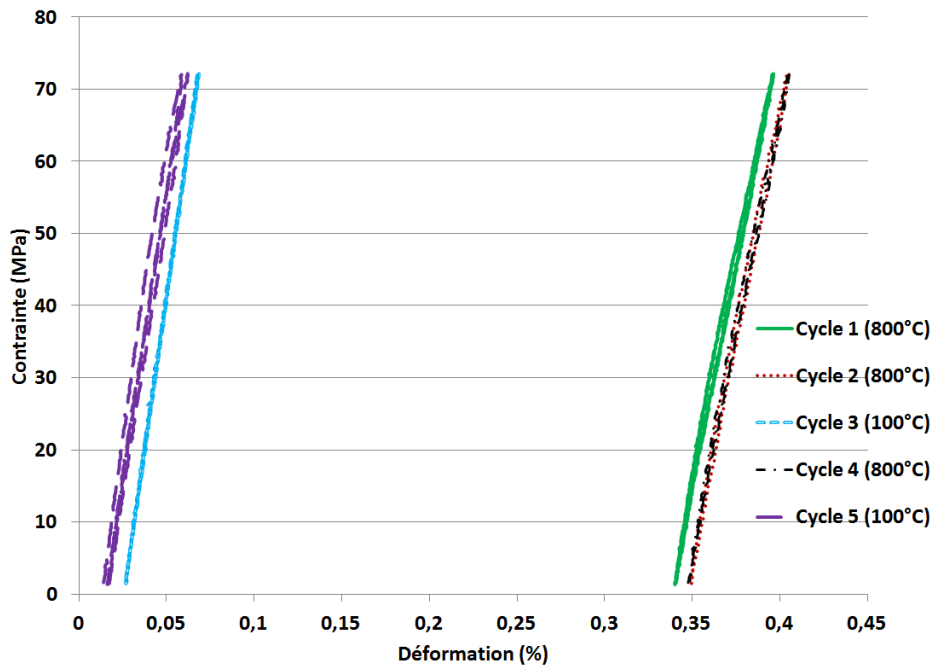


Figure IV-11 : Evolution des différents cycles de décharge/recharge obtenus au cours de l'essai à 800°C et 72 MPa, après un palier de 2h d'oxydation, 225h, sous air ambiant, Cerasep®A40C

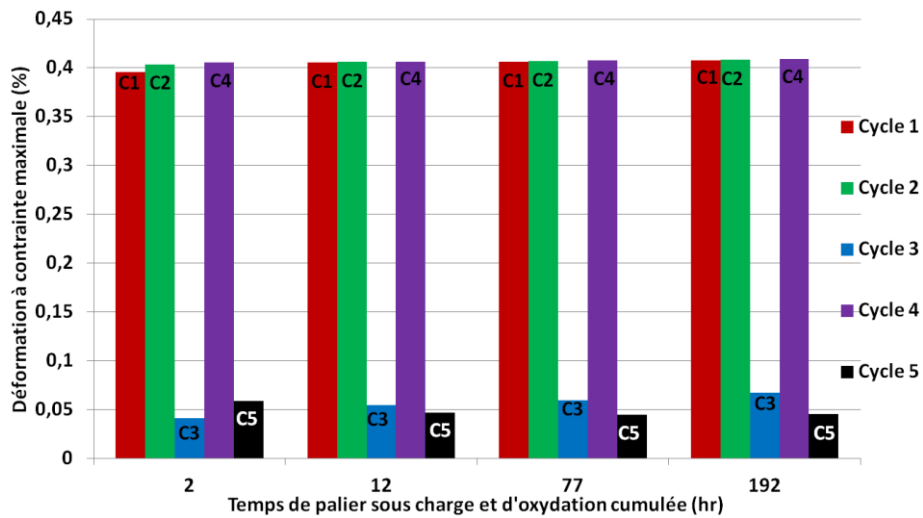


Figure IV-12 : Evolution de la déformation à contrainte maximale au cours des différents cycles de caractérisation pour les quatre séquences de l'essai à 800°C et 72 MPa, 225h, sous air ambiant, Cerasep®A40C

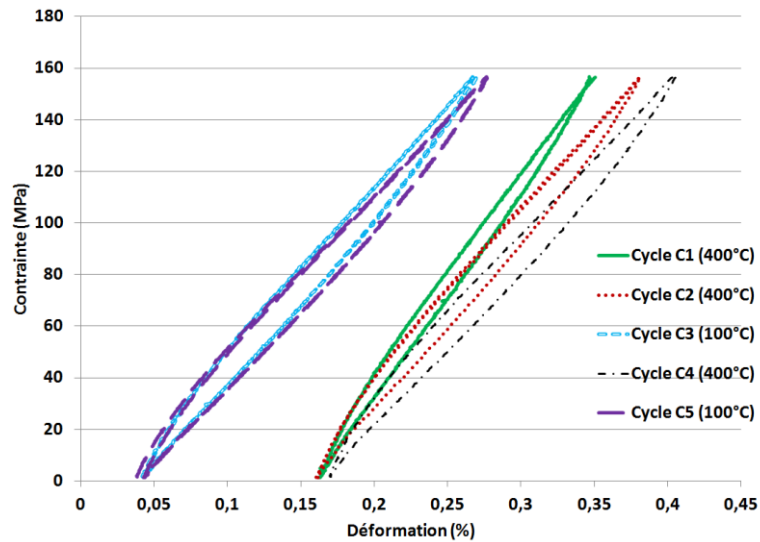


Figure IV-13 : Evolution des différents cycles de décharge/recharge obtenus au cours de l'essai à 400°C et 156 MPa, après un palier de 2h d'oxydation, 225h, sous air ambiant, Cerasep®A40C

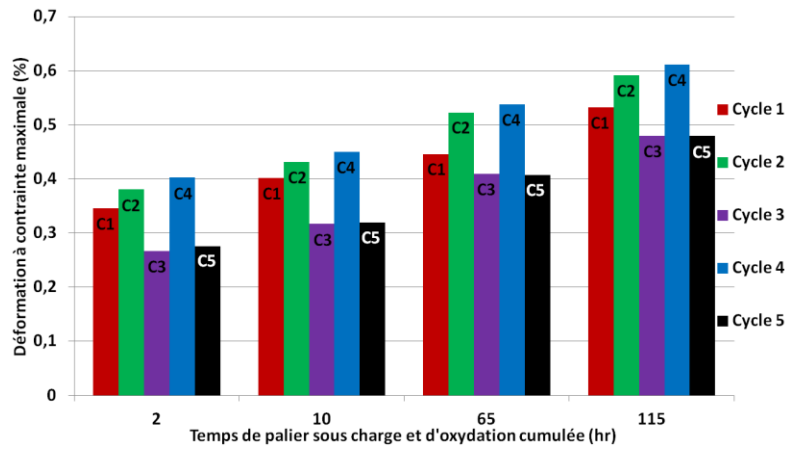


Figure IV-14 : Evolution de la déformation à contrainte maximale au cours des différents cycles de caractérisation pour les quatre séquences de l'essai à 400°C et 156 MPa, 225h, sous air ambiant, Cerasep®A40C

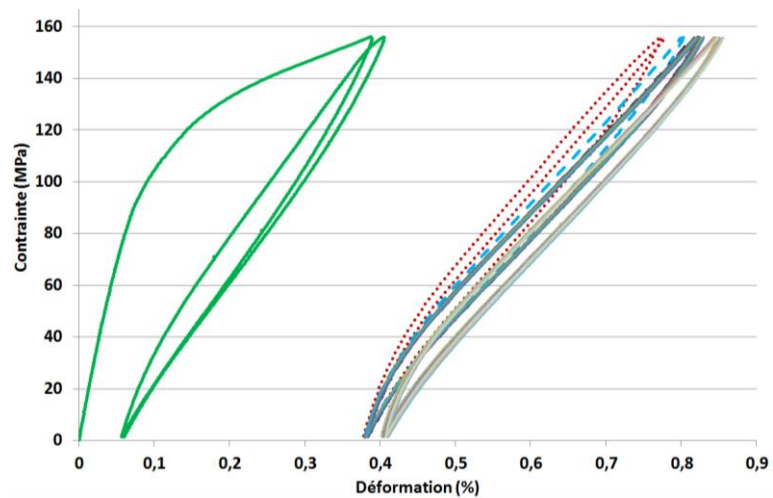


Figure IV-15 : Evolution des différents cycles de décharge/recharge obtenus l'ensemble de l'essai à 800°C et 156 MPa sans retour à température ambiante, 225h, sous air ambiant, Cerasep®A40C

Si les trois boucles de caractérisations à haute température ont la même forme, la forme des deux réalisées à basse température (C3 et C5) est très dépendante du type de cyclage thermomécanique effectué. Dès que l'endommagement est élevé (800°C/156MPa, figure IV-9), ces dépendances sont d'autant plus importantes mais restent vraies pour un endommagement plus faible (800°C/72 MPa, figure IV-11).

Lorsque la fissure reste ouverte à température ambiante, à la suite du cycle C3 (le matériau est refroidi avant suppression de la charge), la boucle de décharge/recharge se caractérise par :

- Une très faible ouverture de boucle pour l'ensemble des séquences et pour les deux types d'endommagements.
- Une déformation résiduelle nettement supérieure à la faible dilatation thermique du matériau attendue à 100°C, lorsque l'endommagement est important, figure IV-16. Cette valeur est, par contre, proche de la déformation résiduelle des cycles C3 obtenues lors de l'essai avec un faible endommagement, figure IV-17. En effet à 100°C la dilatation thermique du matériau est d'environ  $\varepsilon_{100^\circ\text{C}}^{\text{thermique}} = 0,024\%$
- La déformation résiduelle du cycle C3,  $\varepsilon_r^{\text{C3(Si)}}$ , augmente avec l'allongement de la durée du palier de maintien sous charge quel que soit l'endommagement, figure IV-16 et figure IV-17.

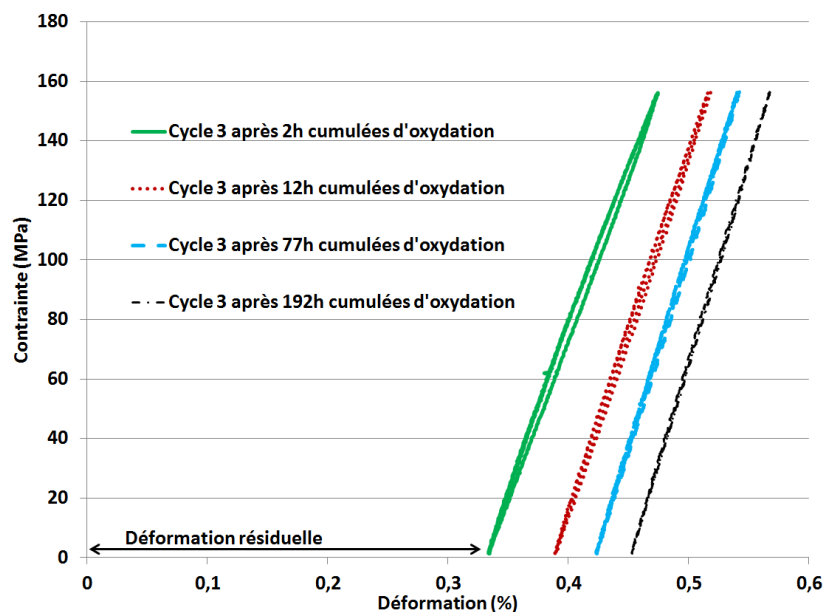


Figure IV-16 : Evolution des différents cycles de décharge/recharge obtenus lors du cycle C3 au cours de l'essai à 800°C et 156 MPa, 225h, sous air ambiant, Cerasep®A40C

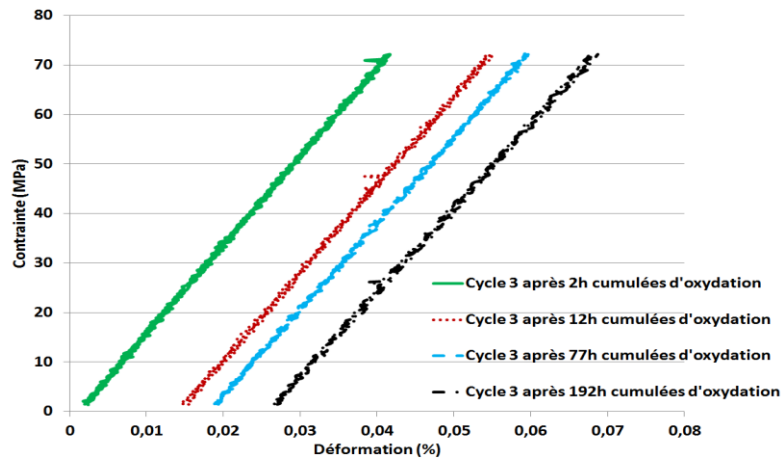


Figure IV-17 : Evolution des différents cycles de décharge/recharge obtenus lors du cycle C3 au cours de l'essai à 800°C et 72 MPa, 225h, sous air ambiant, Cerasep®A40C

Au contraire, lorsque les fissures sont considérées comme étant au moins partiellement refermées à température ambiante, les boucles obtenues (cycle C5, c'est-à-dire diminution de la charge et ensuite seulement diminution de la température), présentent un tout autre aspect pour l'endommagement élevé (800°C/156 MPa). La figure IV-18 regroupe l'ensemble des boucles des quatre séquences de l'essai et il est possible de remarquer que :

- A la suite de la remise sous charge, le cycle de déchargement/rechargement présente une boucle plus ouverte que lors du cyclage inverse (cycle C3).
- Les boucles se referment pour une contrainte de recharge plus faible que celle à partir de laquelle a été initiée la décharge. Le matériau évolue donc pendant le cycle de déchargement/rechargement. Ce phénomène peut être imputable à la création de débris à froid (rupture de l'oxyde solide), contrairement à la fusion des débris lors de l'analyse des comportements à haute température.
- Les déformations résiduelles, lorsque la charge est réappliquée, sont cohérentes avec la contraction thermique du matériau.
- L'augmentation de la durée des paliers de maintien sous charge ne modifie pas de manière particulière le comportement du matériau, hormis pour le dernier cycle où une légère augmentation de la déformation résiduelle est observable (temps cumulé = 225h).

Au bilan, lorsque la charge est appliquée à la suite du cyclage thermomécanique impliquant : d'abord la diminution de la contrainte puis le refroidissement, la courbe contrainte - déformation obtenue est très similaire à la courbe initiale que donne un matériau sain. Il est en effet possible de retrouver une partie linéaire et un « coude » d'endommagement.

De manière similaire au cycle C3, lorsque l'endommagement est moins important (800°C/72 MPa), les observations précédentes sont présentes mais moins prononcées (figure IV-19). Les boucles sont moins ouvertes, mais ne se referment cependant pas pour la même contrainte. Une nette augmentation de la déformation est notable pour le cycle après 192 heures en cumulées de maintien sous charge.

A l'inverse, lorsqu'aucune oxydation ne se produit, les boucles obtenues après un retour à basse température ne présentent aucune évolution particulière (figure IV-13). En effet, hormis une



diminution de la déformation (due à la contraction thermique du matériau) il y a peu de différences entre les cycles à 400°C et les cycles à 100°C. Les boucles se referment pour une contrainte identique à celle de début de déchargement. Les cycles C3 et C5 sont identiques ; le type de cyclage thermomécanique ne vient pas influencer le comportement mécanique du matériau (figure IV-13).

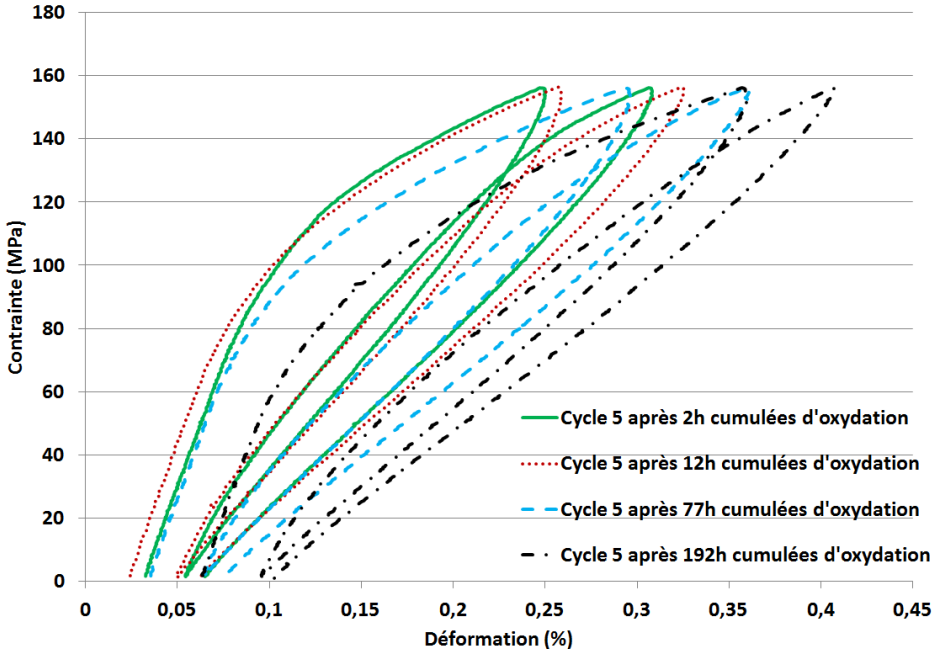


Figure IV-18 : Evolution des différents cycles de décharge/recharge obtenus lors du cycle C5 au cours de l'essai à 800°C et 156 MPa, 225h, sous air ambiant, Cerasep®A40C

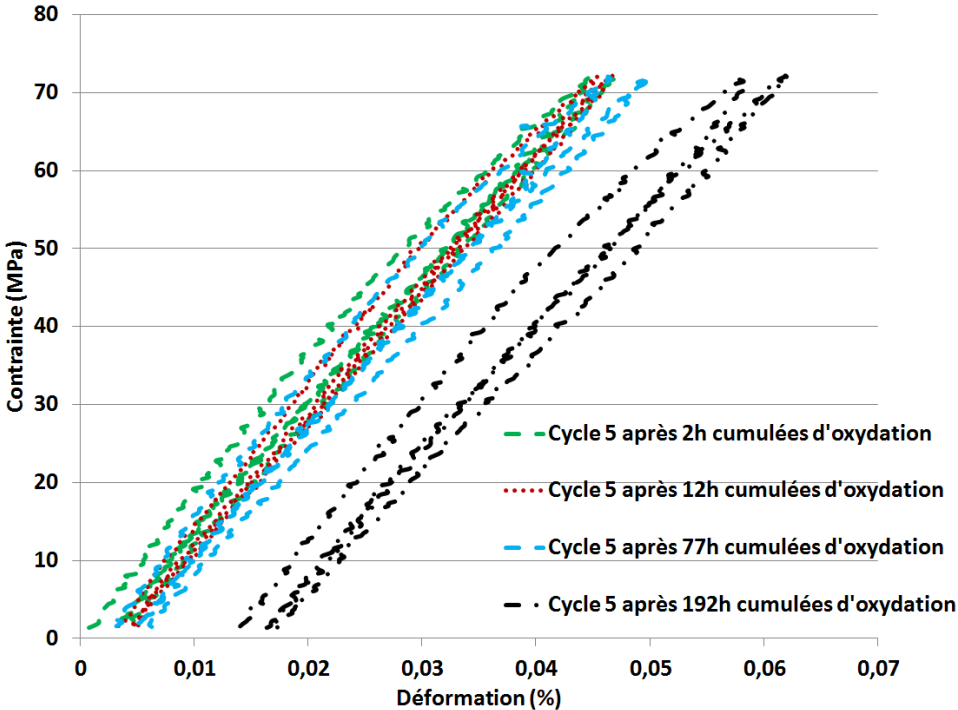


Figure IV-19 : Evolution des différents cycles de décharge/recharge obtenus lors du cycle C5 au cours de l'essai à 800°C et 72 MPa, 225h, sous air ambiant, Cerasep®A40C

### 1.A.3) Emission acoustique et cyclage thermomécanique

Une forte hausse de l'activité acoustique est enregistrée, lors de la première application de la charge sur le matériau, liée à la création et à la propagation de fissures. Par la suite, étant donné que durant l'ensemble des essais la contrainte maximale est maintenue constante, l'activité acoustique est censée demeurer négligeable.

Cependant, il apparaît qu'au cours des différentes séquences, lors du cycle C5 (c'est-à-dire quand le refroidissement a lieu après la diminution de la charge), une hausse de l'émission acoustique est enregistrée (figure IV-20 et IV-21). L'absence d'émission acoustique lors du premier refroidissement (C3) et la forte hausse constatée lors du second (C5) montre que la manière de refroidir, avant ou après refermeture des fissures, impacte directement l'activité acoustique du matériau. Cette activité acoustique intervient bien, comme suggéré précédemment, avec le développement d'une fissuration activée lors de la mise sous charge du matériau pour effectuer le cycle de caractérisation (cycle C5). Le comportement du matériau lors du cycle C5 est similaire à un matériau sain, que cela soit au niveau de la courbe contrainte - déformation ou sur le plan de l'activité acoustique.

Ce phénomène est présent quelle que soit la contrainte appliquée (figure IV-22-A), mais est clairement absent lorsqu'il n'y a pas oxydation du matériau (figure IV-22-B).

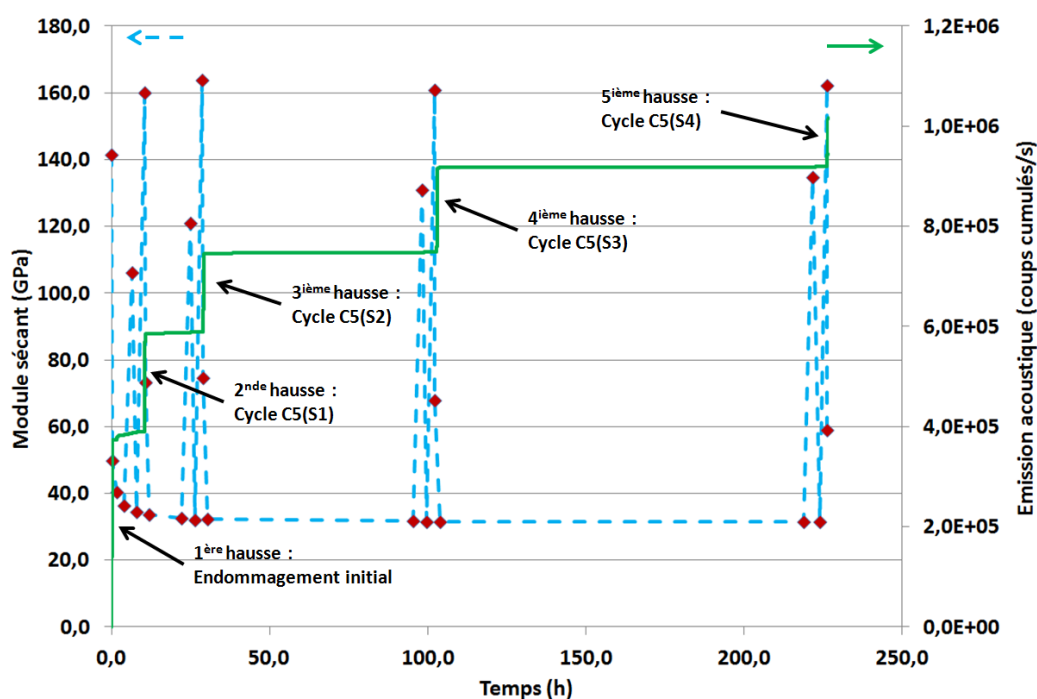


Figure IV-20 : Evolution des modules sécants et de l'émission acoustique au cours du temps évalué durant l'essai à 800°C et 156 MPa, sous air ambiant jusqu'à 225h, Cerasep®A40C

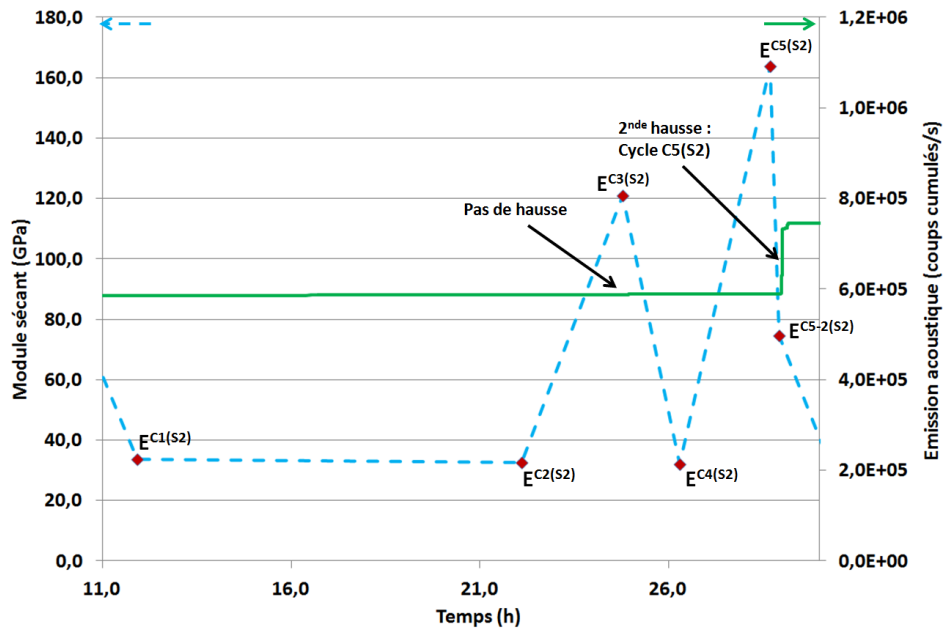


Figure IV-21 : Evolution des modules sécants et de l'émission acoustique lors de la séquence 2 durant l'essai à 800°C et 156 MPa, sous air ambiant, Cerasep®A40C

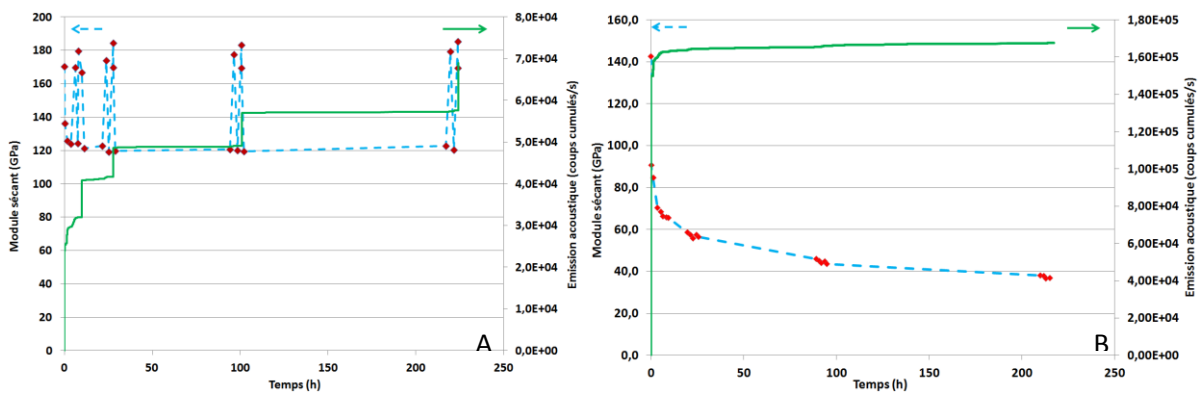


Figure IV-22 : Evolution des modules sécants et de l'émission acoustique au cours du temps évalué (A) durant l'essai à 800°C et 72 MPa (B) durant l'essai à 400°C et 156 MPa, 225h, sous air ambiant, Cerasep®A40C

#### 1.A.4) Analyse des déformations

Il est possible, à partir de chaque cycle de caractérisation, de déduire la part de déformation anélastique et de déformation élastique au sein de la déformation totale (méthode vu au chapitre II). Lors de cette analyse, on a aussi tenu compte de la déformation due à la dilatation thermique du matériau. Ainsi, seules les déformations induites par les phénomènes d'endommagement abordés au chapitre II sont prises en compte.

#### Endommagement important et oxydation (800°C/156 MPa)

##### A haute température (i.e. 800°C)

Pour l'ensemble de l'essai, c'est-à-dire quelle que soit la durée d'oxydation subie par le matériau, à haute température (en accord avec les cycles de la figure IV-1), les déformations élastiques sont majoritaires. Elles représentent 75% de la déformation maximale contre environ 25% pour les déformations anélastiques (figure IV-23). La part de déformation élastique est légèrement supérieure à celle observée lors de l'essai de traction à 800°C sous Ar (figure III-22).

### A basse température (i.e. 100°C)

Lors de cette caractérisation, la partition des déformations est effectuée après le rechargement, c'est à dire sur la boucle de déchargement/rechargement. Quel que soit le type de refroidissement effectué, les déformations anélastiques deviennent prépondérantes. Elles sont plus importantes lors des cycles C3 que lors des cycles C5. Dans les deux types de refroidissement (avec ou sans contrainte) la proportion de déformation anélastique au sein des déformations maximales augmente avec la durée d'oxydation du matériau.

La déformation anélastique peut être scindée en deux sous-types de déformation (i) les déformations résiduelles ( $\epsilon^r$ ) et (ii) les déformations réversibles ( $\epsilon^B$ ) (figure IV-24). Le type de cyclage thermomécanique réalisé vient fortement modifier cette répartition. En effet, lorsque le matériau est refroidi sous chargement (cycle C3), les  $\epsilon^r$  sont largement prépondérantes ( $\approx 97\%$ ), il n'y a quasiment pas de glissement. Cela est aussi mis en évidence par les très faibles ouvertures des boucles observées sur les cycles de décharge/recharge (figure IV-16). A l'inverse, lors du refroidissement sans charge (cycle C5), les déformations induites par les glissements/décohésions ( $\epsilon^B$ ) sont majoritaires ( $\approx 76\%$ ) ce qui est cohérent avec les boucles observées présentant une ouverture plus importante (figure IV-18).

Ainsi, les deux types de cyclages thermomécaniques ne mettent pas en œuvre les mêmes phénomènes.

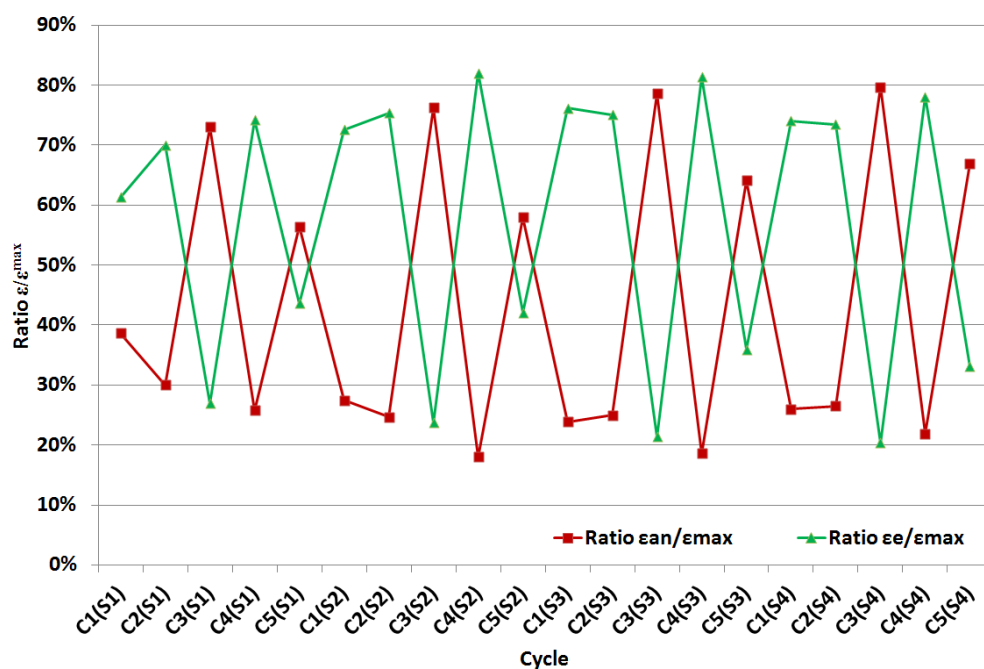


Figure IV-23 : Part de déformation anélastique et élastique au sein des déformations maximales au cours de l'ensemble des cycles de caractérisations durant l'essai à 800°C et 156 MPa, 225h, sous air ambiant, Cerasep®A40C

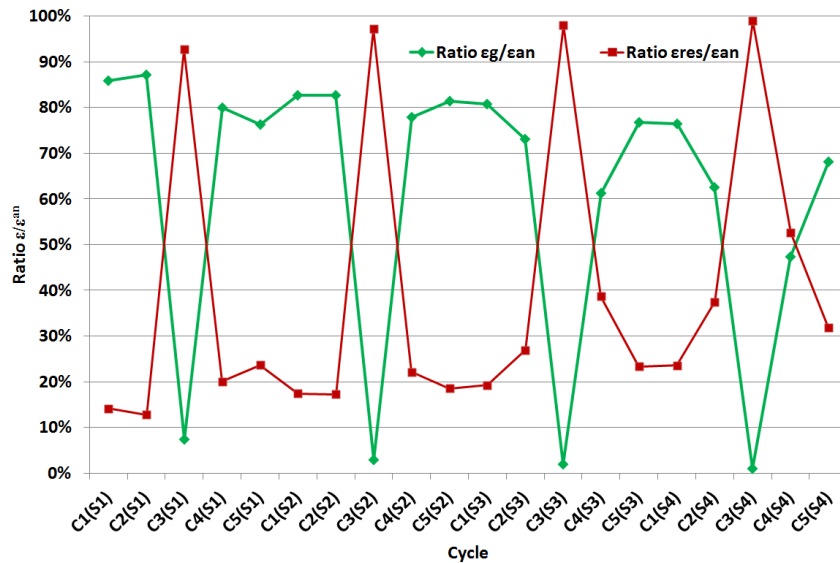


Figure IV-24 : Part de déformation résiduelle et anélastique réversible au sein des déformations anélastiques au cours de l'ensemble des cycles de caractérisations durant l'essai à 800°C et 156 MPa, 225h, sous air ambiant, Cerasep®A40C

### Endommagement localisé et oxydation (800°C/72 MPa)

#### A haute température (i.e. 800°C)

Pour un endommagement localisé, les déformations élastiques restent également majoritaires ( $\approx 60\%$ ) devant les déformations anélastiques, cette tendance étant quasi-constante au cours de l'essai (figure IV-25-A).

#### A basse température (i.e. 100°C)

Contrairement au cas précédent, les déformations élastiques demeurent cette fois-ci prépondérantes, quel que soit le type de cyclage. La différence entre les deux types de refroidissement se retrouve dans la répartition des déformations au sein de la part anélastique. En effet dans le premier cas (fissures fermées à  $T_{amb}$ , C3), la répartition est d'environ 80/20 entre les déformations résiduelles et les déformations anélastiques réversibles respectivement alors que c'est l'inverse dans le second cas (C5) (figure IV-25-B).



Figure IV-25 : Part de déformation (A) anélastique et élastique au sein des déformations maximales (B) résiduelle et anélastique réversible au sein des déformations anélastiques au cours de l'ensemble des cycles de caractérisations durant l'essai à 800°C et 72 MPa, 225h, sous air ambiant, Cerasep®A40C

### Endommagement généralisé et absence d'oxydation (400°C/156 MPa)

Dans le cas de l'essai réalisé à 400°C, c'est-à-dire sans oxydation supposée du matériau, la répartition entre les différentes déformations est quasi-constante tout au long de l'essai, quel que soit la température (400°C et 100°C) et le type de cyclage effectué. En début d'essai, elle est de 70/30 entre les déformations élastiques et anélastiques et tend en fin d'essai vers une répartition de type 50/50. La répartition entre les déformations résiduelles et anélastiques réversibles, elle-même constante, (donc indépendante du type de refroidissement), est de 20/80.

### Endommagement généralisé et température constante (isotherme 800°C/156 MPa)

Lorsque la température est maintenue constante à 800°C durant tout l'essai, les répartitions des différentes déformations sont très similaires à celles obtenues lors de l'essai sans oxydation (tableau IV-1) et ce quel que soit le cycle mécanique réalisé.

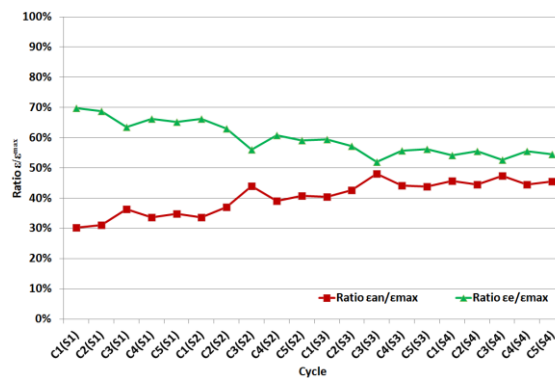


Figure IV- 26 : Part de déformation anélastique et élastique au sein des déformations maximales au cours de l'ensemble des cycles de caractérisations durant l'essai à 400°C et 156 MPa, 225h, sous air ambiant, Cerasep®A40C

Test à 800°C/156 MPa			Test à 800°C/72 MPa			Test à 400°C/156 MPa		
	$\epsilon^e$	$\epsilon^{an}$		$\epsilon^e$	$\epsilon^{an}$		$\epsilon^e$	$\epsilon^{an}$
100°C C3	23%	77%	100°C C3	71%	29%	100°C C3	56%	44%
		$\epsilon^r=97\%$	$\epsilon^B=3\%$			$\epsilon^r=80\%$		$\epsilon^B=20\%$
100°C C5	39%	61%	100°C C5	65%	35%	100°C C5	59%	41%
		$\epsilon^r=24\%$	$\epsilon^B=76\%$			$\epsilon^r=16\%$		$\epsilon^B=84\%$
800°C	74%	26%	800°C	59%	41%	800°C	61%	39%

Test isotherme 800°C/156 MPa		
	$\epsilon^e$	$\epsilon^{an}$
800°C- C3	65%	35%
		$\epsilon^r=26\%$
800°C- C5	66%	34%
		$\epsilon^r=27\%$
800°C	66%	34%

Tableau IV-1 : Répartition des différentes déformations durant les cycles à haute température et à 100°C en fonction du type de cyclage pour les essais à 800°C/156 MPa, 800°C/72 MPa, 400°C/156 MPa et isotherme à 800°C/156 MPa. Valeurs moyennes sur l'ensemble de la durée d'essai.

Lors des essais impliquant de l'oxydation, l'évolution des différentes déformations suit les mêmes tendances. La seule grande différence réside dans le fait qu'à 100°C pour un endommagement faible, les déformations élastiques restent prépondérantes : avec l'absence de fissures en contact avec les fils, les décohésions et éventuels glissement restent faibles.

Par ailleurs, lors d'un refroidissement sous charges (fissures ouvertes à  $T_{amb}$ ), les déformations résiduelles sont très nettement majoritaires, et ce d'autant plus que la charge maximale est élevée. Il y a peu de dissipation d'énergie intervenant lors des cycles de décharge/recharge (i.e. cycles très fermés). Lors du cyclage thermomécanique inverse (fissures fermées à haute température avant refroidissement), ce sont les déformations anélastiques réversibles qui deviennent majoritaires.

Enfin, dans le cas, du matériau oxydé à 800°C sans retour à température ambiante, la répartition des déformations est similaire à celle observée sans oxydation du matériau (i.e. à 400°C).

*L'analyse des différentes déformations de l'ensemble des essais de rigidification permet de mettre en évidence les points suivants :*

- *La solidification de l'oxyde, lors du refroidissement du matériau, entraîne des modifications de répartition au sein des différentes déformations.*
- *La présence d'oxyde au sein du matériau influence les divers glissements liés à la présence de fissures et modifie en conséquence les proportions de déformation anélastique au sein des déformations totales.*
- *La manière de refermer les fissures, i.e. avant ou après refroidissement, vient influencer les glissements responsable des déformations anélastiques.*
- *A l'état liquide, l'oxyde contribue peu sur les glissements fibres/matrice.*

### ***1.A.5) Traction résiduelle à température ambiante***

Deux essais de traction résiduelle à rupture à  $T_{amb}$  ont été effectués à la suite (i) d'un essai de vieillissement à 800°C et 156 MPa avec retour à basse température et caractérisation mécanique et (ii) à la suite de l'essai isotherme à 800°C et 156 MPa. Dans le premier cas, l'éprouvette avait subi au préalable les quatre séquences de l'essai de rigidification (avec pour conditions 800°C et 156 MPa et les quatre paliers de 2h, 10h, 65h et 115h pour un total de 225h d'essai avec les retours à basse température). La seconde éprouvette a donc subi 225h à 800°C et 156 MPa sans aucun retour à basse température.

Au préalable de l'essai de traction résiduelle, l'éprouvette est chauffée à 800°C, et remise sous charge à 156 MPa pendant une durée de 10h, afin de pouvoir effectuer la traction résiduelle lorsque la température est abaissée en conservant la contrainte (cas du cycle C3). La figure IV-27 met en évidence les courbes de traction résiduelle obtenues lors des deux essais. La forte déformation résiduelle présente en début de traction est due au mode de refermeture choisi.

Dans le cas de la traction suite à l'essai avec les retours à température ambiante, le module « initial » est de  $137 \pm 3$  GPa. Cette valeur est dans la continuité de l'augmentation du module  $E^C$  au cours du temps (module après 192h en cumulée d'oxydation de 135 GPa (figure IV-4)). La courbe présente une partie linéaire, avec une limite élastique de 0,11%. Cette valeur est bien plus élevée que la valeur de limite élastique observée lors de la mise sous charge d'un matériau sain (environ 0,030%). La

déformation à rupture est de  $\epsilon_{rup} \approx 0,18\%$ . Cependant, la rupture a eu lieu proche des mors de la machine de traction, en dehors de la zone utile. L'interprétation des valeurs de rupture et des faciès de ruptures en sera perturbée.

Dans le cas de l'essai isotherme, la rupture a eu lieu en zone utile de l'éprouvette. Le module « initial » est de  $145 \pm 2$  GPa. La déformation à rupture est de  $\epsilon_{rup} \approx 0,49\%$  pour une contrainte de  $270 \pm 2$  MPa. L'oxyde solide présent dans les fissures empêche la refermeture des fissures. Ceci est nettement visible via les déformations résiduelles en début d'essai de traction (figure IV-27).

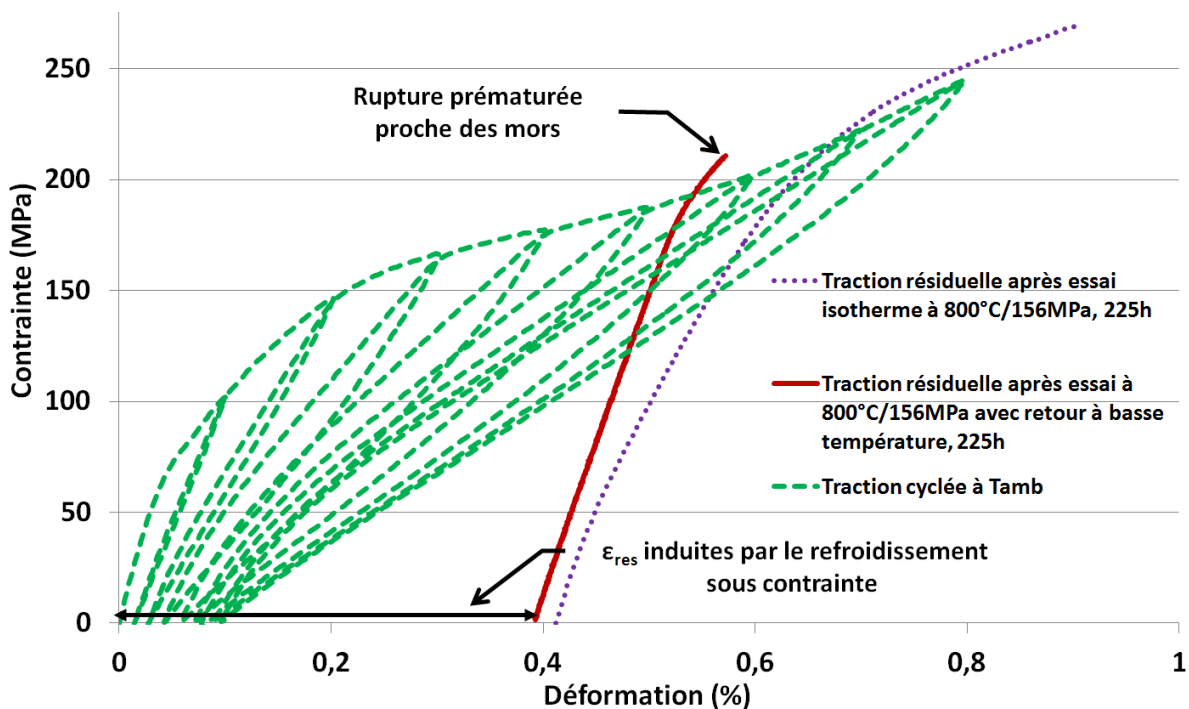


Figure IV-27 : Courbes contrainte/déformation de l'essai de traction résiduelle après l'essai à 800°C et 156 MPa avec retour à basse température et l'essai isotherme à 800°C et 156 MPa, Cerasep®A40C

*La solidification de l'oxyde au sein des fissures, via le refroidissement du matériau avant de venir diminuer la contrainte, modifie la cinétique d'endommagement du matériau lorsque qu'une traction est effectuée par la suite. En effet, une forte hausse de la limite et de la contrainte élastique du matériau est observée. La refermeture des fissures avec l'oxyde solide au sein du matériau vient le « pré contraindre », avec la matrice en compression et les fibres en traction avec les fissures « figées » en position ouvertes. Pour remettre la matrice en traction, il faut donc déjà surpasser les contraintes en compression résiduelles. Un domaine élastique plus important en résulte. Par la suite, l'endommagement se poursuit mais il n'y a pas de reprise filamentaire observable avant la rupture du matériau mais un comportement de type endommageable jusqu'à rupture. L'oxyde solide au sein des fissures et interfaces vient rendre la mobilité fibre/matrice plus difficile.*

### **1.A.6) Caractérisation microstructurale de l'endommagement**

L'ensemble des essais réalisés en température n'ayant pas conduit à la rupture du matériau après 225h (au bout des quatre séquences), il n'y a donc pas de faciès de rupture à analyser. Cependant des coupes dans le sens longitudinal et dans le sens transversal ont été réalisées afin de caractériser et d'observer l'endommagement ainsi que l'état d'oxydation du matériau.



Les différents pas de fissuration sont présentés dans le tableau IV-2. Les valeurs déterminées sont cohérentes avec celles mises en avant lors des essais préalablement réalisés pour déterminer l'endommagement du matériau (chapitre III). Ainsi, les pas de fissuration, lorsque la contrainte est faible, sont bien plus élevés que pour une contrainte plus importante. De plus, aucune fissure intrafil n'a pu être mise en évidence. Les valeurs obtenues lorsque la contrainte est importante tendent vers celles relevées à la suite d'une traction cyclée menée jusqu'à rupture (tableau III-1). Par contre, il est très difficile d'observer l'influence de la température sur le pas de fissuration. Il y a cependant une légère variation de la valeur moyenne, qui peut être liée à une liaison fibre/matrice plus forte à cause de l'oxydation.

Essai à 800°C / 72 MPa			Essai à 800°C / 156 MPa			Essai à 400°C / 156 MPa		
Pas de fissuration		Ecart type	Pas de fissuration		Ecart type	Pas de fissuration		Ecart type
Seal coat (µm)	416	± 184	Seal coat (µm)	395	± 191	Seal coat (µm)	380	± 170
interfil (µm)	257	± 27	interfil (µm)	192	± 100	interfil (µm)	225	± 95
			Intrafil T (µm)	449	± 199	Intrafil T (µm)	536	± 107
			intrafil L (µm)	393	± 182	intrafil L (µm)	492	± 130

Tableau IV-2 : Pas de fissuration en fonction de la localisation de la fissure au sein du matériau, lors des différents essais réalisés

L'oxydation du matériau est largement visible au niveau du seal-coat. En effet, dès qu'une fissure arrive en contact des couches contenant du bore, la diffusion d'oxygène jusqu'à ces couches est possible. L'oxydation de ces couches se caractérise par une ouverture de fissure bien plus large qu'au niveau des couches de SiC (plus forte consommation des phases contenant du bore (figure IV-28)). La mesure de l'ouverture moyenne des fissures pour un matériau ayant été soumis à un fort endommagement et une température de 800°C sont regroupées dans le tableau IV-3. A 800°C, la couche de [B-C] est plus réactive que la couche de [Si-B-C], mais celle-ci est la première en contact de l'oxygène. L'ouverture plus large de la seconde couche de SiC (SiC-2) peut s'expliquer par la présence de verre des deux côtés de cette couche, venant favoriser une consommation du SiC (surtout à 800°C). Cette consommation préférentielle des phases contenant du bore se retrouve même au sein de la matrice intrafil comme illustré par la figure IV-29 issue d'un polissage ionique. Sur cette même figure, il est possible de remarquer que l'interphase en pyrocarbone (PyC) n'a pas été oxydée. Lorsque la température ne permet pas l'oxydation du matériau, la consommation préférentielle des phases borées n'a pas lieu (figure IV-30).

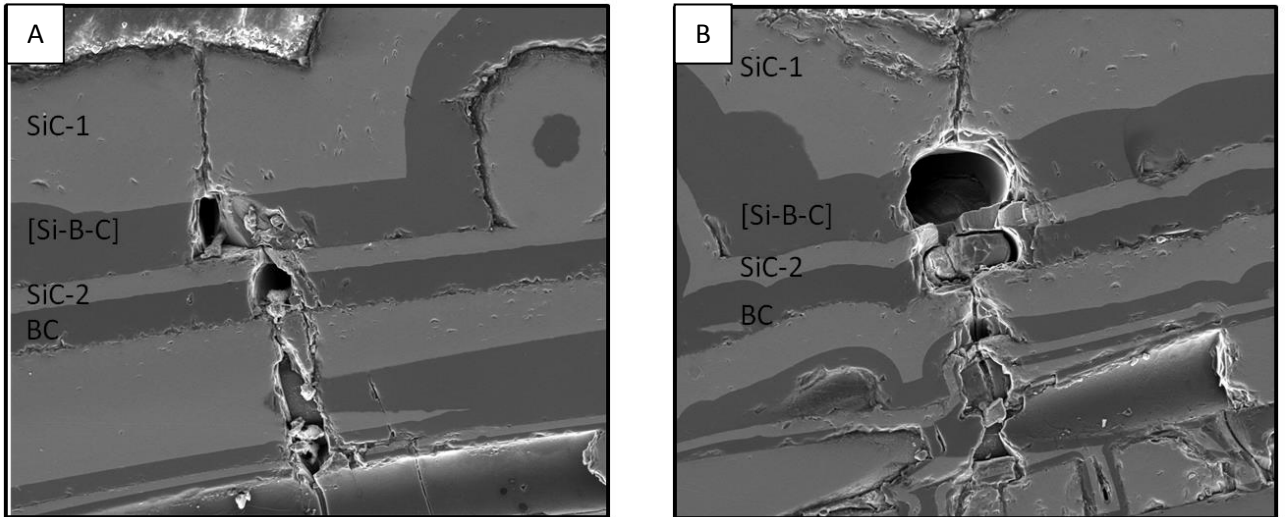


Figure IV-28: Phénomène de consommation préférentielle des phases contenant du bore au sein du seal-coat (A) et (B) clichés obtenu par microscopie électronique à balayage, essai à 800°C et 156 MPa, 225h, sous air ambiant, Cerasep®A40C

	Ouverture de fissure ( $\mu\text{m}$ )			
	SiC-1	[Si-B-C]	SiC-2	[B-C]
Moyenne	1,6	13,3	6,2	9,3
Ecart-type	0,7	6,6	1,9	3,3

Tableau IV-3 : Ouvertures de fissure en fonction de la couche au sein du seal-coat, essai à 800°C et 156 MPa, 225h, sous air ambiant

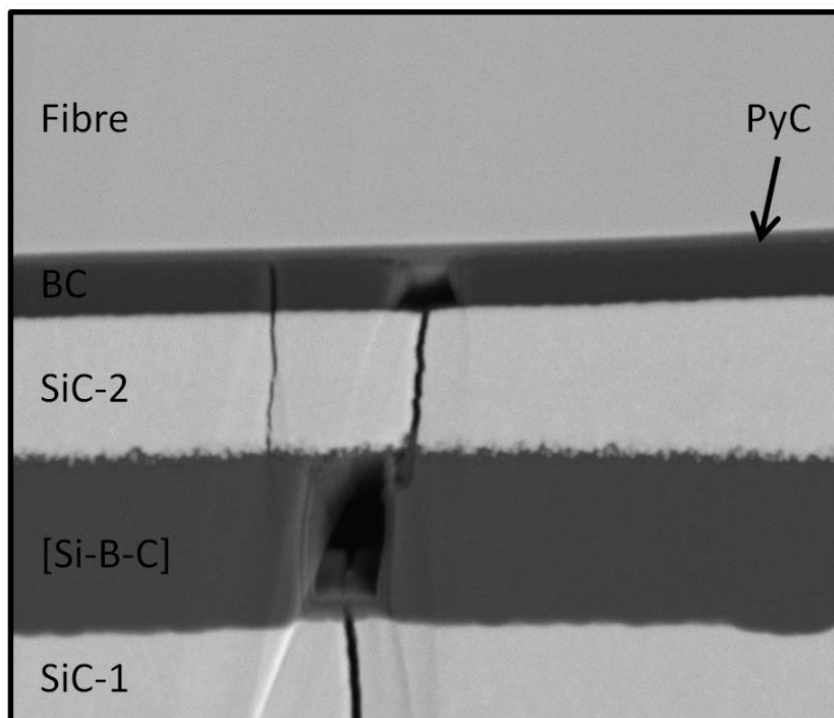


Figure IV-29 : Consommation des phases borées au sein de la matrice intrafil, essai à 800°C et 156 MPa, 225h, sous air ambiant, cliché obtenu par microscopie électronique à balayage à la suite d'un polissage ionique, Cerasep®A40C

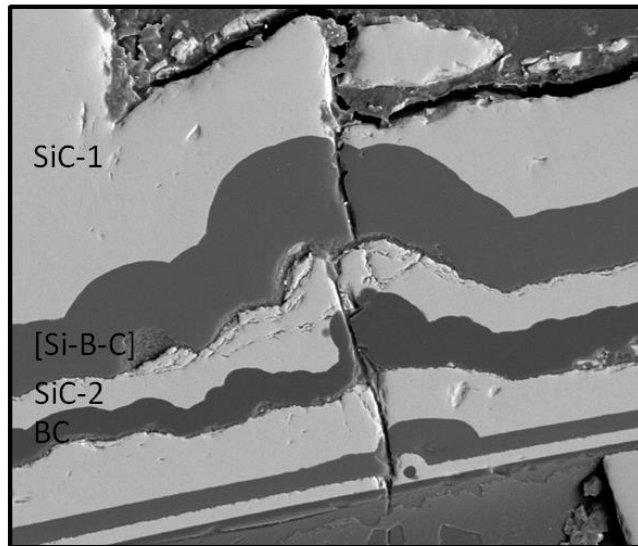


Figure IV-30 : Absence de consommation des couches contenant du bore, essai à 400°C et 156 MPa, 225h, sous air ambiant cliché obtenu par microscopie électronique à balayage, Cerasep®A40C

La présence ou non d'oxyde est aussi mis en évidence sur les figures IV-31-A-B. Après refroidissement et déchargement (essai à 800°C/156 MPa), les fissures sont remplies d'oxyde solidifié, alors que celui-ci n'est pas visible lorsque la température d'essai reste inférieure ou égale à 400°C (essai à 400°C/156 MPa, figure IV-31-C).

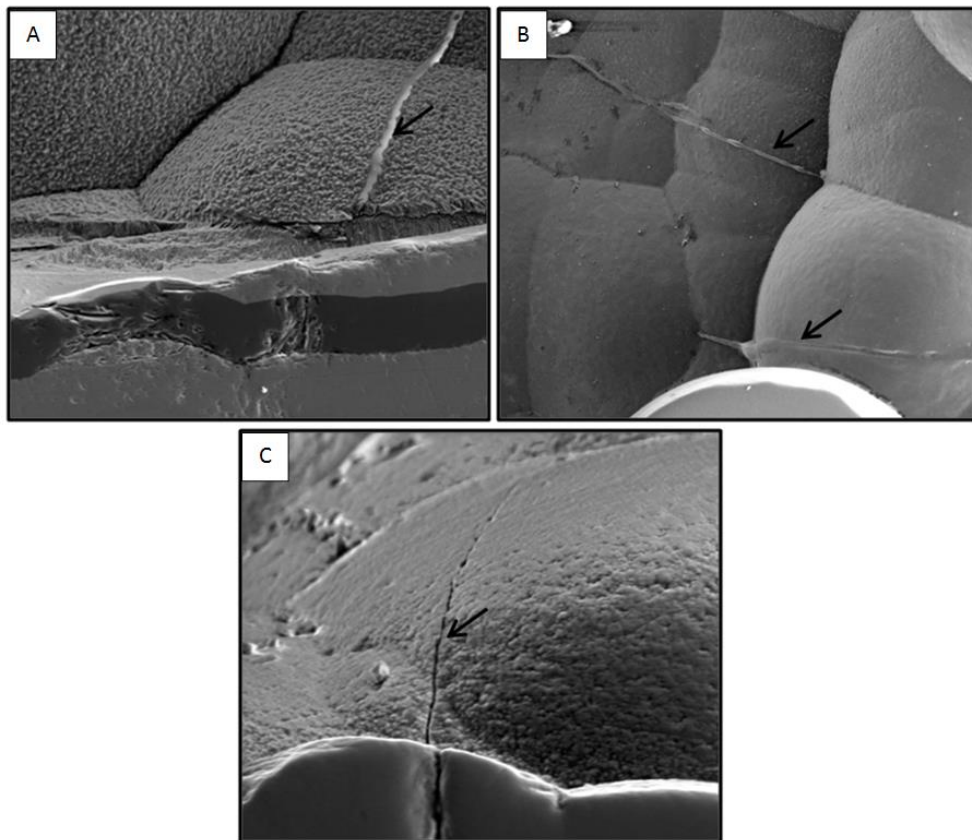


Figure IV-31 : Fissure au sein de macroporosité (A) et (B) avec présence de silice au sein de la fissure, essai à 800°C et 156 MPa, 225h, A40C, sous air ambiant et (C) absence d'oxyde au sein de la fissure, essai à 400°C et 156 MPa, 225h, sous air ambiant, clichés obtenus par microscopie électronique à balayage, Cerasep®A40C

Lorsque la contrainte appliquée est suffisamment élevée pour engendrer une fissuration à cœur du matériau, il est possible de trouver des traces d'oxyde au niveau des décohésions entre la dernière couche matricielle et l'interphase en pyrocarbone (figure IV-32), cette phase amorphe venant ponter les fissures. Ces traces sont absentes, une fois de plus, dès que la température n'est pas suffisamment élevée pour entraîner l'oxydation du matériau (figure IV-33).

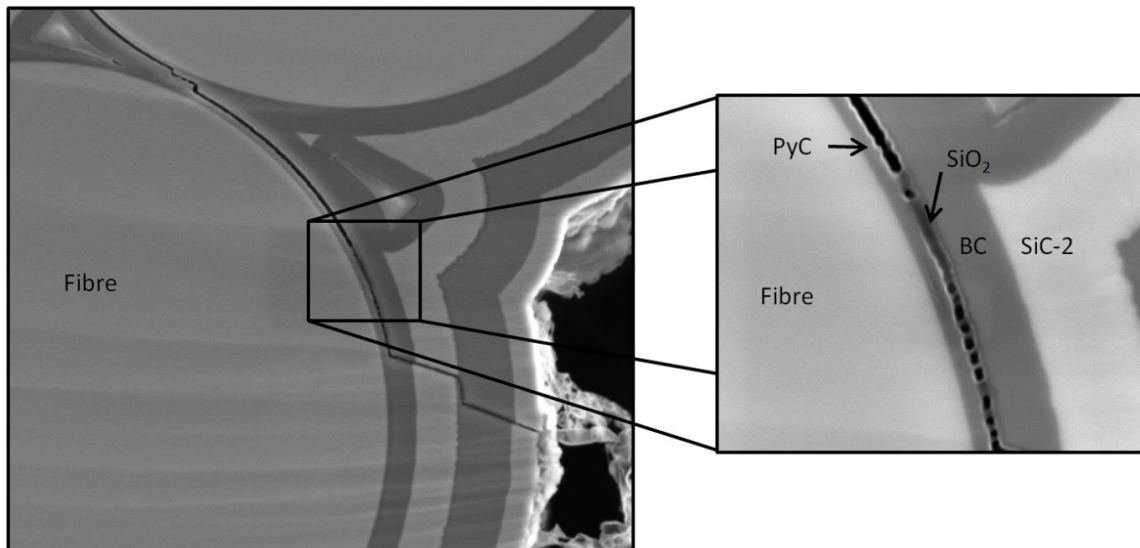


Figure IV-32 : Trace d'oxyde entre l'interphase en pyrocarbone et la dernière couche de matrice au niveau d'une fibre transversale, essai à 800°C et 156 MPa, 225h, sous air ambiant, clichés obtenu par microscopie électronique à balayage à la suite d'un polissage ionique, Cerasep®A40C

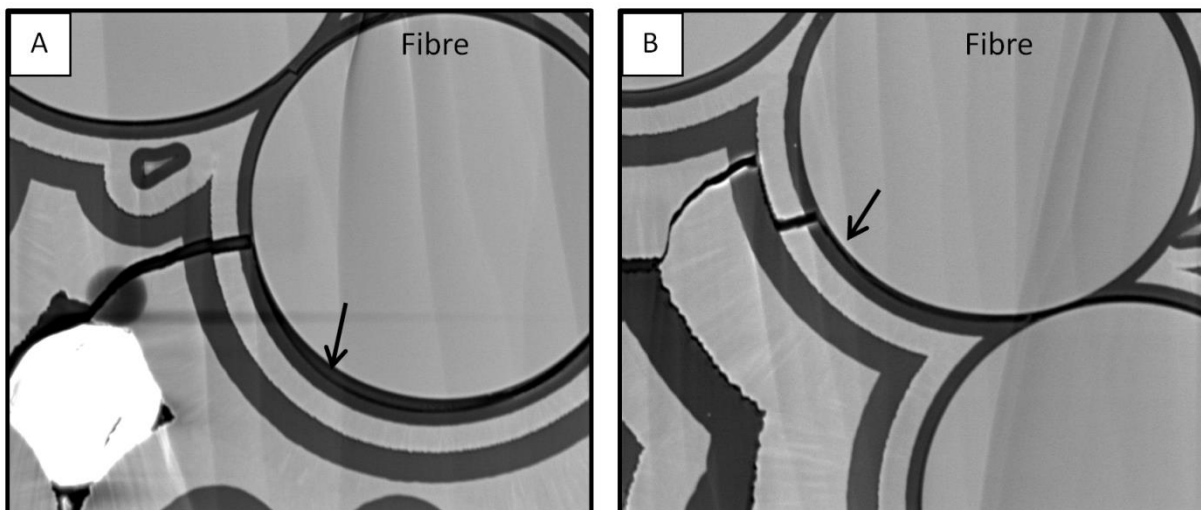
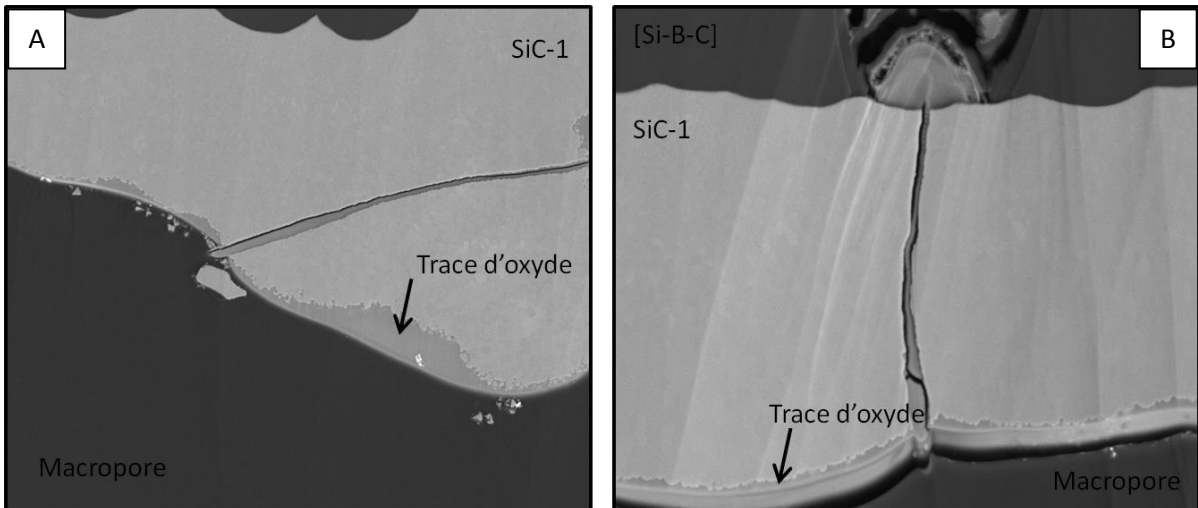


Figure IV-33 : 5A) et (B) absence d'oxyde au niveau des décohésions entre le PyC et la dernière couche de matrice au niveau des fibres transversales, essai à 400°C et 156 MPa, 225h, sous air ambiant, clichés obtenu par microscopie électronique à balayage à la suite d'un polissage ionique, Cerasep®A40C

Enfin, sur une section obtenue par polissage ionique, la présence d'un nappage en bord de macropores est visible (figure IV-34). La composition de cet oxyde est : 11,8%at de bore, 63,5%at d'oxygène et 24,7%at de Si (analyse EDS). L'oxydation du SiC en présence de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à l'état condensé ou gazeux (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et H<sub>x</sub>B<sub>y</sub>O<sub>2</sub>) est accélérée. Localement, la dissolution de SiO<sub>2</sub> dans B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peut se produire jusqu'à ce que la composition du verre borosilicaté atteigne la composition du liquidus à 800°C : 45%at en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 55%at en SiO<sub>2</sub> [Rockett-1965, Wery-2008].



**Figure IV-34 : (A) et (B) Trace de nappage d'oxyde sur la matrice en bord de macroporosité, essai à 800°C et 156 MPa, 225h, A40C, sous air ambiant clichés obtenu par microscopie électronique à balayage à la suite d'un polissage ionique, Cerasep®A40C**

Comme mentionné précédemment, il y a à la suite de l'essai isotherme 800°C/ 156 MPa; une consommation préférentielle des phases borées (figure IV-35-A). Sur le faciès de rupture, les couches borées du seal coat sont fortement consommées (creux profonds créés par leur élimination autour d'une fissure matricielle (figure IV-35-B et C)). Des gouttes de silices sont présentes en fond de seal-coat. Le pas de fissuration est beaucoup plus faible que lors des observations précédentes (tableau IV-4). L'endommagement et la fissuration du matériau augmentent lors de la traction résiduelle dès que la contrainte vient dépasser les 156 MPa.

Le faciès de rupture du second essai de traction résiduelle (vieillessement avec retour à  $T_{amb}$ ) ayant rompu proche des mors, son exploitation n'est pas pertinente. Cependant, les coupes polies permettent d'observer la progression de l'oxydation et la formation de fissures due à la traction résiduelle (figure IV-36). Lorsqu'au niveau de ces fissures aucune consommation des phases borées n'est identifiable, la fissure provient certainement de la traction résiduelle (effectuée à  $T_{amb}$ , figure IV-35-A) alors que des élargissements plus importants pour les phases contenant du bore sont présents lorsque de l'oxydation s'est produite (figure IV-35-B). De plus, le pas de fissuration au sein du fil longitudinal est très nettement marqué, preuve d'une augmentation de l'endommagement (figure IV-36 et tableau IV-5).

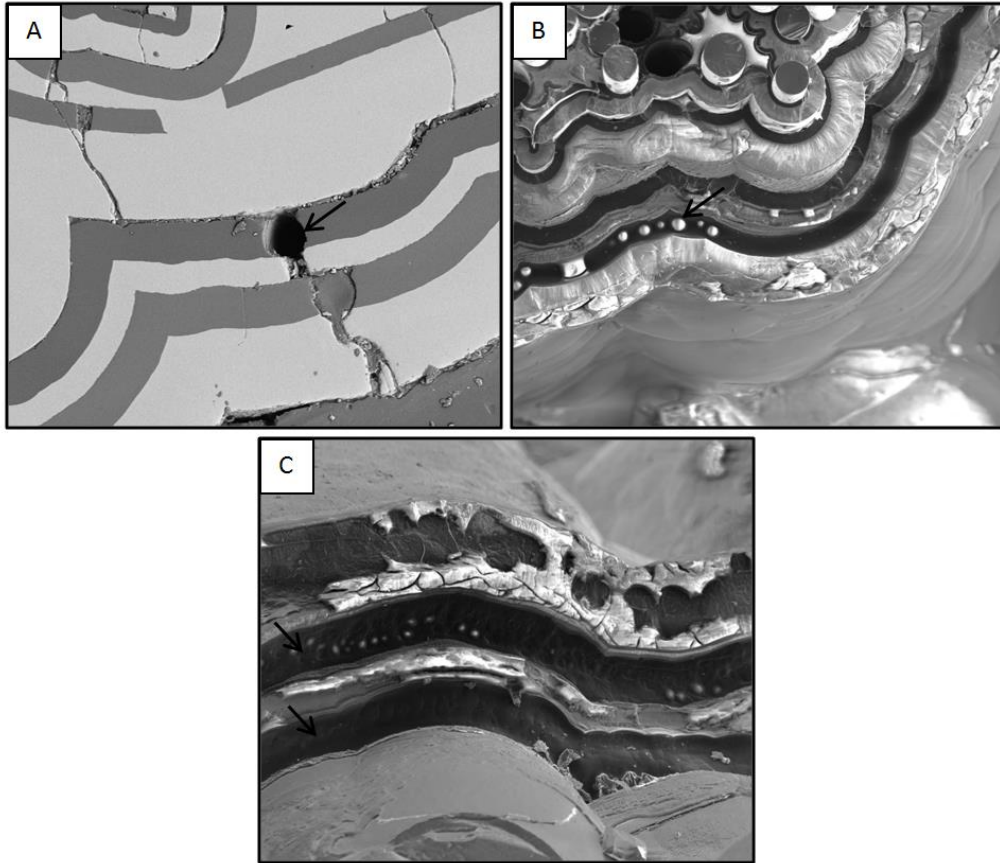


Figure IV-35 : (A) Consommation des phases borées au niveau d'une fissure au sein du seal-coat, coupe polie (B) et (C) consommation des phases borées du seal-coat sur le facies de rupture. Présence de gouttes de silice, clichés obtenu par microscopie électronique à balayage suite à l'essai de traction résiduelle après l'essai isotherme à 800°C et 156 MPa, Cerasep®A40C

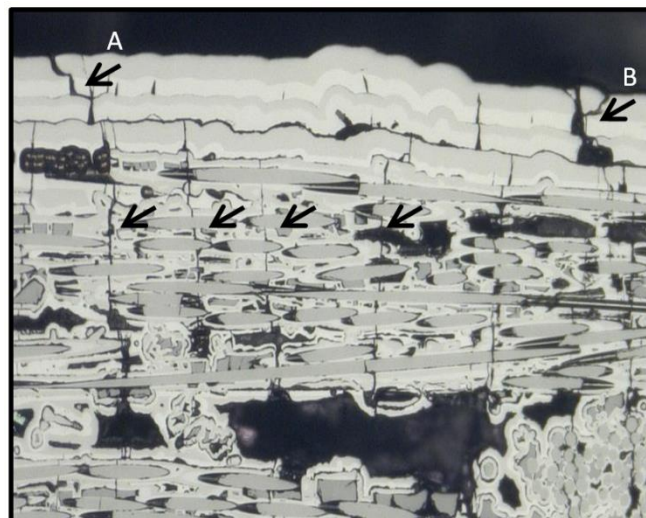


Figure IV-36 : coupe transversale (A) fissure sans présence d'oxydation, (B) fissure avec présence d'oxydation et consommation des phases borées, observation au microscope optique suite à l'essai de traction résiduelle après l'essai à 800°C et 156 MPa avec les retours à basse température, Cerasep®A40C

Traction résiduelle Essai isotherme à 800°C / 156 MPa		
Pas de fissuration		Ecart type
Seal coat (μm)	335	± 178
interfil (μm)	98	± 38
intrafilT (μm)	289	± 86
intrafil L (μm)	84	± 33

Tableau IV-4 : Pas de fissuration en fonction de la localisation de la fissure au sein du matériau, suite à la traction résiduelle après l'essai isotherme à 800°C et 156 MPa

Traction résiduelle Essai à 800°C / 156 MPa		
Pas de fissuration		Ecart type
Seal coat (μm)	352	± 250
interfil (μm)	158	± 70
intrafilT (μm)	247	± 133
intrafil L (μm)	92	± 43

Tableau IV-5 : Pas de fissuration en fonction de la localisation de la fissure au sein du matériau, suite à la traction résiduelle après l'essai à 800°C et 156 MPa avec les retours à basse température

### Conclusion sur la caractérisation microstructurale

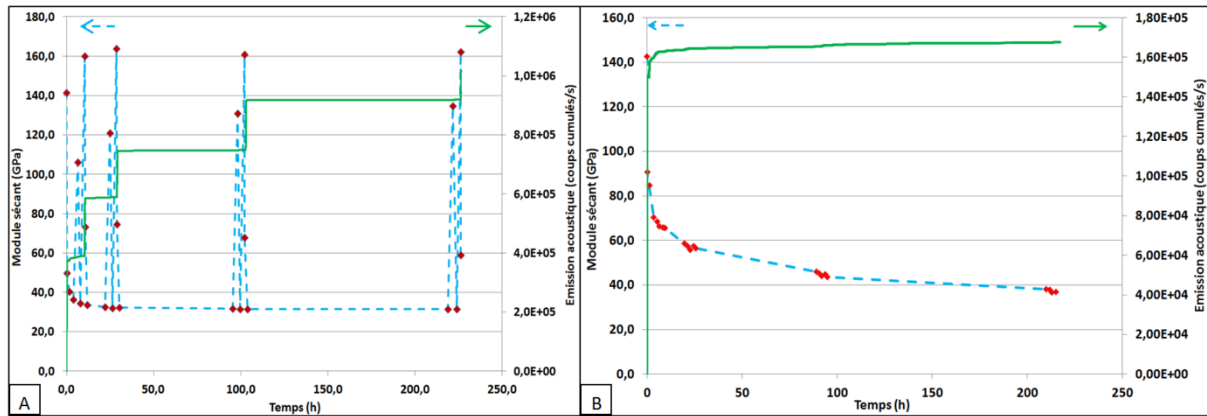
Après un essai à une température permettant l'oxydation (essai à 800°C), la consommation des phases borées par l'oxyde est clairement visible au niveau de la matrice du seal-coat et en bord de macroporosité, alors que cela est inexistant au sein des échantillons non oxydés (test à 400°C). La présence de décohésion fibre/matrice permettant le glissement et l'ouverture des fissures est mise en évidence dès que la contrainte est suffisamment élevée. La présence de phase vitreuse au niveau des décohésions fibres transverses/matrice intrafil dans l'échantillon à 800°C, est liée à sa capacité à s'écouler pour venir combler les décohésions. Cette présence peut avoir un rôle important dans le phénomène de rigidification. En effet, l'oxyde solide le long de l'interphase peut bloquer les glissements et donc diminuer les déformations anélastiques, comme cela a été montré précédemment. Lors d'un vieillissement à 400°C, ces phénomènes sont absents.

## **I.B) Interprétation des résultats expérimentaux**

### ***I.B.1) Influence de la température***

La comparaison entre les deux essais à 800°C et à 400°C, montre la très forte influence de la température de vieillissement (sous charge identique). Si à 800°C, les conditions de formation de l'oxyde sont rassemblées, aucun oxyde ne doit se former à 400°C. Ainsi les évolutions du module et de l'activité acoustique (figure IV-37) permettent de conclure sur la cause du phénomène de rigidification lors des retours à une température proche de l'ambiante.

***En effet, l'oxydation de la matrice avec la formation de verre au sein des fissures du matériau ne peut être que le seul phénomène responsable de l'effet de rigidification du matériau lorsque la température est abaissée à un niveau proche de l'ambiante.***



### ***I.B.2) Influence de la durée de vieillissement***

L'analyse des différentes boucles de caractérisation thermomécanique à la suite des différentes durées de palier montre que dans le cas où l'oxydation n'est pas présente la durée de vieillissement n'a que très peu d'effet sur le comportement mécanique du matériau. La diminution du module est progressive au cours du temps. Lorsque l'oxydation du matériau est effective, la durée d'oxydation semble avoir une importance selon le type de cyclage thermomécanique réalisé. En effet, dans le cas où le refroidissement a lieu à la suite de la décharge du matériau (cycle C5), l'augmentation de la durée de vieillissement ne semble avoir aucun effet sur le matériau. Dès la première séquence (i.e. après un maintien de 2h) la valeur maximale du module observée à la recharge ( $E^{C5}$ ) est atteinte et reste relativement constante au cours des séquences suivantes. Lors de la suppression de la charge, les fissures vont venir se refermer, sur un oxyde qui, à 800°C est liquide. Le verre se trouve ainsi en partie rejeté en dehors de la fissure ; la quantité résiduelle de verre présente au sein du matériau devient indépendante de la durée des paliers d'oxydation et de la quantité globale d'oxyde formé. A l'inverse les caractérisations du cycle C3 (module et déformations résiduelles) sont nettement plus dépendantes de la durée de vieillissement. L'augmentation du module  $E^{C3}$  est parabolique, de manière similaire à la propagation de l'oxydation limitée par la diffusion d' $O_2$  au sein du matériau (figure IV-38). En effet dans ce cycle, le matériau est refroidi sous charge, sans expulsion de l'oxyde formé. La refermeture des fissures est fortement dépendante de la quantité d'oxyde présent dans la fissure (figure IV-16).

***Le temps de vieillissement influe directement sur la quantité d'oxyde présent au sein du matériau. Le cyclage thermomécanique C3 conserve une grande partie de l'oxyde au sein du matériau et est donc fortement dépendant de la durée de vieillissement. Ce n'est pas le cas du cycle inverse (C5) qui revient à un état neutre, indépendamment de la quantité d'oxyde formé.***



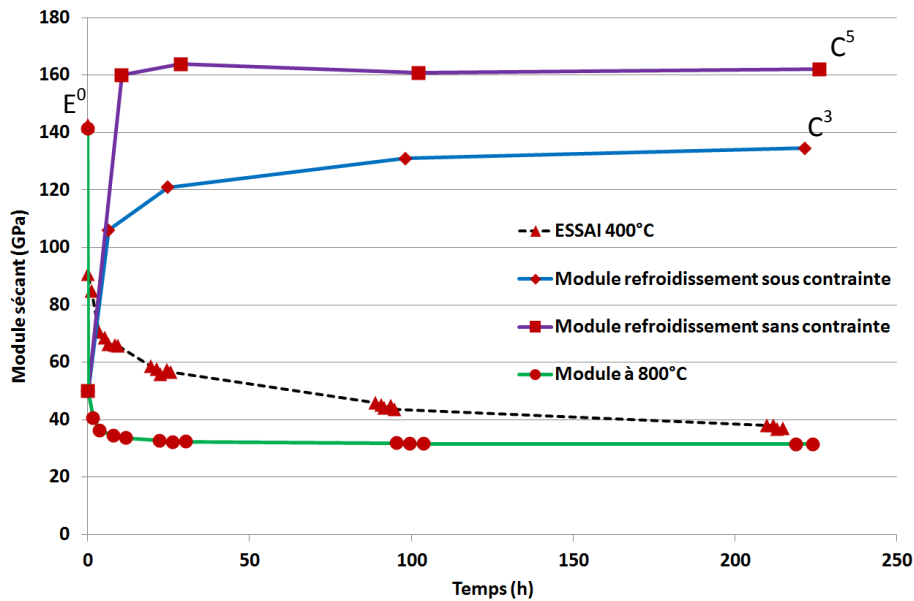


Figure IV-38 : Evolution du module sécant des différents cycles thermomécaniques réalisés lors de l'essai à 800°C et 156 MPa et lors de l'essai à 400°C et 156 MPa, Cerasep®A40C

### ***1.B.3) Influence de la méthode de refermeture des fissures***

Durant l'essai à 800°C une augmentation du module du matériau en recharge est observée lors des cycles de décharge/recharge effectués à 100°C. Le matériau vient se rigidifier lors du premier retour à froid (lorsque la contrainte est supprimée après refroidissement) avec une dépendance de cette rigidification en fonction de la durée des paliers de maintien sous charge (i.e. plus le palier est long, plus la rigidification augmente). Lors du second retour à froid (avec la suppression de la contrainte avant le refroidissement), ce module à la recharge augmente de nouveau, cependant cette hausse est plus importante que la précédente et est indépendante de la durée des paliers de vieillissement.

Dans le premier cas, l'ensemble de l'oxyde est conservé au sein du matériau et son taux volumique augmente avec le temps. Or, à 800°C, la mouillabilité du verre borosilicaté formé est quasi parfaite sur l'ensemble des couches matricielles, et l'oxyde liquide vient donc mouiller l'ensemble de la fissure, voire selon l'état d'endommagement, s'infiltrer entre l'interphase et la 1<sup>ère</sup> couche de matrice au niveau des fibres (figure IV-32). Dans le second cas, la mouillabilité reste parfaite, mais étant donné que la refermeture des fissures a lieu à haute température, lorsque l'oxyde est encore visqueux, une partie de celui-ci peut être rejeté hors des fissures (figure IV-31) et la quantité présente est alors moins dépendante du temps d'oxydation.

De plus, le comportement en recharge lorsque la contrainte est appliquée de nouveau (à 100°C) diffère selon le mode de refermeture précédemment réalisé. Cela est bien illustré par l'émission acoustique qui, dans le premier cas, n'émet aucun signal, alors que dans le second une forte activité est constatée. Afin de pouvoir rouvrir les fissures, à la suite du cyclage C5, il semble donc nécessaire lors de la remise sous charge de venir « briser » la fine épaisseur d'oxyde (venant presque jouer le rôle d'interphase fragile entre les deux bords de fissure).

L'analyse des différentes déformations permet aussi de voir la différence de comportement du matériau selon le type de refermeture des fissures. Les déformations anélastiques résiduelles ( $\epsilon^f$ ) du

cycle C3 (suppression de la contrainte après refroidissement) sont bien plus importantes que celles obtenues lors du cycle C5 (suppression de la contrainte puis refroidissement). Cela s'explique par la présence de l'oxyde au sein des fissures, maintenues ouvertes sous contrainte, qui vient, une fois solidifié, empêcher la refermeture des fissures. Dans le second cas (C5), l'oxyde étant encore liquide lors de la diminution de la contrainte, une certaine quantité peut être rejeté (en fond de fissure et de décohésion ou à l'extérieur de la fissure) permettant d'obtenir une déformation résiduelle à charge nulle moins élevée. Les déformations anélastiques réversibles liées aux frottement/glissements ( $\epsilon^e$ ) résultent des divers déplacements le long des interfaces fibres/matrice déliées. L'analyse des boucles d'hystérésis du cycle C3, montre que les ouvertures à mi-hauteur sont extrêmement faibles (diminuant en outre avec l'augmentation des temps de palier). Lors du refroidissement, le matériau est « précontraint ». Il y a absence de glissement dissipateur d'énergie lors de la réouverture des fissures et donc de faible déformation anélastique réversible. A l'inverse quand la fermeture (au moins partielle) des fissures a lieu à chaud (cycle C5), lors de la réouverture, les glissements sont autorisés sur une surface plus importante (il n'y a aucun blocage des mouvements relatif de part et d'autre des fissures). Cela est corroboré par la forte ouverture des boucles lors du cycle C5 et permet d'expliquer les valeurs plus importantes de déformation anélastiques réversibles.

*Ainsi, le type de cyclage thermomécanique (diminution de la contrainte avant ou après refroidissement), semble modifier (i) la cinétique de rigidification du matériau (le premier cas étant dépendant des temps d'oxydation et pas le second), (ii) le comportement à la recharge (avec ou sans endommagement de l'oxyde présent au sein des fissures).*

#### ***I.B.4) Influence de l'endommagement***

L'extension de l'endommagement du matériau va contrôler la répartition et la localisation de l'oxyde à travers le composite. En effet, pour une contrainte élevée, l'endommagement est diffus et généralisé à l'ensemble du matériau (fissures au sein du seal-coat, des fils longitudinaux et transversaux ainsi que des décohésions fibre/matrice). Alors que l'endommagement reste localisé principalement dans le seal coat dans le cas de l'essai à basse contrainte. Quel que soit l'endommagement, lors de la solidification de l'oxyde, le phénomène de rigidification apparait. Cependant, l'ensemble des observations et mécanismes mis en évidence par cette rigidification sont nettement plus marqués lorsque l'endommagement est généralisé à l'ensemble du matériau : hausse du module à la suite du refroidissement sous charge (cycle C3) par rapport au module initial (figure IV-39). Une hausse d'environ 20% est notable entre le cycle après 2h d'oxydation et celui après 192h d'oxydation lors de l'essai à forte contrainte. Celle-ci n'est plus que de 5% quand l'endommagement est localisé au sel-coat.

Dans le cas où le refroidissement du matériau intervient après la refermeture des fissures (cycle C5), le rapport  $(E^{C5}-E^0)/E^0$  n'est plus dépendant de la contrainte appliquée. En effet, dans les deux cas, la hausse de ce rapport est d'environ 3% (figure IV-40).

***Quel que soit l'endommagement, en présence d'oxyde le phénomène de rigidification existe. Cependant, lorsque les décohésions fibres/matrice sont présentes, celle-ci vont croître avec les temps de maintien sous charge et d'oxydation, ouvrant des accès à la propagation de l'oxyde au sein du matériau. Ceci entraîne une augmentation des modules (lors du cycle C3) plus importante au cours de l'essai à forte contrainte que pour l'essai à faible contrainte.***

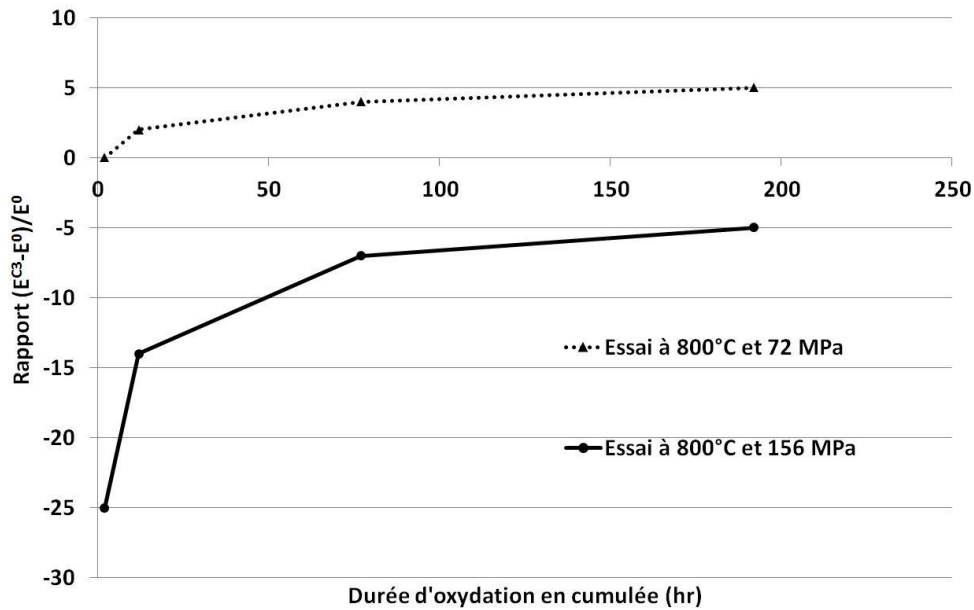


Figure IV-39 : Comparaison des rapports  $(E^{C3}-E^0)/E^0$  au cours des 4 séquences obtenus à la suite du cyclage C3, pour l'essai à 800°C et 156 MPa (trait plein) et l'essai à 800°C et 72 MPa (trait pointillé) , Cerasep®A40C

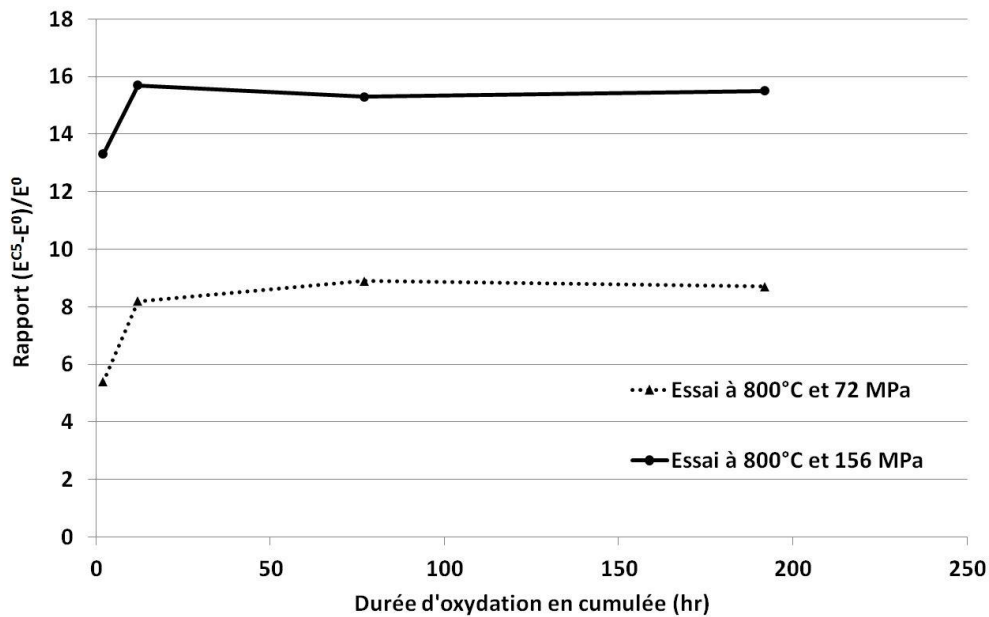


Figure IV-40 : Comparaison des rapports  $(E^{C5}-E^0)/E^0$  au cours des 4 séquences obtenus à la suite du cyclage C5, pour l'essai à 800°C et 156 MPa (trait plein) et l'essai à 800°C et 72 MPa (trait pointillé) , Cerasep®A40C

### ***1.B.5) Influence des passages à basse température sur la tenue mécanique***

L'alternance des cycles thermomécaniques entre haute température et basse température ne semble pas altérer de manière significative la tenue mécanique du matériau. En effet, en absence de retour à basse température, le module du matériau tend directement vers une valeur palier proche de celle de la reprise filamentaire (environ 34 GPa). Cette valeur est la même que celle déterminée lors des cycles à haute température durant l'essai avec cyclage thermique ( $33 \pm 2$  GPa). De plus, malgré la rupture prématurée dans les mors pour l'un des deux essais lors de la traction résiduelle, le comportement du matériau est très similaire pour les deux essais, avec ou sans retour à basse température (figure IV-27).

La confrontation d'un essai isotherme et d'un essai avec des cycles thermique montre que **le cyclage thermique en présence d'oxyde et d'un fort endommagement** (pendant 225h), et donc **la rigidification du matériau** qui en découle, ne semble **pas venir diminuer la tenue mécanique du matériau**. Cependant, la rigidification du matériau due à l'oxyde solide vient modifier **la cinétique d'endommagement** quand la contrainte dépasse la contrainte maximale ultérieure. Le cyclage mécanique lors des rampes de température n'est pas un paramètre pris en compte dans ces interprétations.

## II. Essais in-situ permettant d'observer l'influence de l'oxyde

Il apparait évident que la présence de l'oxyde au sein du matériau et le type de cyclage thermomécanique réalisé influent sur le comportement macroscopique du composite. Afin de mieux caractériser le comportement microscopique du matériau, après vieillissement en atmosphère oxydante et les deux types de redescende à une température proche de l'ambiante, deux séries d'expérimentations ont été réalisées (i) des essais de traction à température ambiante sous microscope à balayage électronique sur mini-composites modèles et (ii) des essais de traction à chaud sous tomographe sur une mini-éprouvette.

### II.A) Test de maintien sous charge sur mini-composite suivi de traction in-situ

L'objectif de cette caractérisation est d'observer le comportement de l'oxyde solide présent dans la fissure lorsque le matériau est remis sous charge. Pour cela des mini-composites ont été utilisés. Ceux-ci sont formés d'un fil regroupant environ 500 fibres de SiC sur lequel une matrice multiséqencée a été déposée. Deux types de mini-composites ont été caractérisés (i) des mini-composites  $\text{SiC}_f/[\text{Si-B-C}]$  et des  $\text{SiC}_f/[\text{B-C}]$ . Comme il est possible de le remarquer sur les figures IV-41-A et IV-41-B chaque mini-composite est recouvert d'une fine couche de SiC permettant de consolider l'ensemble.

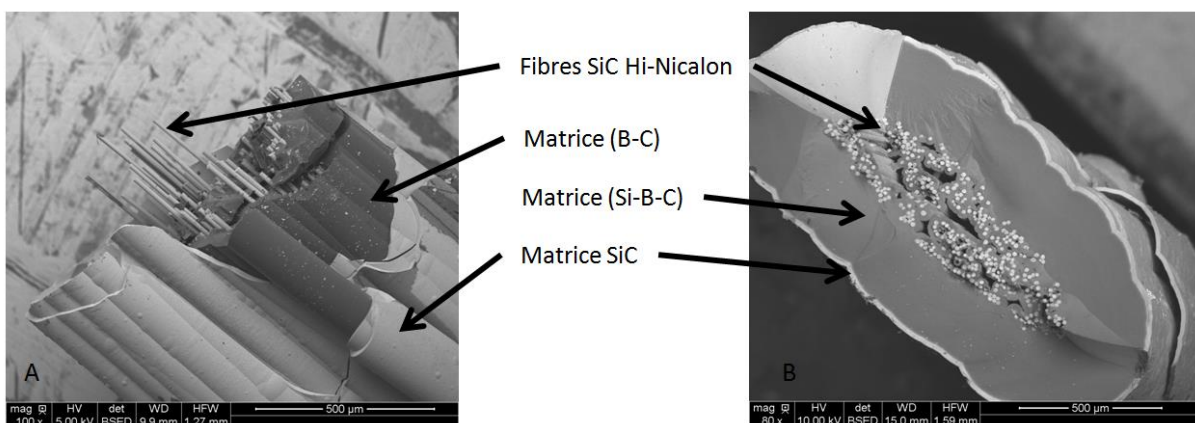
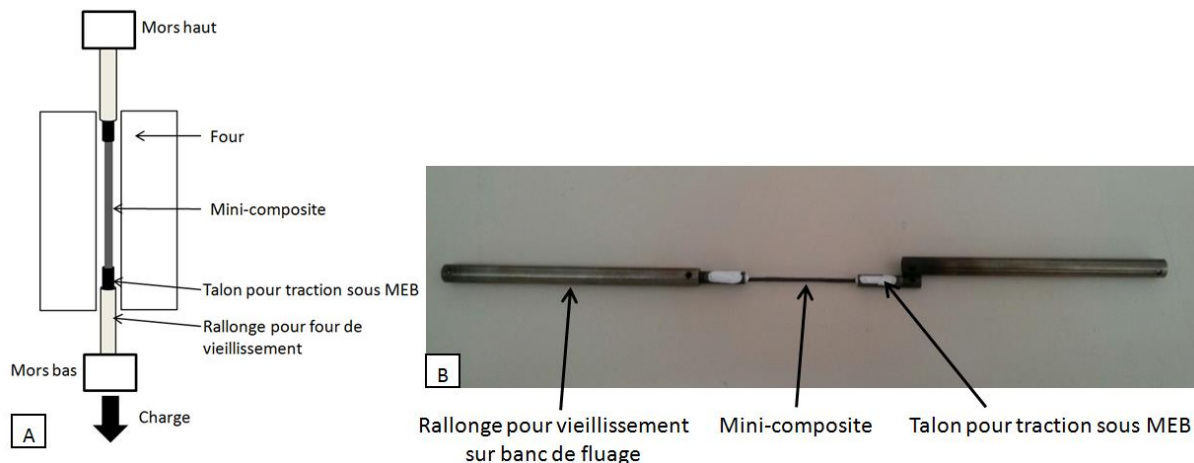


Figure IV-41 : Mini-composite (A)  $\text{SiC}_f/[\text{BC}]$  et (B)  $\text{SiC}_f/[\text{Si-B-C}]$ , clichés obtenus par microscopie électronique à balayage

L'endommagement initial et la formation d'oxyde cicatrisant ont été effectués à l'aide d'un banc de fluage à haute température. Les mini-composites ont été préalablement collés sur des talons permettant la traction à l'ambiante sous microscope à balayage électronique. Ces talons, à cause des

contraintes de longueur imposées par la platine de traction sous MEB, étaient cependant trop court pour permettre le montage de l'échantillon sur le banc de vieillissement. Ils ont de ce fait été accrochés à des tubes inox de plus grandes tailles via une goupille (figure IV-42), puis placés sur le banc de fluage au sein d'un four. Une charge suffisamment élevée pour provoquer un endommagement a été appliquée via l'ajout de poids au niveau du mors inférieur, sans pour autant que cela entraîne la rupture du mini-composite. Des essais réalisés auparavant à température ambiante sur la machine de traction sous MEB ont permis de déterminer la charge nécessaire (charge imposée entre 2,8 et 3,2 Kg) [Martin-2003].



**Figure IV-42 (A) Banc de fluage avec four de vieillissement (B) Montage des talons et des rallonges sur le mini-composite**

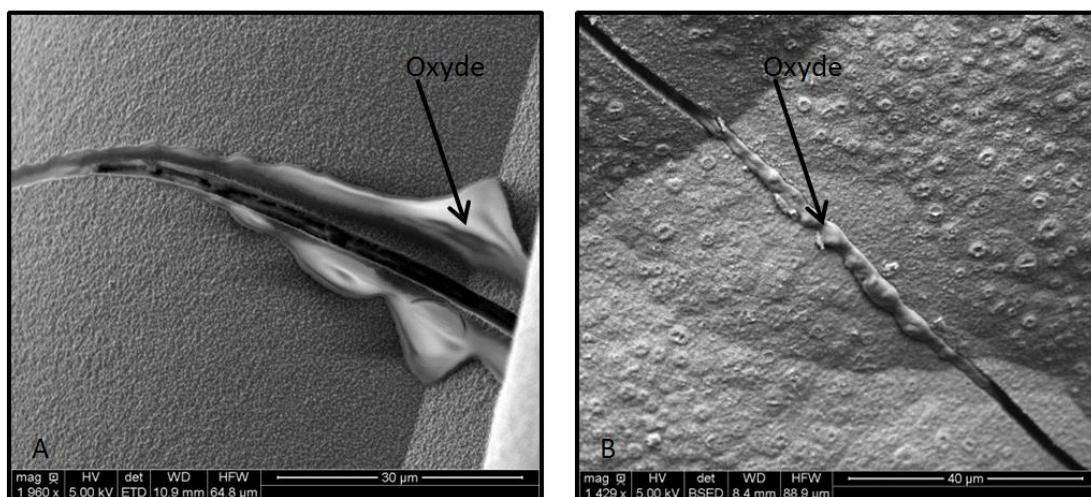
Le temps de maintien sous charge à haute température a été de 6 heures à  $T = 800^{\circ}\text{C}$  sous air ambiant pour former suffisamment d'oxyde cicatrisant et donc boucher les fissures (temps de chauffe compris). Le type de redescente en température et en contrainte a ensuite été varié d'un échantillon à un autre. La moitié des échantillons a été refroidie sous charge puis déchargée, la seconde moitié a subi le cyclage inverse, suppression de la charge puis refroidissement. Ainsi, les deux configurations (i) oxyde solide présent dans la fissure, lors de leur refermeture et (ii) oxyde fluide ayant pu être au moins partiellement rejeté de la fissure, sont obtenues.

La seconde étape de caractérisation est l'observation via un essai de traction in-situ sous MEB du comportement ultérieur d'une fissure sélectionnée parmi celles présentes sur le mini-composite. Une fois sortie du banc de fluage, les rallonges ont été enlevées et le mini-composite a été placé sur la machine de traction sous MEB. La fissure semblant la plus intéressante a été sélectionnée et l'enregistrement vidéo a débuté en même temps que la mise sous charge en traction afin d'essayer de visualiser le comportement de l'oxyde dans la fissure lors de la mise sous charge.

Un tel protocole expérimental a nécessité de nombreuses manutentions avec des mini-composites très fragiles. De nombreuses ruptures ont eu lieu soit lors de la mise en place des échantillons sur le banc de fluage, soit avant la fin du vieillissement ou encore lors du passage du banc de fluage à la machine de traction sous MEB. Les observations et résultats qui suivent sont donc purement qualitatifs et ne servant qu'à mieux percevoir le comportement de l'oxyde dans la fissure.

### **II.A.1) Analyse du comportement à la suite d'un refroidissement sans charge (cycle C5)**

La figure IV-43 met en évidence le rejet d'une part de l'oxyde lors du déchargement du matériau alors que l'oxyde est encore liquide. Deux configurations sont observées soit (i) il y a un nappage sur les bords de fissure (figure IV-43-A), soit (ii) l'oxyde vient former un « bourrelet » le long de la fissure (figure IV-43-B). Comme attendu compte tenu des différences de réactivité des constituants, il apparaît que la formation d'oxyde est plus importante dans le cas du mini-composite  $\text{SiC}_f/[\text{B-C}]$  (figure IV-43-A) que dans le cas du mini-composite  $\text{SiC}_f/[\text{Si-B-C}]$  (figure IV-43-B).



**Figure IV-43 : Trace d'oxyde éjecté de la fissure lors d'un refroidissement après déchargement, (A)  $\text{SiC}_f/[\text{B-C}]$  et (B)  $\text{SiC}_f/[\text{Si-B-C}]$ , après 6h à 800°C sous air ambiant, clichés obtenu par microscopie électronique à balayage**

Lorsque le mini-composite est remis sous charge à température ambiante, une fissuration dans la couche d'oxyde se produit. Ces fissures se situent dans l'épaisseur de la couche d'oxyde (perpendiculaires à l'orientation de la fissure comblée par l'oxyde, figure IV-44-A et IV-44-B). Cette fissuration prend place progressivement au cours du temps avec une répartition plutôt homogène ( $1,8 \mu\text{m} \pm 0,2 \mu\text{m}$ ). Cet endommagement de l'oxyde solide cicatrisant (formé dans la fissure) peut être responsable de la hausse d'émission acoustique mis en évidence lors des essais macroscopiques précédents.

Un second essai sur mini-composite  $\text{SiC}_f/[\text{B-C}]$  a permis de suivre l'élargissement d'une fissure. La largeur de la fissure est passée de  $2,7 \mu\text{m} \pm 0,3 \mu\text{m}$  à  $3,7 \mu\text{m} \pm 0,5 \mu\text{m}$  entre 10 N et 30 N. Lors de la rupture à 35 N, la fissure ne s'est pas refermée et est restée ouverte avec une ouverture de  $3,1 \mu\text{m} \pm 0,5 \mu\text{m}$ , des débris solides et/ou la rugosité interfaciale sont susceptibles d'empêcher cette refermeture (de manière similaire aux essais macroscopiques précédents).

*La caractérisation in-situ des mini-composites refroidis à la suite de la diminution de la charge montre bien le principe d'un rejet de l'oxyde encore liquide lors de la refermeture de la fissure. Une fois que l'ensemble du matériau est figé à basse température, si une nouvelle charge est appliquée, l'oxyde solide présent dans la fissure se fissure perpendiculairement au sens de la fissure initiale. L'observation en continue de l'évolution d'une fissure lors de l'application de la charge montre que l'oxyde solide présent dans la fissure gêne sa refermeture, (que cela se fasse de manière quasi-statique si la contrainte est relâchée doucement ou de manière dynamique lors d'une rupture).*

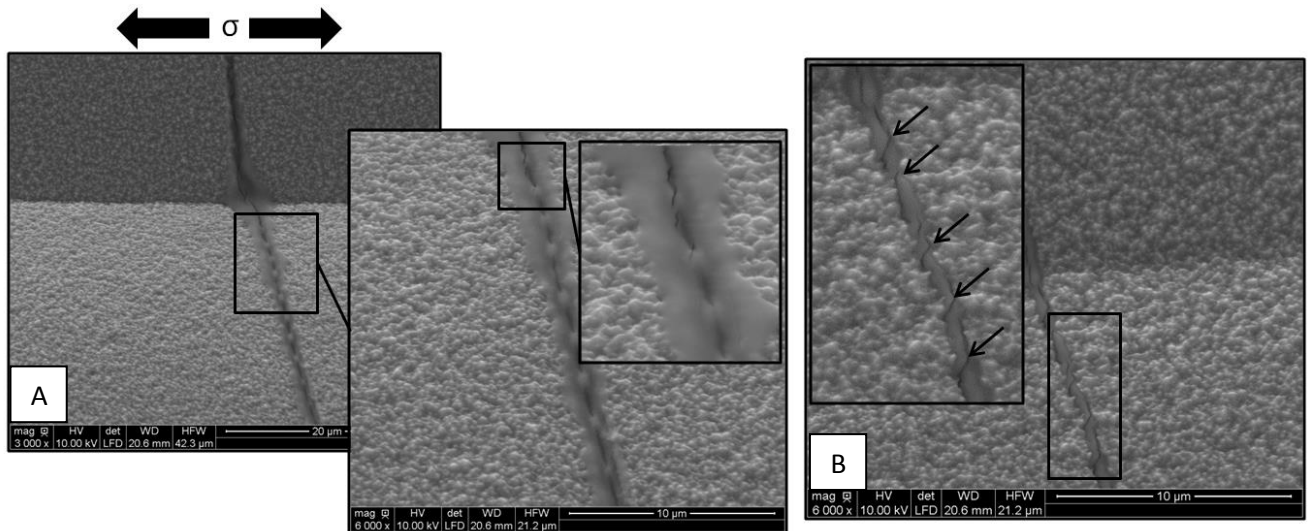


Figure IV-44 : Fissuration de l'oxyde présent dans la fissure lors de la traction sous MEB à la suite d'un refroidissement sans chargement, (A) et (B) SiC<sub>r</sub>/[B-C] après 6h à 800°C sous air ambiant, clichés obtenu par microscopie électronique à balayage

### ***II.A.2) Analyse du comportement à la suite d'un refroidissement sous charge (cycle C3)***

L'ensemble des fissures observées au microscope électronique à balayage ne présente pas de rejet d'oxyde en dehors de la fissure et très peu de traces de nappage sur les bords de fissures ont pu être relevées (zone mouillée par l'oxyde, plus sombre sur la figure IV-45). L'oxyde reste donc localisé entre les lèvres de fissure (figure IV-45). Lors de la traction sous MEB, il a été possible d'observer la création de fissures au sein de l'oxyde cicatrisant présent dans la fissure cicatrisée. En effet, bien que cela ne soit pas très net, il semble que la fissuration de l'oxyde se fasse parallèlement à la fissure initiale le long d'une interphase oxyde/matrice (zone fragilisée ou déjà déliée puisqu'aucune E.A n'est détectée lors des essais macroscopiques). De plus, lors de la rupture du matériau (figure IV-45-G), les fissures se referment de façon plus notable que lors du cyclage précédent.

*Le refroidissement du matériau avant de supprimer la contrainte ne vient pas provoquer l'éjection de l'oxyde en dehors de la fissure. La mise sous charge du matériau à température ambiante favorise la création de fissures parallèles aux bords de la fissure initiales. Le type de cyclage (refroidissement avant ou après la diminution de la charge) modifie donc le type d'endommagement qui se produit lorsque le matériau est soumis de nouveau à un chargement.*

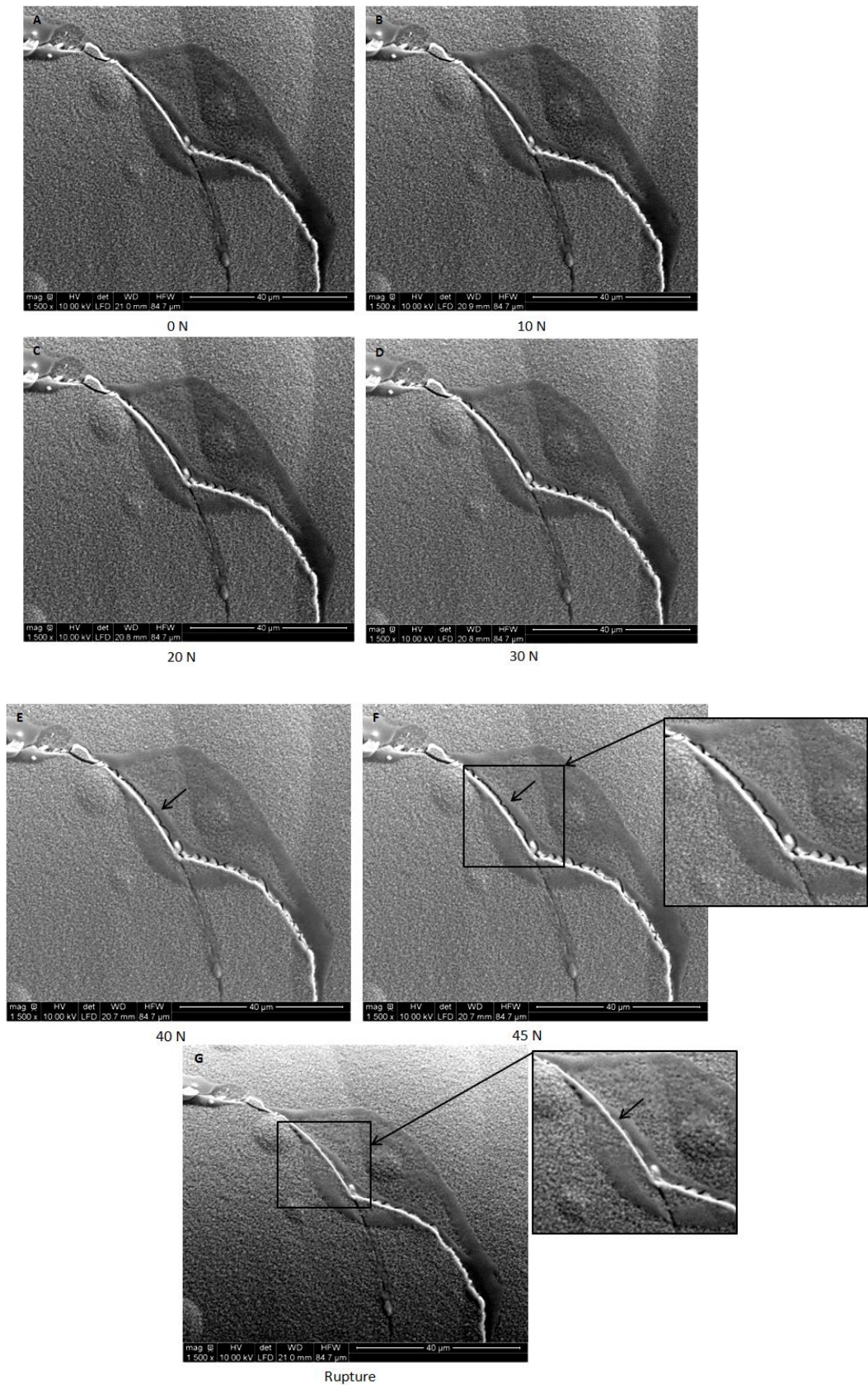


Figure IV-45 : Evolution de la fissuration de l'oxyde présent dans la fissure lors de la traction sous MEB à la suite d'un refroidissement sous charge,  $\text{SiC}_r/[\text{B-C}]$  après 6h à  $800^\circ\text{C}$  sous air ambiant, clichés obtenu par microscopie électronique à balayage



## II.B) Essai in-situ sous tomographe

Un essai in-situ sous tomographe a également été réalisé cette fois-ci sur le matériau de la présente étude toujours dans l'objectif de mieux comprendre ce qu'il se passe au niveau de la fissure lors des différents cyclages thermomécaniques réalisés.

### Protocole expérimental

L'essai a été réalisé sur une éprouvette dont la taille a été adaptée à la machine de traction sous tomographe, i.e. avec une section de  $8.4 \text{ mm}^2$  à comparer à des sections moyennes habituelles de l'ordre de  $75 \text{ mm}^2$ . La faible section de l'éprouvette n'a donc pas permis d'obtenir le Volume Élémentaire Représentatif (V.E.R) du composite, de plus, la résolution des images est limitée à  $7 \mu\text{m}$ . C'est pour quoi cette analyse s'est voulue essentiellement qualitative et visuelle et non quantitative. Cet essai in-situ a pour vocation d'apporter de la compréhension aux différences relevées selon le type de cyclage effectué (refroidissement avant ou après la décharge du matériau).

Les deux cyclages thermomécaniques ont été combinés et entièrement réalisés sur cette machine. Cet essai a été entrecoupé de sept acquisitions tomographiques à des moments clés présentés ci-dessous (figure IV-46) :

- Etat 1 : Etat initial avant la mise sous charge ( $F = 0 \text{ N}$ ).
- Etat 2 : Etat après la mise sous charge de l'éprouvette ( $F = 1260 \text{ N}$ ) : amorçage du réseau de fissures.
- Etat 3 : Etat après oxydation à  $800^\circ\text{C}$  durant 60 min sous charge et refroidissement du matériau ( $F = 1260 \text{ N}$ ) : fissure maintenue ouverte à basse température.
- Etat 4 : Etat sans charge ( $F = 0 \text{ N}$ ) : état lors des cycles C3 à contrainte nulle.
- Etat 5 : Etat une fois la charge réappliquée ( $F = 1260 \text{ N}$ ) : ouverture des fissures avec la contrainte appliquée égale à la contrainte initiale.
- Etat 6 : Etat après diminution de la charge alors que la température est encore à  $800^\circ\text{C}$  et refroidissement du matériau ( $F = 0 \text{ N}$ ) : fissures refermées à haute température, cycle C5.
- Etat 7 : Etat après remise sous charge du matériau ( $F = 1260 \text{ N}$ ) : identique à l'état 5.

La force maximale appliquée lors de l'expérimentation a été calculée de façon à avoir un réseau de fissures suffisamment prononcé, sans toutefois atteindre la rupture du matériau. Des précautions particulières ont du être prises lors du refroidissement sous contrainte, la contraction thermique du montage entraînant une hausse de la force appliquée à l'échantillon. Afin d'éviter que ce surplus de force ne conduise à la rupture de l'éprouvette, celle-ci a été diminuée jusqu'à  $900 \text{ N}$ , avant d'effectuer le refroidissement. La force a ensuite été remontée à sa valeur maximale de  $1260 \text{ N}$ , pour effectuer l'imagerie tomographique à  $T_{\text{amb}}$ .

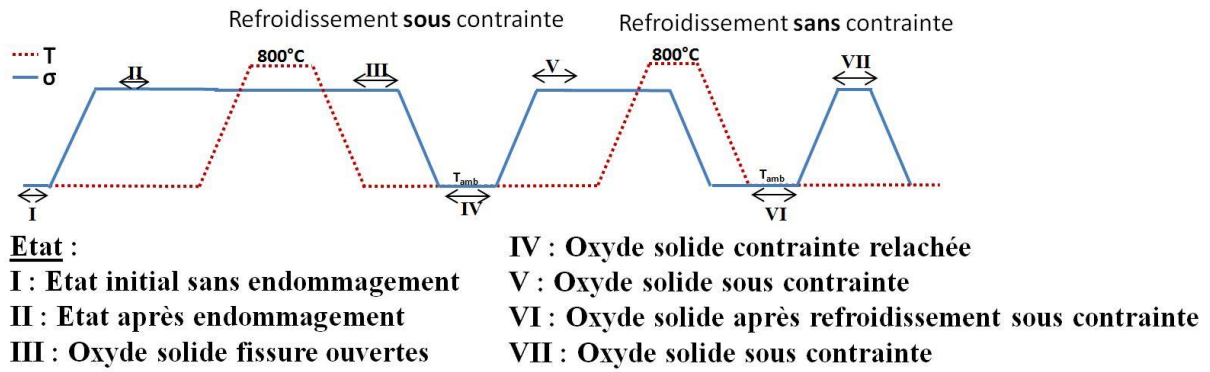


Figure IV-46 : Représentation schématique des conditions de température et de contrainte appliquées lors de l'essai sous tomographe, ainsi que les tomographies réalisées

A la suite des différentes acquisitions, l'image numérique de l'éprouvette a été reconstituée via le logiciel imageJ. Ensuite, un seuil «threshold» a été fait afin de pouvoir soustraire les porosités à l'image initiale. Le reste de l'analyse a été effectué via le logiciel Avizo, qui offre de nombreuses possibilités de traitement numérique. Il a ainsi été possible de travailler sur une zone réduite, permettant de se focaliser sur une partie de l'éprouvette contenant une fissure. Les figures IV-47, IV-48 et IV-50 montrent l'évolution de la fissure lors des différents états du matériau (au cours des sept acquisitions tomographiques).

A la suite de la mise sous charge, état 2, (figure IV-47-B), l'apparition d'une fissure perpendiculaire à la direction de chargement est nettement visible. L'oxydation à 800°C durant une heure (état 3) entraîne une légère ouverture de la fissure (figure IV-48-A). Peu de différences sont observables entre les états 3, 4 et 5, la fissure ne se referme plus lors du déchargement de l'échantillon (état 4).

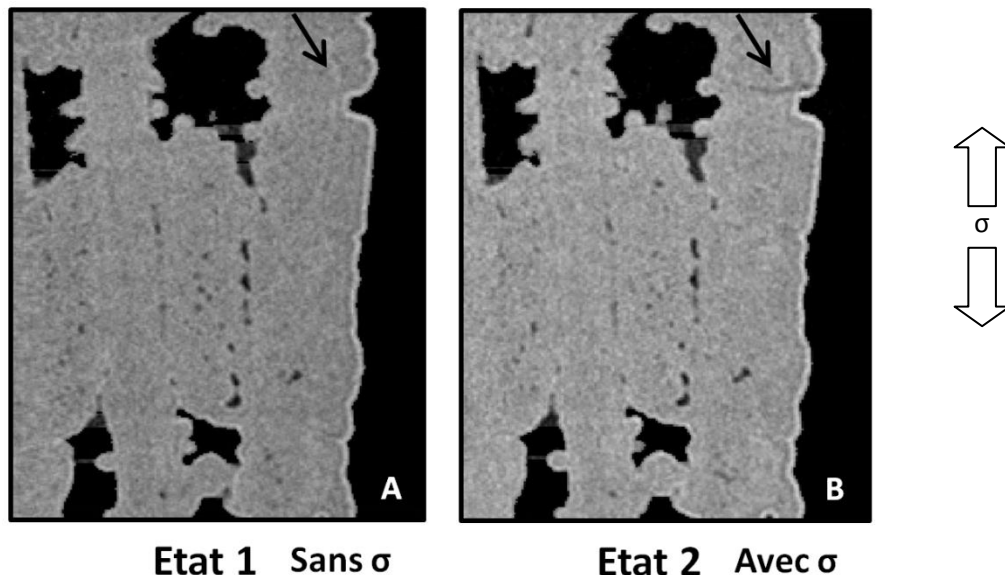


Figure IV-47 : Coupe au sein de la reconstitution du matériau à la suite de la tomographie (A) Etat 1 (B) Etat 2

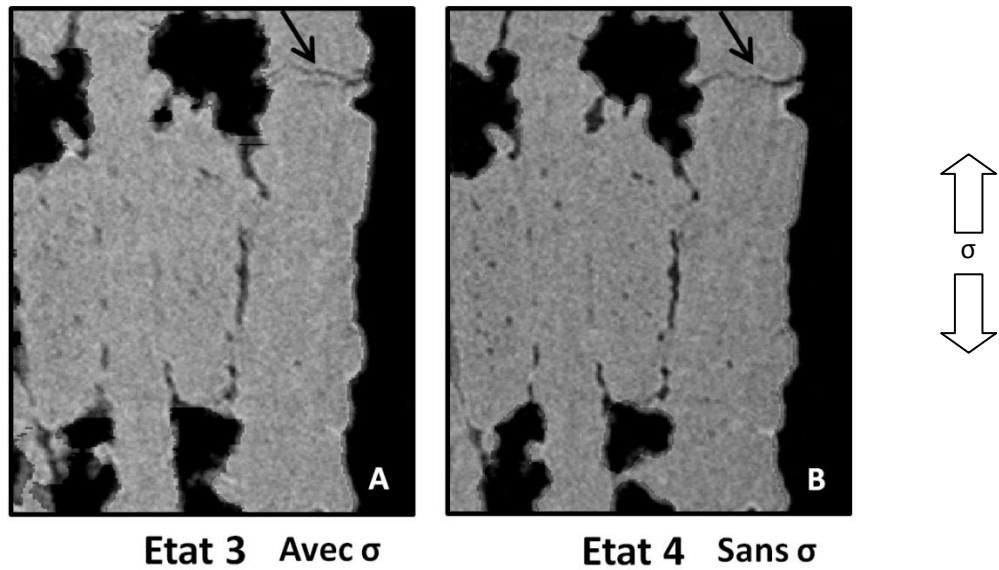


Figure IV-48 : Coupe au sein de la reconstitution du matériau à la suite de la tomographie (A) Etat 3 (B) Etat 4

A l'inverse la comparaison entre les états 5, 6 et 7 met en évidence le rôle joué par l'oxyde et l'importance du type de cyclage. En effet, avant l'acquisition à l'état 6, le matériau est déchargé à haute température quand l'oxyde est encore liquide, et le refroidissement débute lorsque la charge est nulle. Comme attendu, la fissure à l'état 6 (figure IV-49-B) est nettement plus refermée que lors du cyclage précédent (état 4, figure IV-48-B). Cette même fissure se réouvre lorsque la charge est appliquée de nouveau (état 7, figure IV-49-C).

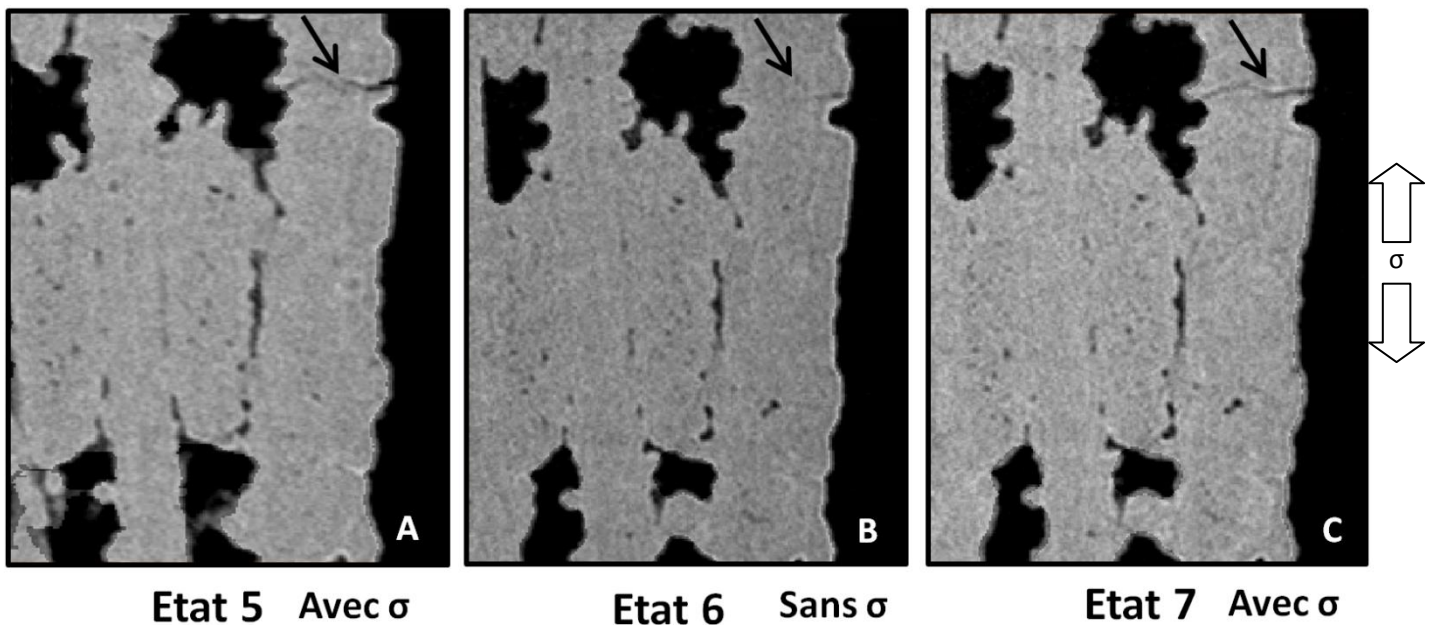


Figure IV-49 : Coupe au sein de la reconstituions du matériau à la suite de la tomographie (A) Etat 5 (B) Etat 6 (C) Etat 7

Afin de visualiser le chemin de propagation de la fissure à travers la section complète de l'échantillon une segmentation automatique de la fissure a été réalisée grâce aux outils proposés par Avizo. Cela permet de visualiser le chemin de propagation de la fissure à travers la section complète de l'échantillon. Cette procédure a été réalisée au niveau de la zone contenant la fissure mise en évidence précédemment. Seules les tomographies des états 3 à 7 ont été segmentées. En effet, lors

de l'état 1 aucune fissure n'est présente. A l'état 2, la fissure est moins visible qu'à l'état 3 qui devient donc la référence dans cette caractérisation. Pour chaque état, une couleur a été associée (tableau IV-6) à la propagation de la fissure afin de pouvoir différencier les différents résultats.

Etat	Couleur de la segmentation
Etat 3 (Matériau sous contrainte)	Jaune
Etat 4 (Matériau <b>sans</b> contrainte)	Blanc
Etat 5 (Matériau sous contrainte)	Vert
Etat 6 (Matériau <b>sans</b> contrainte)	Bleu
Etat 7 (Matériau sous contrainte)	Rouge

Tableau IV-6 : Couleur des différentes segmentations en fonction de l'état de la fissure

La figure IV-50 permet de visualiser la localisation de la fissure (à l'état 3) dans le matériau. L'évolution de la fissure selon l'état du matériau (sous charge ou sans charge) est représentée sur les figures IV-51 et IV-52. La comparaison entre l'état 3 (fissure en jaune) et l'état 4 (fissure en blanc) montre ici aussi très peu de différence. Il en est de même lorsque la charge est réappliquée, comparaison entre l'état 4 et l'état 5 (fissure en vert). A l'inverse, la comparaison entre l'état 5 et 6 ou 6 et 7 met en évidence la diminution de la taille de la fissure lorsque le matériau est déchargé (état 6, fissure en bleu). Sa répartition dans l'espace est moins importante, ce qui est clairement visible lorsque la fissure obtenue à la suite de la diminution de la charge à l'état 4 et celle obtenue à l'état 6 sont comparées. La segmentation blanche est bien plus étendue que la bleue (figure IV-51).

*Bien que cette analyse soit purement qualitative, elle permet néanmoins de clairement visualiser l'absence de refermeture de la fissure lorsque le matériau est déchargé avec la présence d'oxyde solide au sein de la fissure, c'est-à-dire quand le refroidissement a lieu avant la suppression de la charge. Ce phénomène n'est pas présent lorsque la charge est supprimée à haute température, c'est-à-dire lorsque l'oxyde est encore fluide. En effet, celui-ci peut dans ce cas là être éjecté en dehors de la fissure, permettant à la fissure de se refermer.*

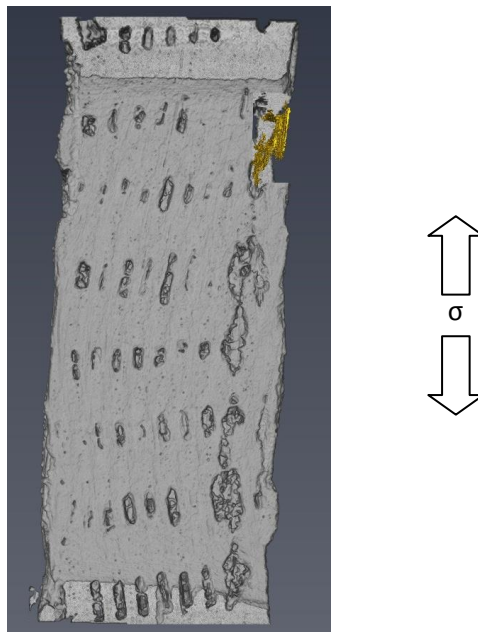


Figure IV-50 : Visualisation de la localisation de la fissure observée dans l'intégralité de l'éprouvette tomographiée

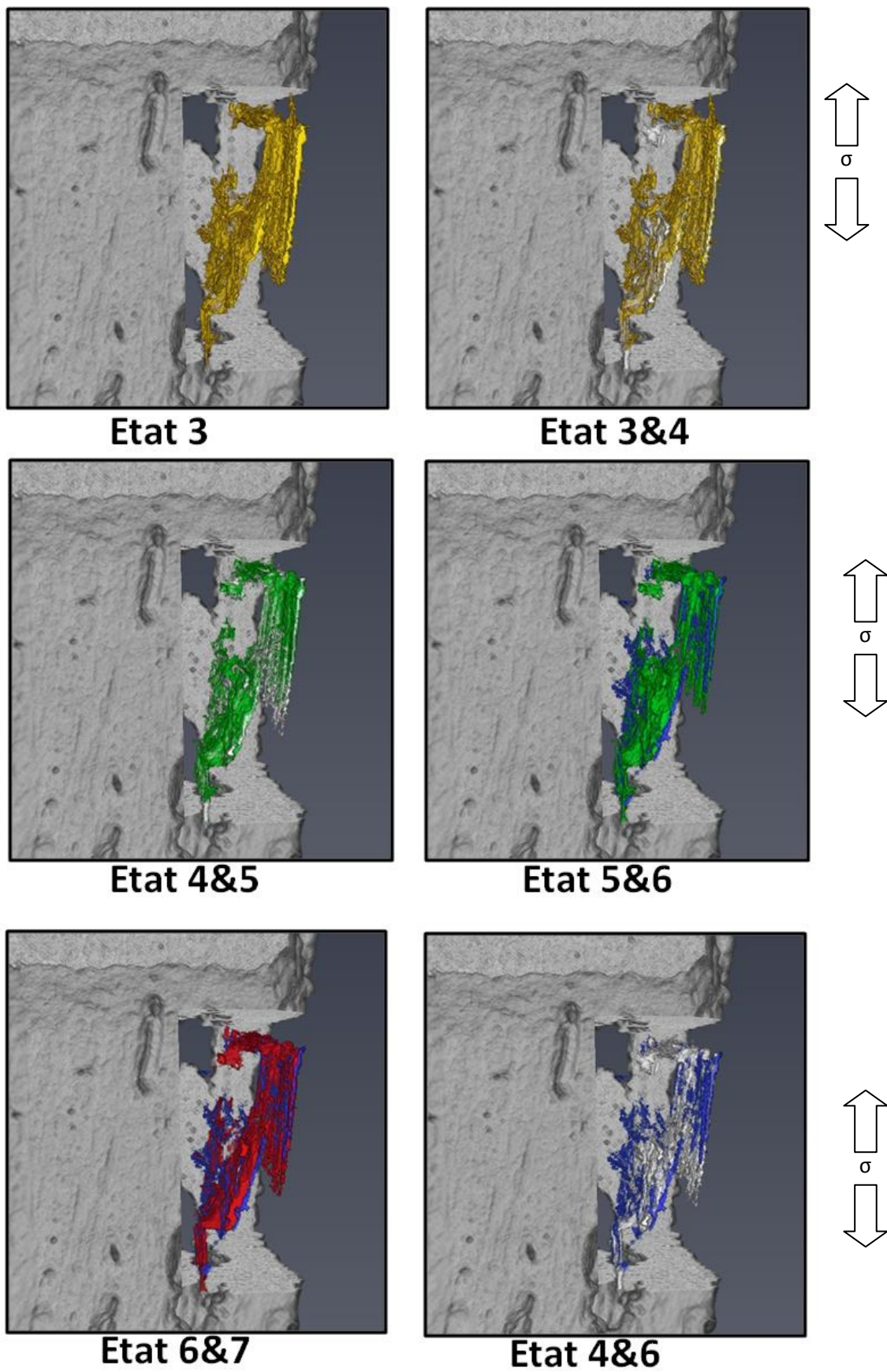


Figure IV-51 : Comparaison des différentes segmentations en fonction de l'état de la fissure

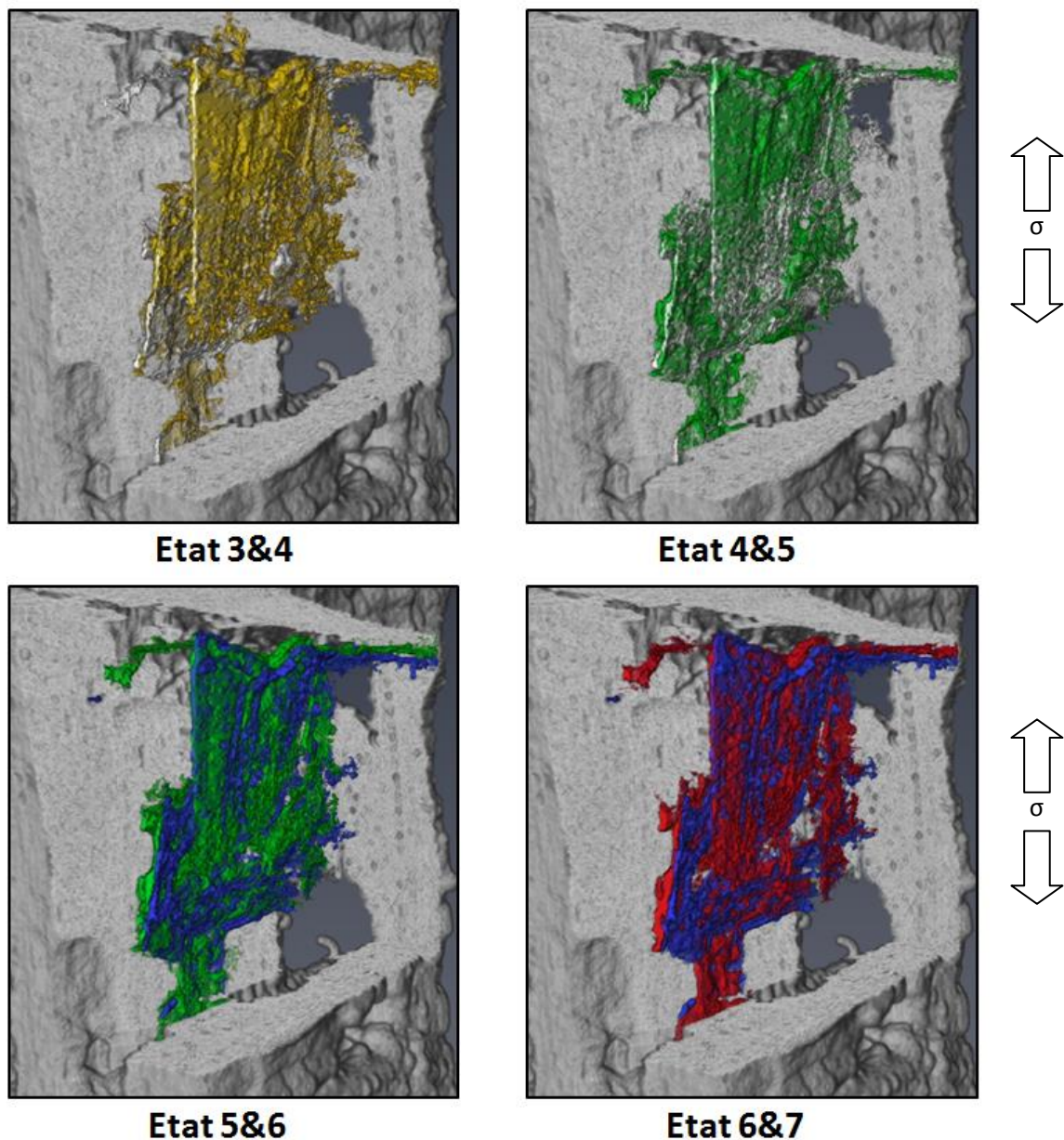


Figure IV-52 : Comparaison des différentes segmentations en fonction de l'état de la fissure, vue sous un autre angle

## Conclusion

Les conditions d'oxydation ont été choisies pour se placer dans le cas d'une autocicatrisation de l'ensemble des fissures matricielles. La formation d'oxyde dans les fissures vient fortement influencer le comportement thermomécanique du matériau. En effet, si le réseau de fissuration est suffisamment développé, la solidification de l'oxyde engendrée par le refroidissement du matériau va entraîner une rigidification du composite mise en évidence lors de sa remise sous charge. Les conditions de refroidissement, avec ou sans chargement mécanique, impactent fortement le comportement mécanique du matériau.

Lorsque la charge est relâchée après le refroidissement, l'oxyde forme un bloc cohésif et massif en volume qui empêche la refermeture complète des fissures. Une fois déchargé, le matériau se retrouve « précontraint ». La tomographie à rayon X met en évidence cette « non-refermeture » des

fissures (figure IV-48). Lors du rechargement du matériau dans un tel état initial, une décohésion entre l'oxyde et les lèvres de la fissure apparaît (figure IV-45). Cette décohésion n'engendre pas d'émission acoustique. La présence de l'oxyde solide comblant les fissures entraîne une rigidification du matériau avec une hausse du module d'environ 400% vis-à-vis du module à haute température.

Lorsque la suppression de la contrainte intervient à hautes température, une refermeture quasi complète des fissures se produit. Lors du refroidissement du matériau, il ne reste plus qu'une fine couche d'oxyde entre les bords de la fissure. Lors du rechargement la formation de fissure au sein de l'oxyde est favorisée (figure IV-44), ce qui engendre la forte activité acoustique. La propulsion de l'oxyde liquide en fond de fissure entraîne une forte adhésion fibre/matrice au niveau des décohésions. Cela se confirme par la très forte hausse du module lors de la recharge à basse température.

Lors de la première caractérisation à basse température, quand le matériau est déchargé après refroidissement, les conséquences de la durée d'oxydation sur le comportement du matériau sont notables. En effet, avec l'augmentation des temps d'oxydation, la quantité d'oxyde présent dans les fissures croît. Cette quantité, lors de la première caractérisation (C3), est quasiment entièrement conservée dans le matériau, empêchant notamment la refermeture des fissures (figure IV-16) et augmentant le phénomène de « précontrainte ». En conséquent, l'augmentation du module suit la même tendance que la cinétique d'oxydation du matériau et la propagation des décohésions associée (figure IV-38). A l'inverse, lorsque le matériau est déchargé à haute température, quelle que soit la quantité d'oxyde présent au sein des fissures, le composite revient à un état toujours identique avec une fine couche d'oxyde de comblement dans les fissures. La rigidification du matériau apparaît alors indépendante de la durée d'oxydation.

*La formation d'oxyde à haute température, permettant l'autocicatrisation du matériau, entraîne une rigidification de celui-ci lorsqu'il est refroidi. Cette rigidification est effective quel que soit l'endommagement du matériau, mais est bien plus conséquente lorsque des décohésions fibre/matrice sont présentes. Par ailleurs, ce phénomène ne semble pas diminuer la tenue mécanique du matériau, mais par contre, il contribue fortement à modifier la cinétique d'endommagement.*

*Cette rigidification est directement liée à l'état de l'oxyde, et notamment à sa viscosité qui évolue fortement avec la température et sa composition. Le chapitre suivant montre l'influence que la variation de viscosité de l'oxyde peut avoir sur ce phénomène de rigidification.*

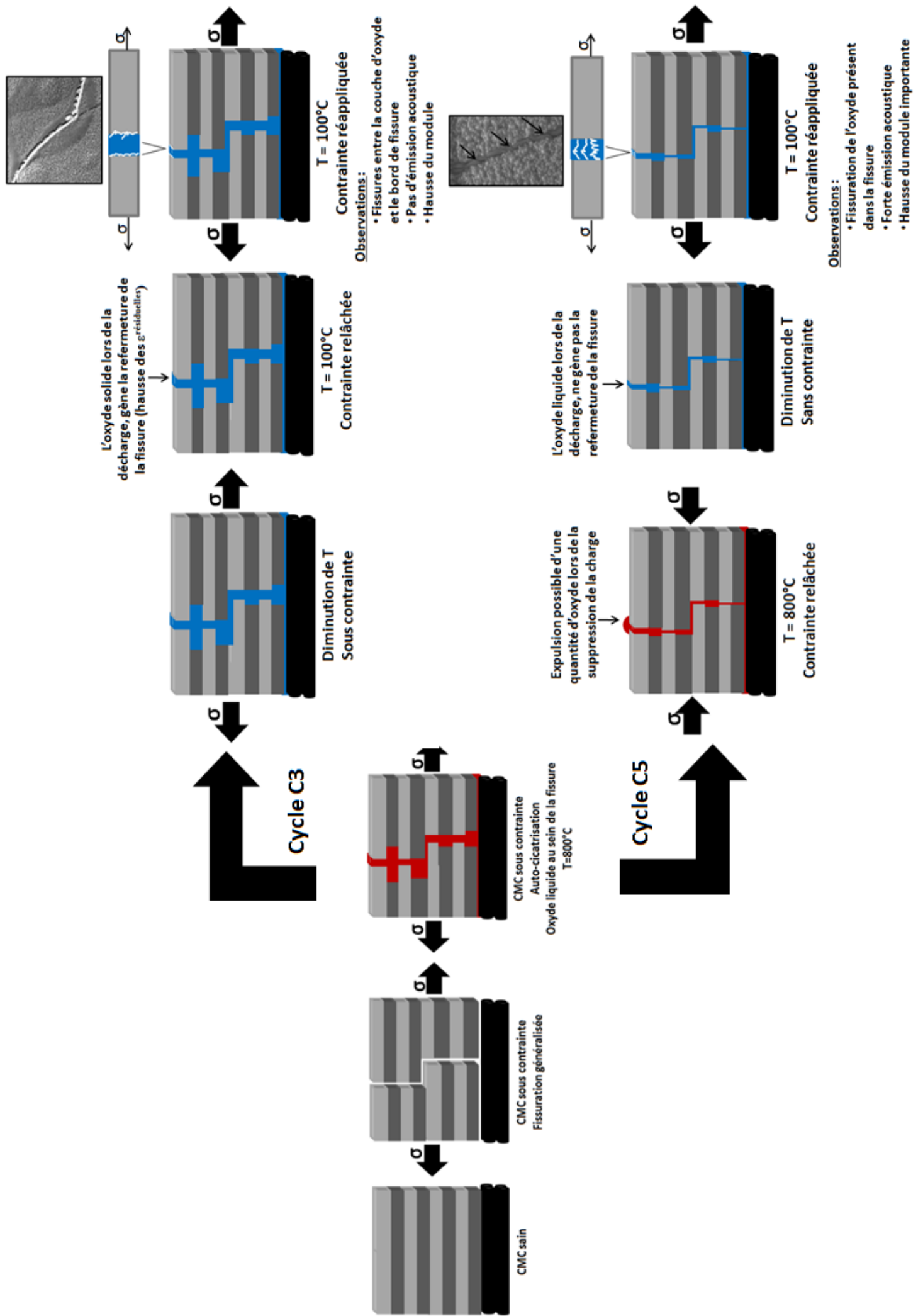


Figure IV-53 : Schéma des différents mécanismes prenant places selon le type de cyclage thermomécanique réalisé





# Chapitre V

Synergie entre la viscosité de l'oxyde et le phénomène de rigidification

## Table des matières

Influence de la viscosité de l'oxyde sur le comportement mécanique .....	153
I. Protocole expérimental mis en place .....	153
II. Résultats expérimentaux .....	154
II.A) Evolution des modules au cours du refroidissement .....	154
II.B) Influence de la durée du palier d'oxydation sous charge .....	158
II.C) Influence du type de refroidissement .....	159
II.D) Evolution des cycles de caractérisation et des déformations .....	161
II.E) Partition des déformations .....	164
II.F) Comportement résiduel du matériau .....	165
II.G) Analyse microstructurale .....	171
III. Synthèse .....	176
Conclusion .....	179

## **Influence de la viscosité de l'oxyde sur le comportement mécanique**

L'oxyde, qui se forme lorsque le composite est soumis à des températures supérieures à 450°C dans une atmosphère oxydante, modifie le comportement mécanique du matériau en fonction de ses changements d'état. Les essais précédents ont montré que la rigidification du composite intervient quand cet oxyde est solidifié au sein du matériau, c'est-à-dire pour des températures inférieures à celle de la fusion de cet oxyde ( $T = 450^{\circ}\text{C}$ ). Par ailleurs, des travaux antérieurs sur le comportement de l'oxyde borosilicaté ont mis en avant la forte évolution de sa viscosité et de sa mouillabilité en fonction de la température et de la teneur en silice de l'oxyde [Martin-2003, Wery-2008, Nualas-2013].

Une série d'expérimentation, visant à caractériser le comportement du matériau « autocatrisé » à différentes températures, permet d'observer l'influence de la viscosité de l'oxyde sur le phénomène de rigidification.

### **I. Protocole expérimental mis en place**

Comme illustré sur la figure V-1, l'essai réalisé débute par un cycle de caractérisation permettant d'obtenir le module initial  $E^0$  (état non endommagé) et le module après endommagement  $E^1$  du matériau. Ensuite, la température est augmentée jusqu'à 800°C, et un cycle de décharge/recharge permet d'obtenir le module sécant ( $E^{800^{\circ}\text{C}-1}$ ) avant le palier de maintien sous charge à 800°C sous air ambiant. Un second cycle, interposé après le palier de maintien sous charge, permet d'obtenir le module,  $E^{800^{\circ}\text{C}-2}$ . La température est ensuite diminuée par pas de 100°C tout en maintenant la charge, i.e. les fissures restent ouvertes pendant chaque diminution. A chaque palier thermique atteint, la contrainte est supprimée après une stabilisation thermique, enfin un cycle de caractérisation de type décharge/recharge est réalisé. Cela correspond au cycle C3 des essais décrits au chapitre IV. Cette diminution par pas de 100°C est effectuée jusqu'à 300°C, puis un dernier palier est réalisé à la température de 100°C. Chaque essai ainsi réalisé comporte quatre séquences, liées à des temps de maintien sous charge croissant, de 2h, 10h, 65h et 115h, durées identiques à celles de la caractérisation détaillée dans le chapitre IV. Il est ainsi possible d'observer également si la durée de refroidissement vient modifier le phénomène de rigidification. Les paramètres expérimentaux suivis lors de l'essai sont : l'activité acoustique, la température, la contrainte et la déformation pour chaque cycle de caractérisation effectué.

Ce protocole expérimental a été effectué aux deux contraintes préalablement utilisées (72 MPa et 156 MPa, cf. chapitre IV) afin de rechercher un lien entre l'influence de l'endommagement et la répartition de l'oxyde au sein du matériau.

Chaque essai ainsi réalisé est ensuite suivi d'une traction résiduelle à température ambiante permettant d'observer le comportement du matériau chargé d'oxyde solide. Pour les deux contraintes fixées, un essai de traction monotone est d'abord effectué puis un second est réalisé en interposant des cycles de décharge/recharge tous les 0,1% de déformation. Au préalable, la taille de l'éprouvette a été réduite, afin d'obtenir un essai « exploitable » évitant une rupture dans les talons en aluminium et en dehors de la zone utile.

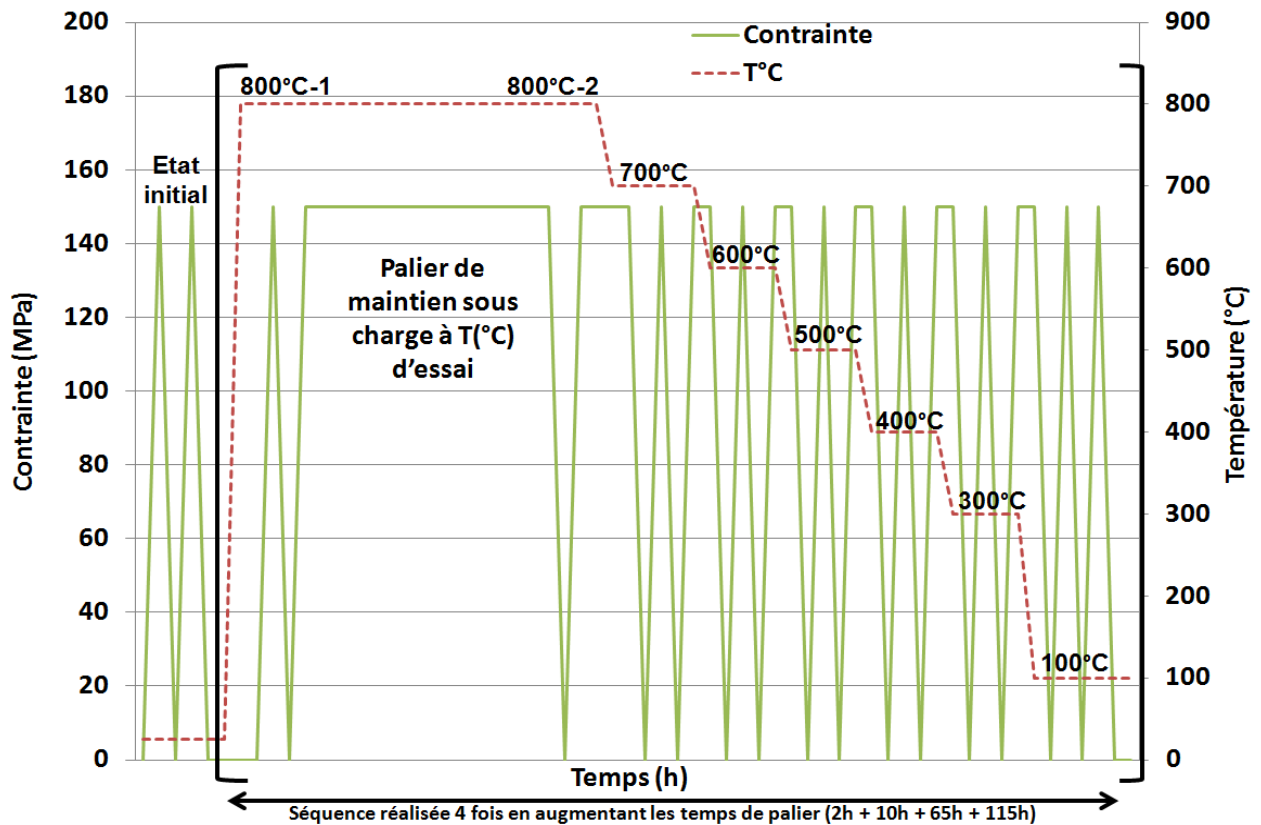


Figure V-1 : Schéma d'une séquence (i.e. avec un seul palier de maintien) des cycles mécaniques et thermiques du protocole expérimental. Exemple avec une contrainte de 156 MPa

## II. Résultats expérimentaux

### II.A) Evolution des modules au cours du refroidissement

L'ensemble des modules sécants obtenus au cours de l'essai à la contrainte de 156 MPa est représenté sur la figure V-2 (pour environ 222 heures d'essai). Le comportement global est similaire à celui obtenu lors des essais de vieillissement avec caractérisation thermomécanique à 800°C et 156 MPa pour lesquels le refroidissement a été réalisé directement jusqu'à 100°C (chapitre IV). Il est possible de noter une hausse importante du module obtenu lors de la caractérisation mécanique à 100°C. La superposition des deux graphiques, montrant l'évolution des modules avec le temps, obtenus lors des deux expérimentations différentes, présente une bonne adéquation (figure V-3).

Les mêmes observations peuvent être faites pour un endommagement plus faible, provoqué par une contrainte de 72 MPa (figure V-4). Comme cela avait déjà été remarqué au chapitre IV, l'augmentation du module observée lors de la caractérisation à 100°C est moins importante que pour un endommagement plus élevé. Sa valeur minimale reste extrêmement élevée,  $E_{\text{sécant } 72\text{MPa}} > 125 \text{ GPa}$ , comparativement à l'essai précédent.

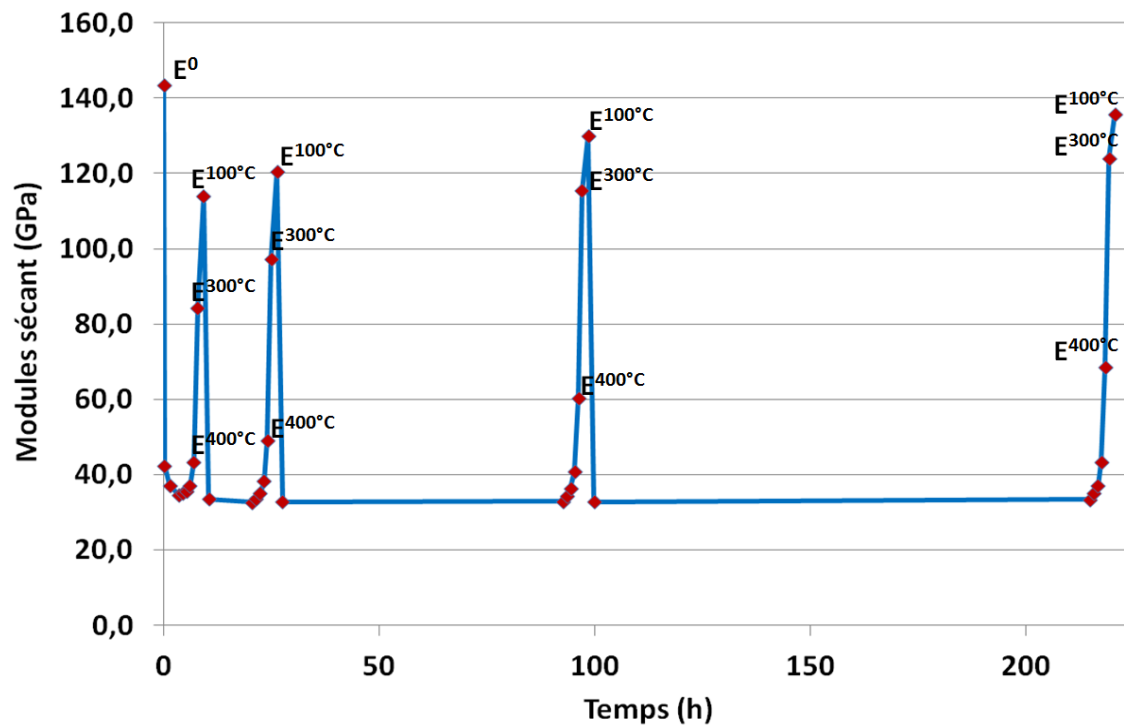


Figure V-2 : Ensemble des modules sécants au cours du temps évalués durant l'essai avec les plateaux thermiques (156 MPa, 222h, sous air ambiant, Cerasep®A40C)

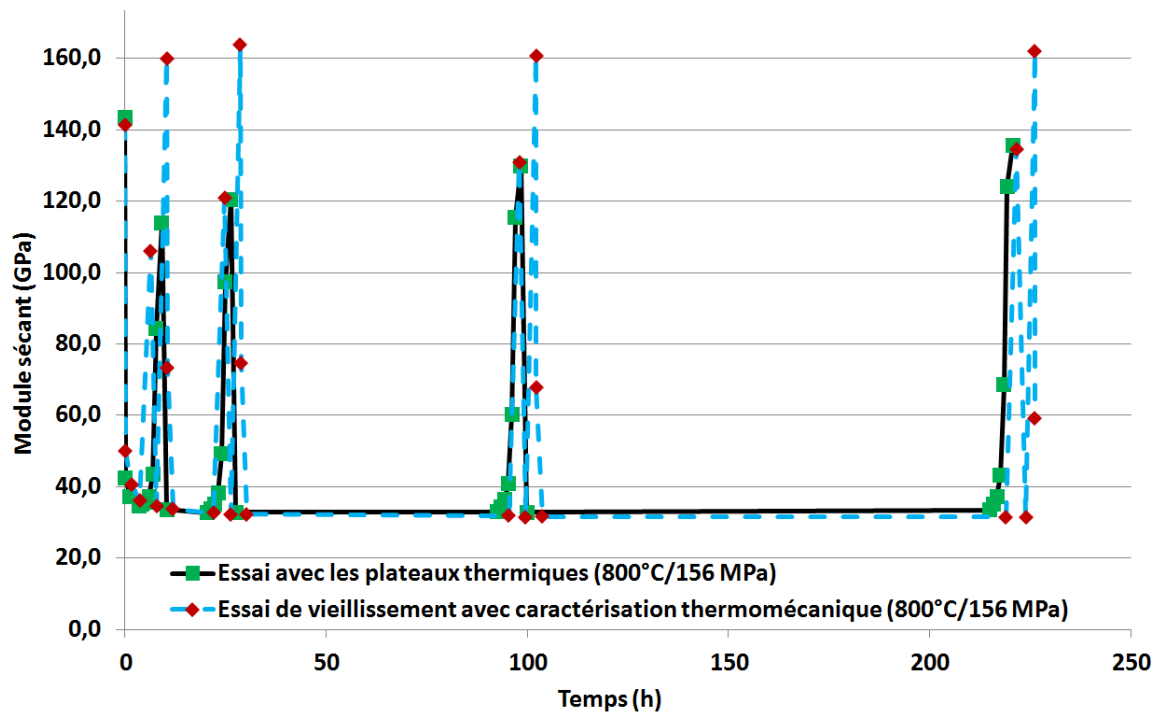


Figure V-3 : Comparaison entre l'évolution des modules sécants lors d'un essai de vieillissement avec caractérisation thermomécanique et l'essai avec les plateaux thermiques, (800°C, 156 MPa, air ambiant, Cerasep®A40C)

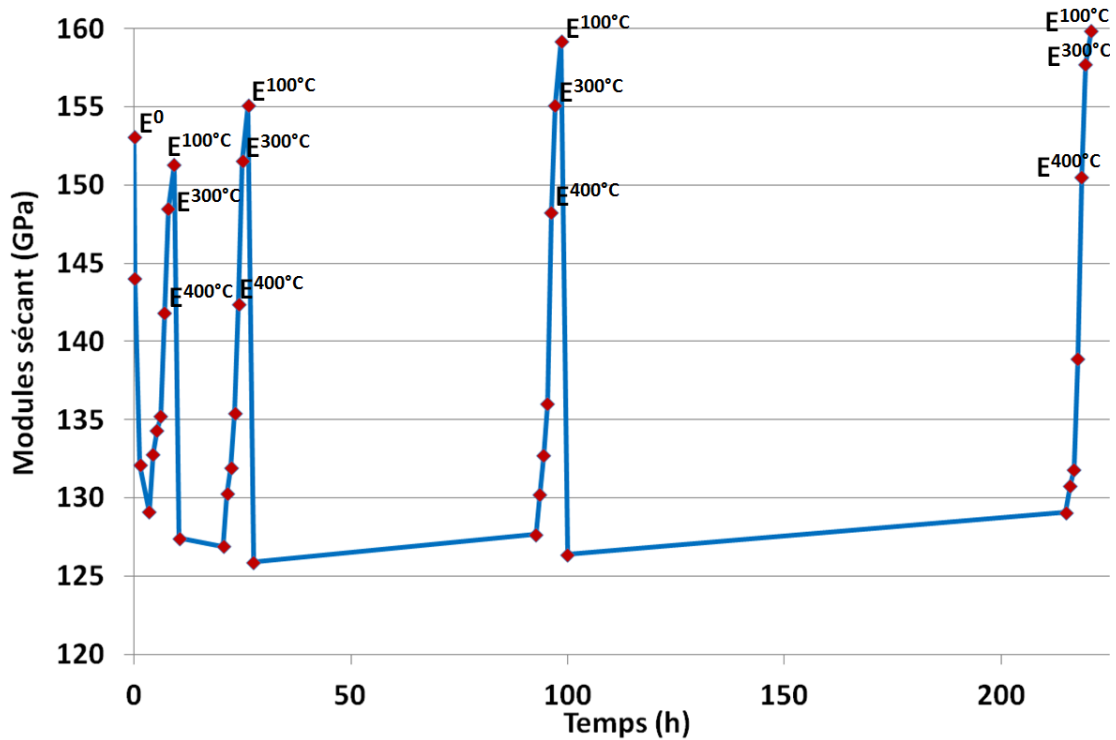


Figure V-4 : Ensemble des modules sécants au cours du temps évalués durant l'essai avec les plateaux thermiques (72 MPa, 222h, air ambiant, Cerasep®A40C)

Quel que soit la contrainte appliquée, il est clairement visible que la hausse du module débute avant la température de solidification de l'oxyde, et ce d'autant plus tôt que la durée des paliers de maintien est allongée. Les figures V-5 et V-6 permettent de visualiser ces évolutions relatives pour chaque température. Les courbes, décrivant l'évolution du module en fonction de la température des plateaux thermiques, présentent une inflexion dès les 500°C après 12h d'oxydation. Enfin, l'augmentation de la rigidification du matériau débute pour des températures de plus en plus élevées à mesure que la durée d'oxydation est augmentée (comparaison entre la courbe « après 192h d'oxydation » et la courbe « après 2h d'oxydation », figure V-5). Le graphique de la figure V-7 montre la contribution de chaque palier thermique dans la hausse du module. Ainsi, est-il possible de remarquer que la contribution à la hausse du module lors de la transition 300=>100°C diminue au cours des séquences (de 37% à 11%) alors que la contribution du palier thermique précédent (entre 400 et 300°C) reste relativement constant au cours des séquences. Par contre, l'ensemble des paliers thermiques réalisés à une température supérieure à 400°C, c'est-à-dire lorsque l'oxyde est à l'état liquide, a une contribution qui augmente avec la durée d'oxydation (de 8% à 24% pour la transition entre 500°C et 400°C) (tableau V-1). Ceci est un peu moins perceptible lorsque la contrainte de vieillissement n'est plus que de 72 MPa. Les différences entre les plateaux sont moins marquées (tableau V-2). Ceci était logiquement attendu étant donné que les quantités d'oxydes formés sont beaucoup moins importantes et principalement localisées dans le sealcoat.

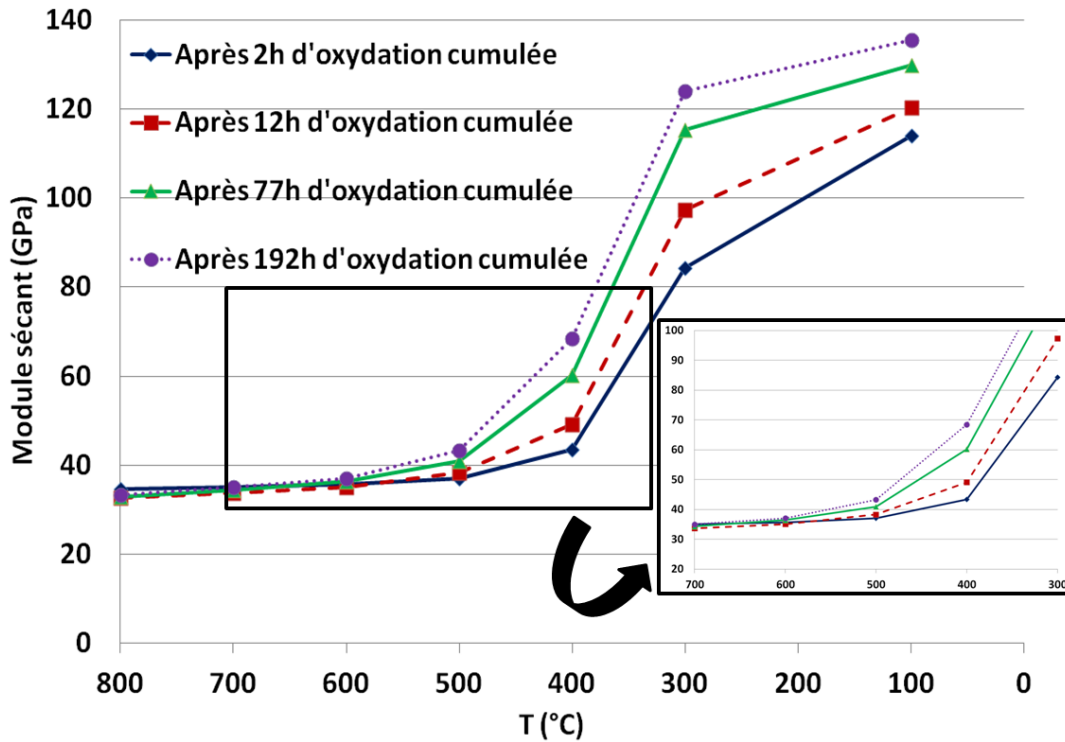


Figure V-5 : Evolution des modules sécants en fonction de la température du plateau à laquelle est effectué le cycle de décharge/recharge au cours des quatre paliers d'oxydation successifs, essai avec plateaux thermiques (156 MPa, 222h, A40C, air ambiant, Cerasep®A40C)

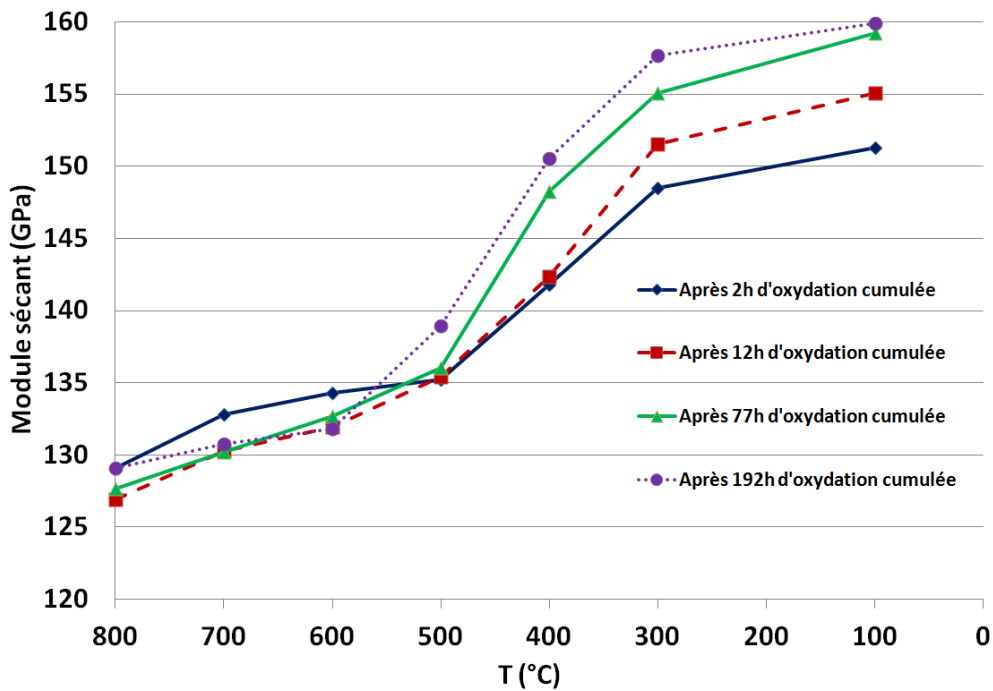


Figure V-6 : Evolution des modules sécants en fonction de la température du plateau à laquelle est effectué le cycle de décharge/recharge au cours des quatre paliers d'oxydation successifs (essai avec plateaux thermiques 72 MPa, 222h, air ambiant, Cerasep®A40C)



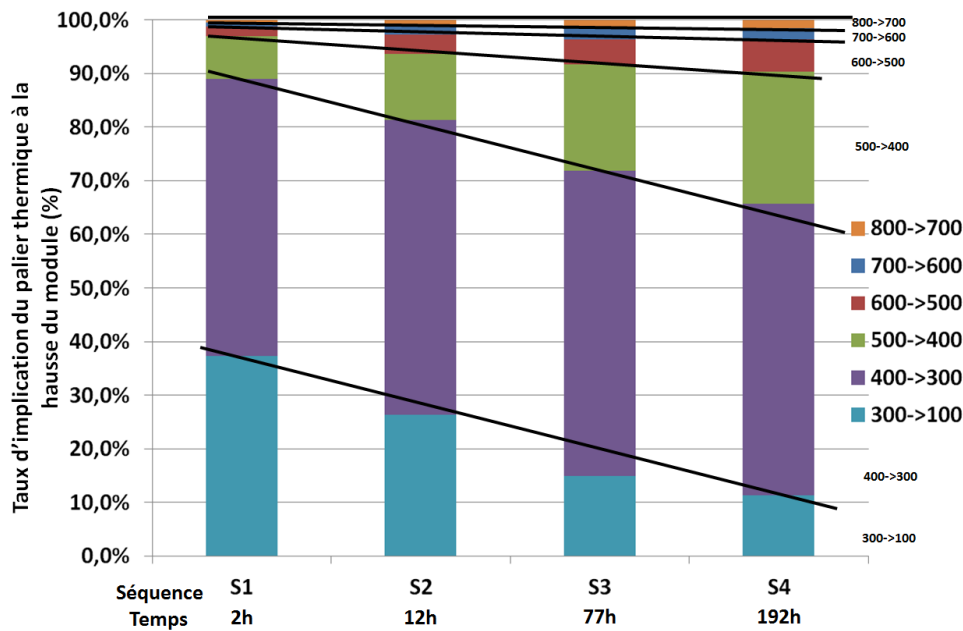


Figure V-7 : Répartition entre chaque palier thermique de son implication dans la hausse du module entre celui à 800°C et celui à 100°C (essai avec plateaux thermiques 156 MPa, 222h, air ambiant, Cerasep®A40C)

	800->700	700->600	600->500	500->400	400->300	300->100
Séquence 1	0,6%	0,7%	1,8%	<b>8,0%</b>	<b>51,6%</b>	<b>37,4%</b>
Séquence 2	1,1%	1,6%	3,7%	12,3%	<b>54,9%</b>	26,4%
Séquence 3	1,5%	2,2%	4,6%	19,9%	<b>56,9%</b>	14,9%
Séquence 4	1,6%	2,0%	6,0%	<b>24,7%</b>	<b>54,4%</b>	<b>11,3%</b>

Tableau V-1 : Répartition des différentes implications dans la hausse du module au cours des quatre séquences, (essai avec plateaux thermiques 156 MPa, 222h, air ambiant)

	800->700	700->600	600->500	500->400	400->300	300->100
Séquence 1	17%	7%	<b>4%</b>	<b>30%</b>	<b>30%</b>	<b>13%</b>
Séquence 2	12%	6%	12%	25%	32%	13%
Séquence 3	8%	8%	10%	39%	22%	13%
Séquence 4	6%	3%	<b>23%</b>	<b>38%</b>	<b>23%</b>	<b>7%</b>

Tableau V-2 : Répartition des différentes implications dans la hausse du module au cours des quatre séquences, (essai avec plateaux thermiques 72 MPa, 222h, air ambiant)

## II.B) Influence de la durée du palier d'oxydation sous charge

Comme déjà vu au chapitre précédent, la hausse des modules est très dépendante de la durée d'oxydation du matériau (figure V-8-A), puisqu'elle suit une cinétique de type parabolique similaire à la progression de l'oxydation au sein du composite. La température doit suffisamment diminuer ( $T < 700^\circ\text{C}$ ) pour que la viscosité du verre croisse au point d'entraîner la hausse des modules. A température supérieure ( $T \geq 700^\circ\text{C}$ ) l'influence de la durée d'oxydation ne se remarque plus (figure V-8-B), du moins pour le temps d'expérimentation de 222h. Les mêmes observations peuvent être faites lorsque l'endommagement est plus faible (figure V-9) bien que les hausses soient toutefois moins élevées (cf. l'échelle des ordonnées sur le graphique de la figure V-9 qui est moins étendue).

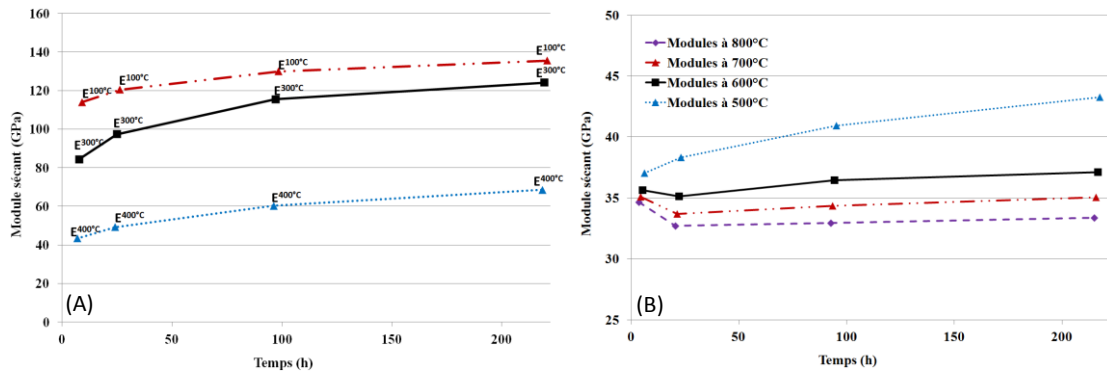


Figure V-8 : Evolution des modules au cours du temps en fonction de la température du palier de caractérisation, (A) modules déterminés entre 400°C et 100°C (B) modules déterminés entre 800°C et 500°C, (essai avec plateaux thermiques 156 MPa, 222h, air ambiant, Cerasep®A40C)

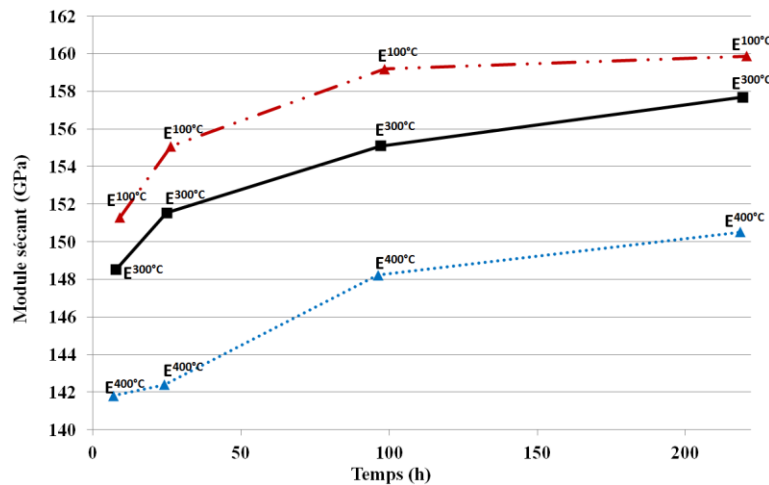


Figure V-9 : Evolution des modules au cours du temps en fonction de la température du palier de caractérisation, modules déterminés entre 400°C et 100°C, (essai avec plateaux thermiques 72 MPa, 222h, air ambiant, Cerasep®A40C)

## II.C) Influence du type de refroidissement

A la fin de chaque plateau thermique, le refroidissement est effectué alors que la charge est maintenue ; le cycle décharge/recharge effectué est donc similaire au cycle C3 de la caractérisation thermomécanique décrite et analysée précédemment (chapitre IV, figure IV-1). La comparaison des valeurs de module obtenues lors de ces caractérisations permet donc de mettre en évidence une éventuelle influence de la vitesse de refroidissement. En effet, lors du vieillissement avec caractérisation thermomécanique relaté au sein du chapitre précédent, le refroidissement entre 800°C et 100°C est effectué en une seule fois (à 20°C/min) en environ 140 minutes. Durant les essais avec les plateaux thermiques, le refroidissement est effectué par palier de 100°C. La durée totale de refroidissement pour atteindre les 100°C est alors de 400 minutes, il y a donc un facteur de presque 4 sur le temps de refroidissement.

Le tracé sur un même graphique du rapport  $(E^{100^\circ\text{C}} - E^0)/E^0$  obtenu lorsque la température est diminuée avant la charge (cycle C3) pour les deux types de refroidissement (rapide et lent) montre très peu de différences (figure V-10). Cela est vérifié quel que soit le type d'endommagement initial (72 MPa ou 156 MPa) (figure V-11). Cependant, lorsque l'endommagement ne permet par un état de fissuration généralisé à l'ensemble du matériau, le rapport  $(E^{100^\circ\text{C}} - E^0)/E^0$  est supérieur à 1 (déjà visible

sur la figure V-4), alors qu'à l'inverse, lorsque la contrainte est plus élevée, ce rapport est négatif. Le module, même rigidifié, reste inférieur au module initial. Dans les six cas, l'augmentation du module suit une courbe d'allure parabolique très dépendante des durées d'oxydation du matériau.

*Le gain de rigidification du matériau semble décorrélé de la durée de refroidissement et des différents cyclages mécaniques pouvant avoir lieu durant ce refroidissement. Cependant, cette hausse est très liée au temps d'oxydation (dans des conditions de « fatigue statique », avec un composite autocicatrisé). Le paramètre « éjection de l'oxyde » se produisant ponctuellement lors des cycles mécaniques à une température où l'oxyde reste fluide, a un rôle secondaire.*

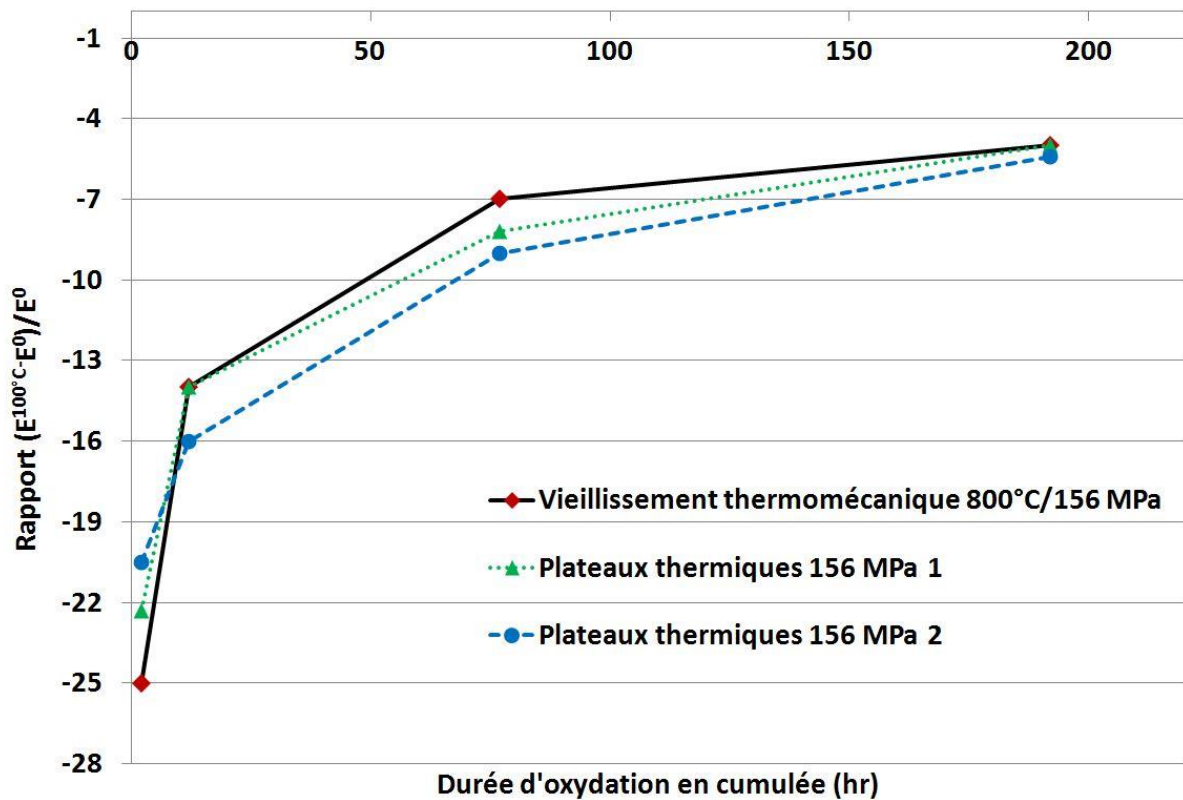


Figure V-10 : Comparaison des rapports  $(E^{100^\circ\text{C}} - E^0)/E^0$  entre l'essai de vieillissement thermomécanique (800°C et 156 MPa, 220hr, Cerasep®A40C) et ceux des essais avec plateaux thermiques à 156 MPa, 222hr, air ambiant

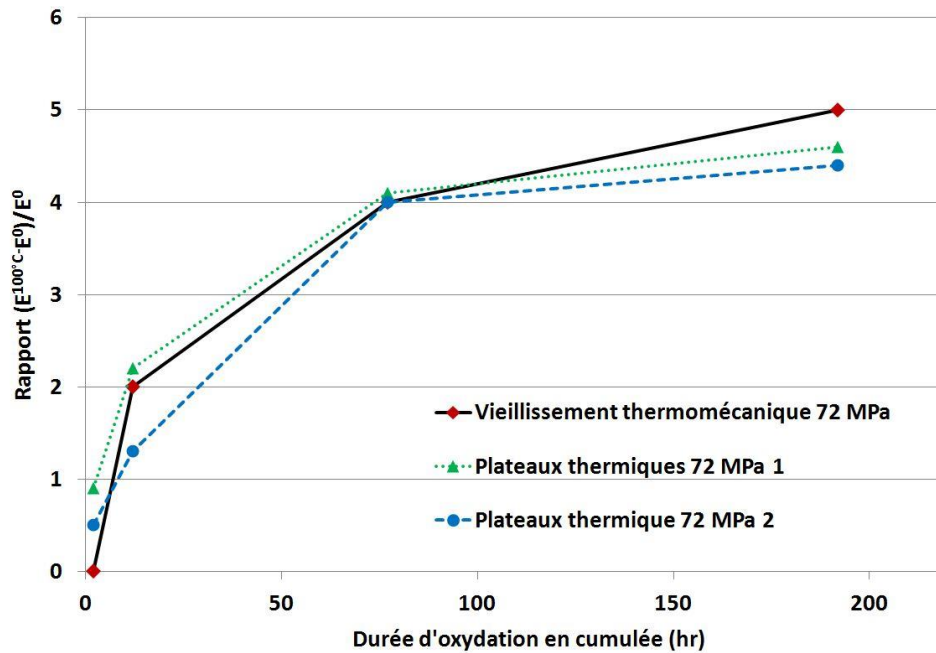


Figure V-11 : Comparaison des rapports  $(E^{100^{\circ}\text{C}} - E^0)/E^0$  entre l'essai de vieillissement thermomécanique (800°C et 72 MPa, 220hr) et ceux des essais avec plateaux thermiques à 72 MPa, 222hr, air ambiant, Cerasep®A40C

## II.D) Evolution des cycles de caractérisation et des déformations

La représentation des 8 cycles de décharge/recharge interposés au cours d'une séquence de refroidissement par paliers permet de suivre l'évolution des déformations résiduelles ainsi que celles obtenues à contrainte maximale (figure V-12). Quelle que soit la température de caractérisation, les boucles se referment à une contrainte identique à celle de début de décharge, l'endommagement du matériau n'évolue donc pas durant le cyclage. L'allure des courbes, parabolique en début de décharge, et linéaire avec un fort raidissement en fin de décharge et en début de recharge, peut être associée à d'importants blocages au niveau des interfaces limitant le glissement avec frottement. Cependant, plus la température diminue et plus la rigidification du matériau intervient, empêchant les glissements dès la décharge. Les courbes de décharge/recharge sont alors paraboliques et symétriques. Dans le cas du cycle à 100°C, l'ouverture des boucles devient même quasiment nulle.

L'évolution des déformations résiduelles au cours des différents cycles peut être dissociée en deux parties selon la température de refroidissement. Au cours de la première partie (entre 800°C et 600°C), les déformations résiduelles diminuent de manière constante et ce quelle que soit la durée du palier d'oxydation. Cette diminution est quasiment identique à la contraction thermique du matériau  $\varepsilon^{\Delta\text{th}} \approx 0,053\%$  (courbe théorique sur la figure V-13-A, tracée à partir de valeurs de dilatation thermique fournies par Safran Ceramics). Cependant, à partir de 600°C et de manière bien plus prononcée dès 500°C, la contraction thermique, bien que toujours présente, n'est plus directement observable. En effet, un phénomène supplémentaire intervient et empêche la diminution des déformations résiduelles via la contraction thermique. A partir du palier à 500°C, le phénomène conduit à une augmentation des déformations résiduelles (figure V-13-A). Le refroidissement s'effectuant alors que la charge est maintenue, le verre figé à un état très visqueux conserve les déformations permanentes et empêche la refermeture des fissures lors de la suppression de la contrainte. Avec des temps croissants de palier d'oxydation, l'augmentation des déformations

résiduelles lors du refroidissement débute pour des températures de plus en plus élevées, de manière similaire à ce qui a été observé avec la hausse des modules (figure V-5).

En accord, avec une contribution négligeable de la viscosité du verre à  $T = 800^{\circ}\text{C}$ , ce phénomène ne se retrouve pas sur l'analyse des déformations à contrainte maximale des différents cycles au cours d'une séquence. De plus, l'évolution des déformations à contraintes maximales des différents cycles au cours des différentes séquences permet de constater l'absence de propagation d'endommagement mécanique au cours du temps, les valeurs étant constantes au sein des mêmes paliers thermiques (figure V-13-B). Cela coïncide avec l'évolution de l'émission acoustique qui n'est pas importante durant la globalité de l'essai, mis à part une très faible augmentation lors du cyclage à  $100^{\circ}\text{C}$ , plus due à une fissuration de l'oxyde rigidifié au sein des fissures pré-crées qu'à cause d'un éventuel endommagement mécanique (figure V-14).

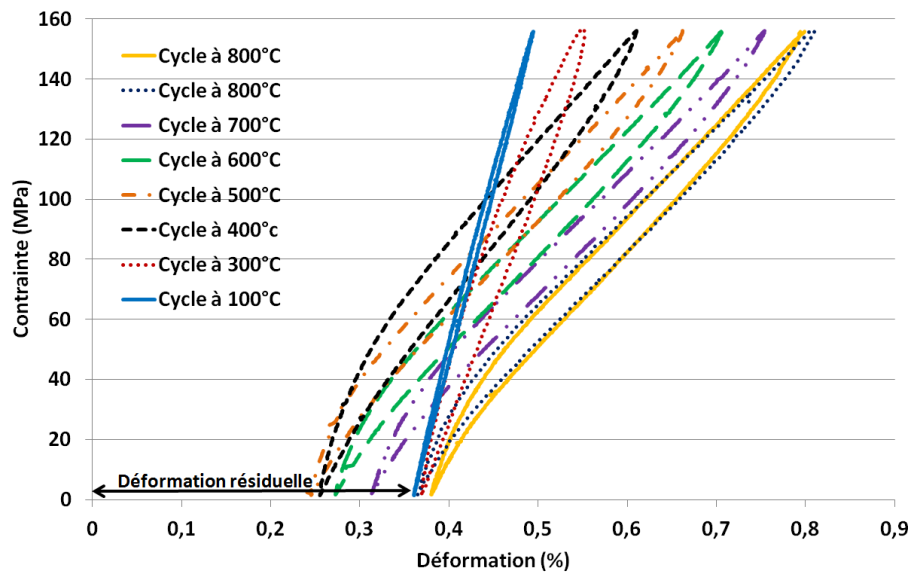


Figure V-12 : Ensemble des cycles de caractérisation à la suite du palier de 2h d'oxydation, (essai avec plateaux thermiques 156 MPa, 222h, air ambiant, Cerasep®A40C)

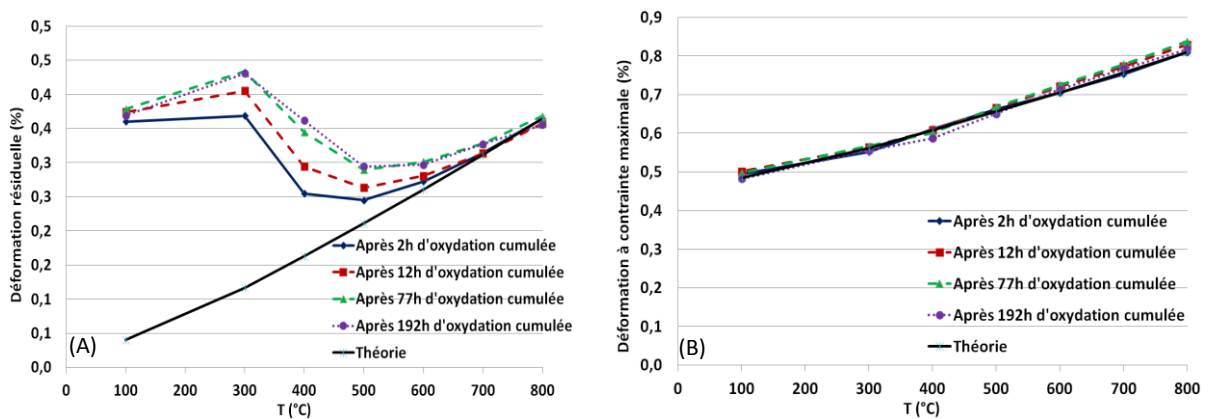


Figure V-13 : (A) Evolution des déformations résiduelles et (B) évolution des déformations à contrainte maximale de l'ensemble des cycles de caractérisation en fonction de la température du palier, (essai avec plateaux thermiques 156 MPa, 222h, air ambiant, Cerasep®A40C)

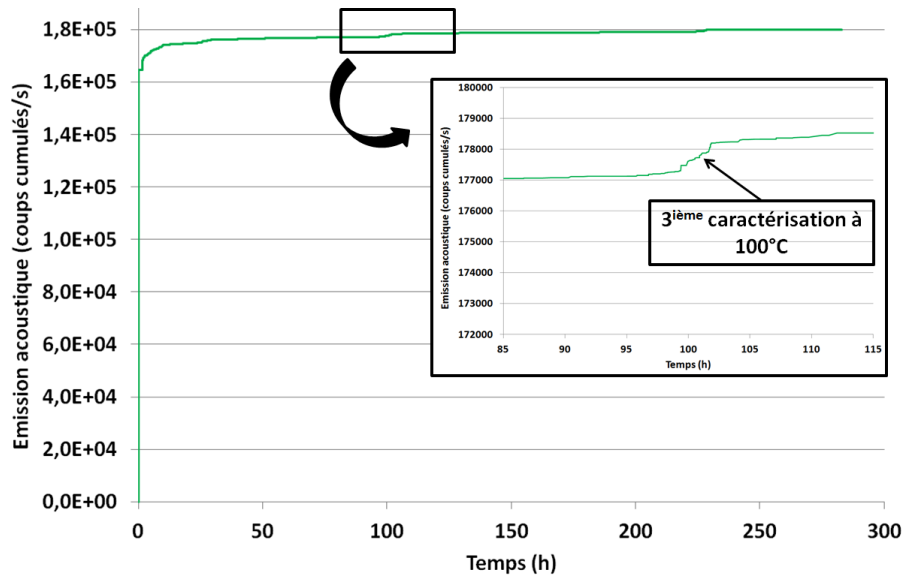


Figure V-14 : Evolution de l'émission acoustique au cours du temps, (essai avec plateaux thermiques 156 MPa, 222h, air ambiant, Cerasep®A40C)

Pour une contrainte de 72 MPa, les cycles (figure V-15) ont une ouverture quasiment nulle, synonyme de l'absence de frottement en cours de glissement. L'endommagement lié à une contrainte située juste à la sortie du domaine linéaire, est très restreint et localisé dans le seal-coat, expliquant la forme des boucles. Par rapport aux observations précédentes, aucune augmentation des déformations résiduelles au cours du refroidissement n'est notable (figure V-16-A). Au contraire, la diminution de la déformation résiduelle et à contrainte maximale coïncide très bien avec la contraction thermique du matériau (figure V-16-A et figure V-16-B).

***La localisation de l'oxyde au sein du matériau, dépendant de la contrainte appliquée lors des maintiens sous charge, vient fortement influencer la refermeture des fissures lors du refroidissement. En effet, la présence d'oxyde le long des décohésions fibres/matrice empêche tout glissement en fin de déchargement et rechargeant entraînant une forte déformation résiduelle même à basse température et gênant la refermeture des fissures. Ceci n'est plus vrai lorsque la fissuration reste localisée au sein de la matrice externe.***

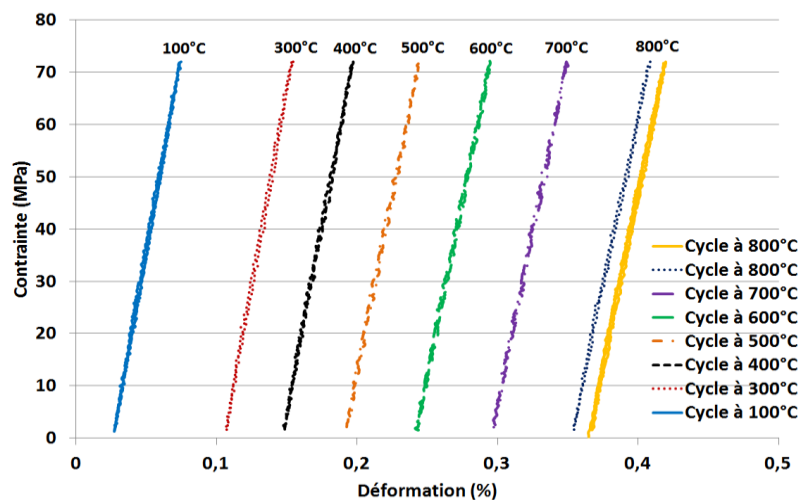


Figure V-15 : Ensemble des cycles de caractérisation à la suite du palier de 2h d'oxydation, (essai avec plateaux thermiques 72 MPa, 222h, air ambiant, Cerasep®A40C)

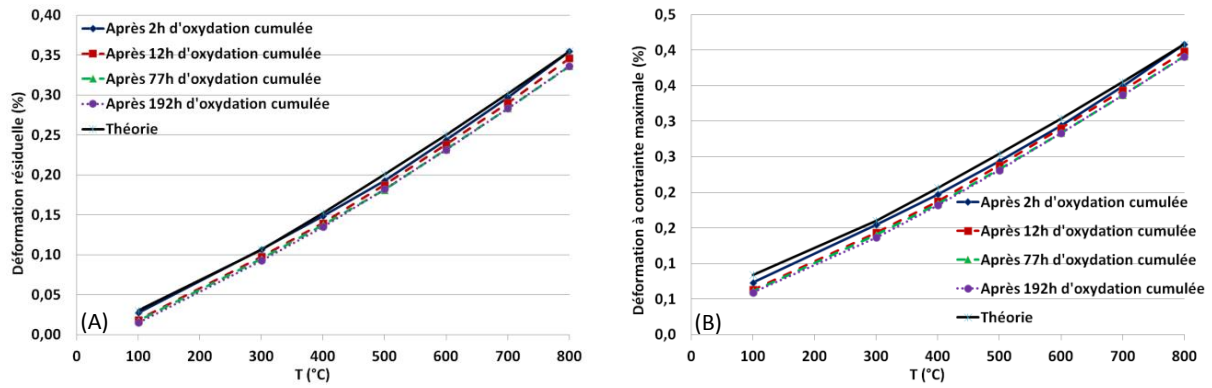


Figure V-16 : (A) Evolution des déformations résiduelles et (B) évolution des déformations à contrainte maximale de l'ensemble des cycles de caractérisation en fonction de la température du palier, (essai avec plateaux thermiques 72 MPa, 222h, air ambient, Cerasep®A40C)

## II.E) Partition des déformations

La partition des déformations de l'essai réalisé avec un fort endommagement donne les mêmes résultats que lors des essais décrits dans le chapitre précédent (cf. figure IV-23 et figure IV-24). La proportion des déformations d'origine anélastiques ( $\epsilon^{an}$ ) au sein des déformations totales augmente à mesure que la température est abaissée. Cette valeur est notamment la plus élevée lors de la caractérisation à 300°C, environ 77% de la déformation maximale (figure V-17-A). Cette valeur est identique à celle relevée au chapitre précédent (tableau IV-1). De manière similaire, plus le matériau se rigidifie lors de la diminution de la température, plus les déformations provenant des glissements ( $\epsilon^B$ ) prenant place au sein du matériau diminuent (figure V-17-B). Ces évolutions sont en accord avec la diminution d'ouverture des boucles de décharge/recharge (figure V-12). A l'inverse les déformations résiduelles ( $\epsilon^r$ ) sont très importantes à basse température (figure V-17-B).

Pour un endommagement moins élevé, il n'est alors plus possible de faire ces observations. Les déformations élastiques restent prépondérantes devant les déformations anélastiques (figure V-18). L'endommagement n'est pas suffisant pour permettre une observation et une analyse fine des différentes déformations présentes.

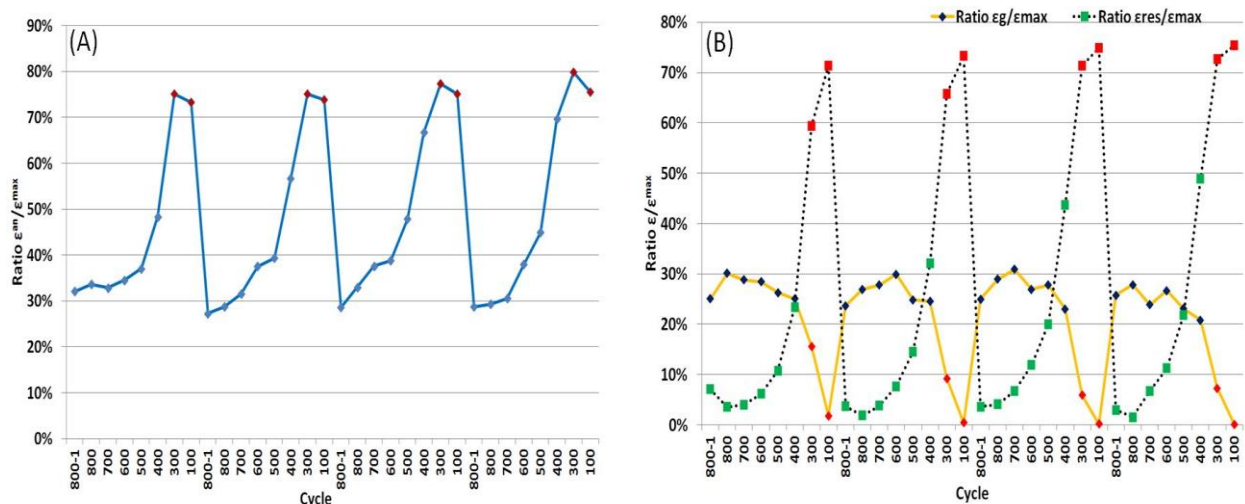


Figure V-17 : (A) Rapport des déformations anélastiques au sein des déformations maximales, (B) rapport des déformations résiduelles ( $\epsilon^r$ ) et dues aux glissements ( $\epsilon^B$ ) au sein des déformations maximales, les points rouges étant les caractérisations réalisées à 300°C et 100°C, (essai avec plateaux thermiques 156 MPa, 222h, air ambient, Cerasep®A40C)

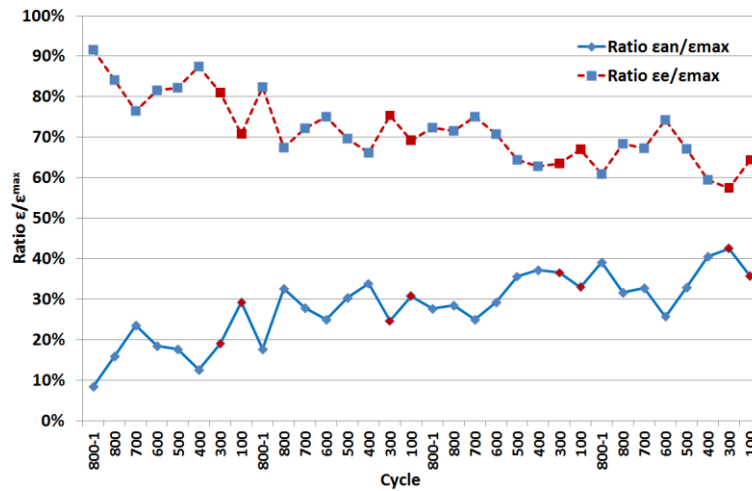


Figure V-18 : Rapport des déformations anélastiques et élastiques au sein des déformations maximales, les points rouges étant les caractérisations réalisées à 300°C et 100°C, (essai avec plateaux thermiques 72 MPa, 222h, sous air ambiant, Cerasep®A40C)

## II.F) Comportement résiduel du matériau

L'essai de traction effectué à température ambiante après vieillissement thermomécanique permet d'observer si ce dernier a modifié la cinétique d'endommagement du matériau. Pour cela, deux essais de traction ont été réalisés : (i) un essai jusqu'à rupture et (ii) un essai avec interposition de cycles de décharge/recharge tous les 0,1% de déformation. Ces essais, réalisés sur la machine électromécanique INSTRON 4501, ont été pilotés en déplacement traverse, avec une vitesse de sollicitation quasi-statique de 0,1mm/min.

Pour les deux séries d'essais réalisés avec caractérisation thermomécanique et plateaux en température, à la suite de la quatrième et dernière séquence, un nouveau plateau de maintien sous charge à 800°C a été effectué (durant 2h), dans le but de charger le matériau en oxyde. Par la suite, la température a été diminuée jusqu'à la température ambiante et la charge a été supprimée, permettant d'éviter l'éjection de l'oxyde avant son refroidissement. Le matériau possède donc une quantité importante d'oxyde solide au sein de ses fissures par ailleurs très peu refermées.

### Traction résiduelle à la suite d'un fort endommagement

Lors des deux essais de traction résiduelle effectués à la suite des essais de caractérisation thermomécanique avec une contrainte de 156 MPa, les composites vieillis présentent une cinétique d'endommagement particulière. En effet, dans les deux cas, la limite élastique d'environ **0,1% pour  $\sigma = 150$  MPa** est dix fois plus grande que celle observée lors d'essais de traction cyclée ( **$\approx 0,015\%$  pour  $\sigma = 30$  MPa**) à température ambiante (figure V-19). Le matériau présente un comportement de type élastique endommageable, avec cependant l'absence d'une reprise de la charge par les fils. La contrainte à rupture est plus élevée que celle normalement observée sur un matériau non préalablement sollicité, en accord avec la littérature [Shuler-1993]. La rupture intervient pour une contrainte moyenne de  **$\sigma^{rupt} = 292 \pm 13$  MPa** (302 MPa et 283 MPa respectivement pour l'essai cyclé et non cyclé). Il s'agit d'un écrouissage d'endommagement. Il faut une contrainte plus importante que la dernière contrainte maximale atteinte pour endommager de nouveau le matériau. Le fait important est que bien que le module initial soit en partie restitué par l'oxyde cicatrisant, l'aspect de renforcement par l'endommagement est conservé au niveau de la limite élastique.



Le module « initial » lors de la traction résiduelle est dans les deux cas plus élevé que le dernier module déterminé à 100°C lors de la caractérisation thermomécanique. Dans le cas de la traction résiduelle cyclée, il est de  $E^{\text{tract}} = 144 \pm 2 \text{ GPa}$  pour un module de  $E^{100^\circ\text{C}} = 135 \pm 4 \text{ GPa}$  et de  $E^{\text{tract}} = 155 \pm 3 \text{ GPa}$  pour  $E^{100^\circ\text{C}} = 136 \pm 2 \text{ GPa}$  dans le cas de la traction non cyclée.

L'interposition de cycles de décharge/recharge lors de la traction ne semble pas modifier le comportement mécanique du matériau. Par contre, l'essai non cyclé, présentant une rigidification et un domaine linéaire plus important, a une déformation à la rupture moins élevée que la traction résiduelle cyclée. En effet, la déformation à la rupture est de  $\epsilon^{\text{rup}} \approx 0,82 \pm 0,05\%$  pour l'essai non cyclé et de  $\epsilon^{\text{rup}} \approx 1,05 \pm 0,06\%$  pour le second. Ces déformations à la rupture prennent en compte la contribution de la déformation initiale induite par la non refermeture des fissures, bloquées par l'oxyde solide lors du refroidissement du matériau.

Les paramètres extraits à partir des cycles décharge/recharge et leur évolution sont : les déformations résiduelles ( $\epsilon^r$ ), le paramètre d'endommagement (D) et les largeurs à mi-hauteur (figure V-20). Les trois graphes ne présentent pas le plateau caractéristique précédant la reprise de la charge par les fibres, mis en avant lors des essais de traction cyclée à température ambiante (chapitre III). La matrice se trouvant en compression lors de la diminution de la charge après le refroidissement, les fibres sont de ce fait dans un état de traction. Lors de la fissuration matricielle ces fibres devraient donc être dans un état de déformation déjà très proche de la déformation à rupture ( $\epsilon^r$ ), ce qui explique qu'il n'y a pas de zone de reprise de la charge.

La comparaison avec une traction cyclée à température ambiante met donc en évidence l'augmentation du domaine linéaire et la hausse de la contrainte à la rupture (figure V-19). Avec l'oxyde solidifié, les fissures sont comblées ce qui recrée une « intégrité » du matériau avec : (i) un comblement des pores (augmentation du volume du matériau) et (ii) un lissage des surfaces par glaçure, en externe et en interne des angles des pores. De plus, la présence d'oxyde solide entraîne une forte rigidification des cycles en fin de décharge et en début de recharge. L'oxyde induit donc un fort blocage et conduit à l'élévation du coefficient de frottement (liaison forte).

***Le refroidissement du matériau conduit à la solidification de l'oxyde en son sein, à pré-contraindre la matrice et à placer les fibres en traction. Ainsi, lors de la mise sous charge suivante, à basse température, il est nécessaire que la contrainte appliquée annule la compression liée à l'oxyde solide au sein des fissures, pour que le matériau se comporte comme un matériau non contraint.***

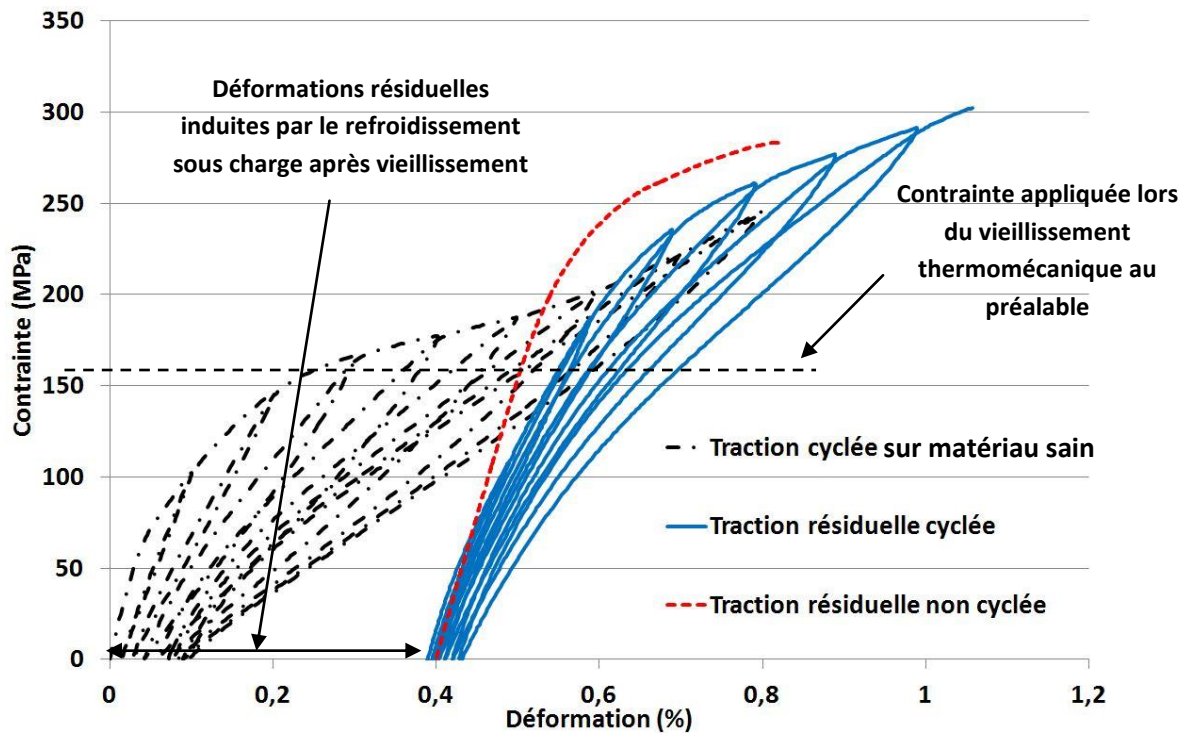


Figure V-19 : Courbes contrainte/déformation des deux tractions résiduelles (cyclée et non cyclée) à la suite de la caractérisation thermomécanique avec des plateaux en température à forte contrainte avec un dernier refroidissement effectué sous charge, après 222h de vieillissement thermomécanique sous air ambiant et traction cyclée initiale à température ambiante, Cerasep® A40C

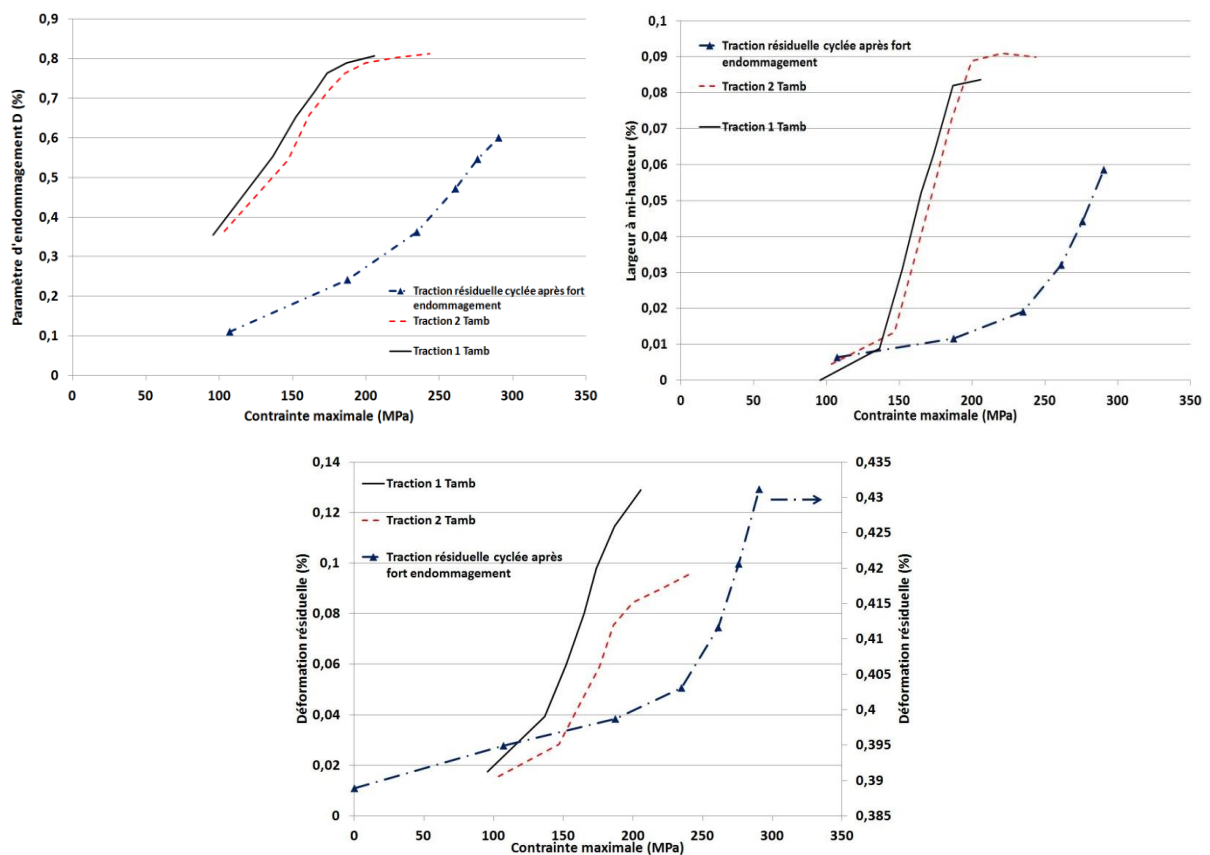


Figure V-20 : Paramètres d'endommagement suivis lors des tractions cyclées à température ambiante (trait plein et pointillé) et traction résiduelle cyclée à température ambiante après un fort endommagement sur éprouvette vieillie (trait pointillé avec marqueur  $\Delta$ ), Cerasep® A40C

### Traction résiduelle à la suite d'un faible endommagement

Pour un endommagement initial précédent la caractérisation thermomécanique plus faible (72 MPa), le comportement mécanique résiduel du matériau est différent de ce qui a été vu précédemment (figure V-21). En effet, qu'il y ait présence ou non de cycle, le comportement est très similaire à celui d'un essai de traction à température ambiante de type **non-linéaire élastique endommageable**. Il est possible de retrouver (i) la zone linéaire élastique, (ii) le plateau d'endommagement et (iii) la reprise de la charge par les fibres en fin d'essai. De plus, le décalage induit par la non refermeture des fissures au niveau des déformations est minime. Ceci est cohérent avec l'évolution des cycles à 100°C observée lors de la caractérisation thermomécanique. Le domaine linéaire d'environ **0,04% pour une limite élastique de  $\sigma = 67$  MPa** est une fois de plus supérieur à celui observé lors d'un essai de traction cyclée mais de manière beaucoup moins significative que précédemment. La superposition sur le même graphique de la traction résiduelle cyclée et non cyclée montre que la réalisation de cycle déchargement/rechargement ne modifie pas la cinétique d'endommagement (figure V-21).

Par comparaison avec l'essai de traction cyclée, de nombreux paramètres extraits notamment de la figure V-21 sont similaires :

- $\sigma^r = 267 \pm 12$  MPa et  $\varepsilon \approx 0,94 \pm 0,16\%$
- Le module tangent de la reprise filamentaire est en moyenne de  $E^{\text{reprise}} = 23 \pm 1$  GPa proche des  $25 \pm 5$  GPa mis en avant lors d'essais de traction cyclée (chapitre III).
- Les paramètres d'endommagement ( $D$ ,  $\varepsilon^r$  et la largeur à mi-hauteur) ont une évolution similaire à ce qui est observé lors d'un essai de traction cyclée à température ambiante (figure V-22).

***A la suite du vieillissement de 222h et au refroidissement du matériau avant la traction résiduelle, l'oxyde étant localisé uniquement au sein du seal-coat, l'effet de précontrainte est moins présent. La cinétique d'endommagement du matériau n'est pas modifiée malgré le vieillissement.***

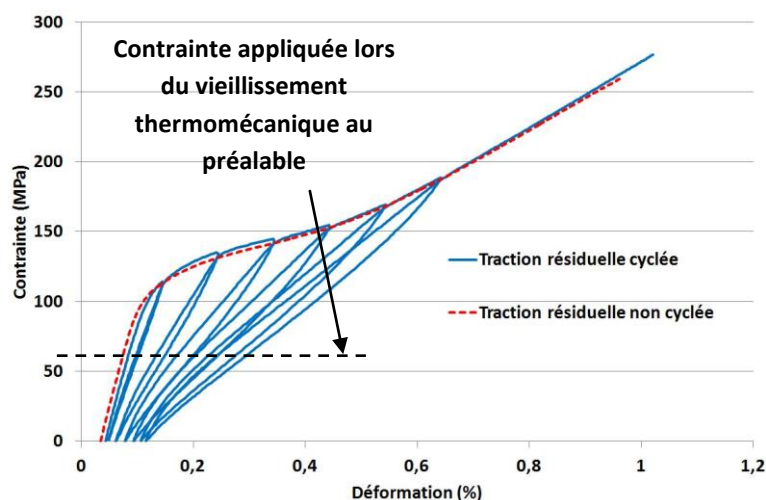


Figure V-21 : Courbes contrainte/déformation des deux tractions résiduelles (cyclée et non cyclée) à la suite de la caractérisation thermomécanique avec les plateaux en température à faible contrainte. Dernier refroidissement effectué sous charge, après 222h de vieillissement thermomécanique sous air ambiant, Cerasep®A40C

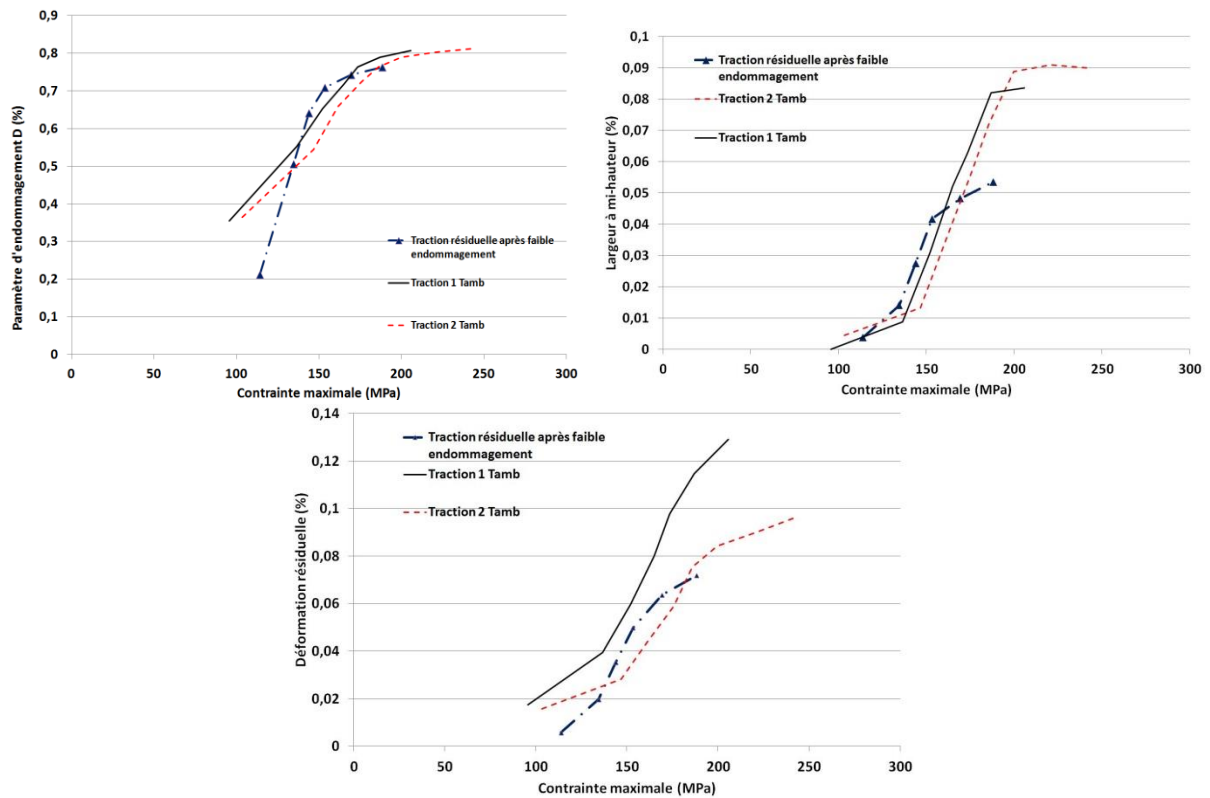


Figure V-22 : Paramètres d'endommagement suivis lors des tractions cyclées à température ambiante (trait plein et pointillé) et traction résiduelle cyclée à température ambiante après un fort endommagement sur éprouvette vieillie (trait pointillé avec marqueur  $\Delta$ ), Cerasep® A40C

## Conclusion

La superposition sur la figure V-23 de l'ensemble des courbes obtenues lors des tractions résiduelles, comparé à une courbe de traction cyclée à température ambiante permet de constater que :

(i) La présence d'oxyde et la rigidification du matériau ne modifie pas de manière drastique la valeur de contrainte à rupture du matériau. Dès que la contrainte initiale provoque une fissuration au cœur des fils, sa déformation à la rupture est diminuée de moitié si l'on ne tient pas compte de la déformation résiduelle imposée par l'oxyde solide au sein des fissures. L'oxyde, pénétrant à cœur du matériau c'est-à-dire le long des interfaces, en se refroidissant, modifie la cinétique d'endommagement du matériau lors d'un chargement ultérieur. Lors de son refroidissement, il vient pré-contraindre le matériau, de manière similaire à un béton précontraint ou bien à un verre ayant subi une trempe thermique (avec une matrice en compression et les fibres en traction).

(ii) La rigidification du matériau observée, lors d'un endommagement initial important, entraîne une augmentation du domaine élastique. En effet, suite au refroidissement la matrice est précontrainte et les fibres sont précontraintes en traction avec une déformation associée pouvant s'approcher des 0,4%.

Or, au cours de l'essai la déformation est de l'ordre de 0,6% ce qui conduit à la limite de déformation à rupture des fibres.

$$\begin{cases} \varepsilon_{\text{précontrainte}} (0,4\%) + \varepsilon_{\text{essai}} (0,6\%) \approx \varepsilon_{\text{fibre}}^r \approx 1\% \\ \varepsilon_{\text{saturation matricielle}} \approx \varepsilon_{\text{essai}} = 0,6\% \end{cases}$$

En effet, pour l'éprouvette référence, la valeur de la déformation lors de la reprise de la charge par les fibres est d'environ 0,6%. Or, lorsque la saturation matricielle est atteinte, la déformation à rupture des fibres est alors déjà atteinte, ce qui entraîne l'absence du domaine de reprise de la charge par les fibres.

$$\begin{cases} \sigma_{\text{précontrainte}}^{\text{matrice}} = \sigma^{\text{matrice}} - \|\sigma_{\text{précontrainte}}\| \\ \sigma_{\text{précontrainte}}^{\text{fibres}} = \sigma^{\text{fibre}} + \|\sigma_{\text{précontrainte}}\| \\ \sigma_{\text{rupture traction résiduelle}} > \sigma_{\text{rupture traction cyclée initiale}} \end{cases}$$

**Les 192h cumulées à 800°C et les différents retours à basse température n'ont pas modifié la tenue mécanique des fibres, puisque leurs contraintes à rupture est quasiment identique à celle obtenue lors d'une traction cyclée à température ambiante.**

(iii) Lorsque le pré-endommagement ne permet pas le développement d'un réseau de fissure suffisamment important pour entraîner un phénomène de rigidification, s'accompagnant d'un état global précontraint avec le blocage de la fermeture des fissures, le comportement résiduel du matériau est très similaire à celui d'un matériau sain.

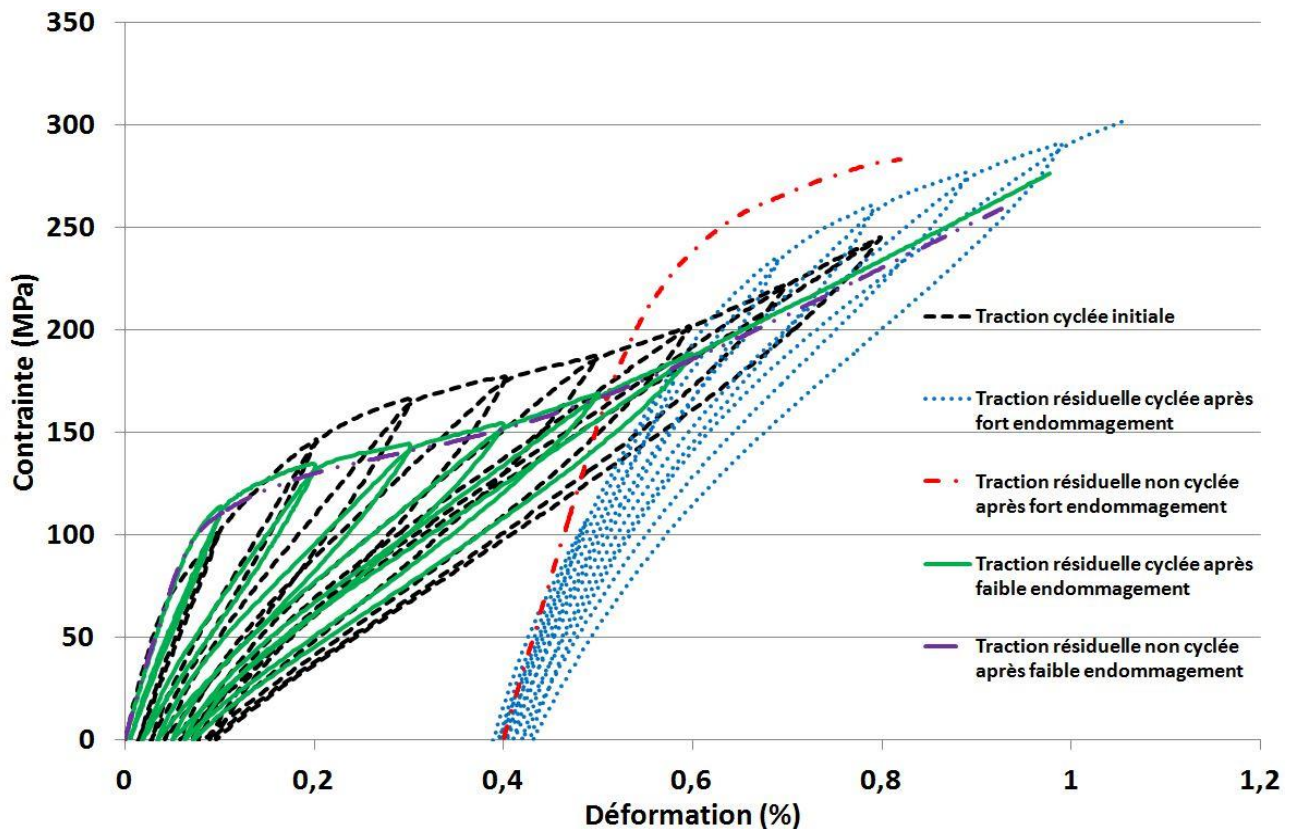


Figure V-23 : Ensemble des courbes contrainte/déformation des quatre tractions résiduelles (cyclée ou non) et une courbe de traction cyclée à température ambiante, Cerasep® A40C

## II.G) Analyse microstructurale

Les faciès de rupture obtenus après traction résiduelle à la suite des essais de vieillissement thermomécanique avec un fort endommagement initial différent de ce qui peut être observé lors d'essais de traction à température ambiante où à haute température sous atmosphère inerte. En effet, la figure V-24 met en évidence la présence de forts déchaussements à l'échelle du fil plutôt qu'au niveau des fibres individuelles, rendant ainsi difficile la mise en évidence de longueurs d'extraction de fibre. Il est de ce fait plus facile d'observer la longueur d'extraction de fil qui est proche de  $1,5 \pm 0,5$  mm. Dans les deux essais, il est possible de relever la présence de silice qui semble « souder » les fibres entre elles (figures V-25). La composition de cet oxyde a été obtenue par analyse EDS (tableau V-3). L'observation de la tranche du composite, permet de remarquer des phases qui chargent (figure V-26). Dans la zone d'analyse, située le long des fissures, la composition moyenne  $72 \pm 2$  %at en O,  $25 \pm 1$  %at en Si et  $3 \pm 0,5$  %at en C, est un mélange de SiC (matrice) et de silice. Dans le cas des essais ayant été soumis à une contrainte plus faible, le faciès de rupture est plus « conventionnel » avec des fibres déchaussées individuellement (figure V-27), les longueurs de déchaussement étant en moyenne de  $340 \pm 210$   $\mu\text{m}$ .

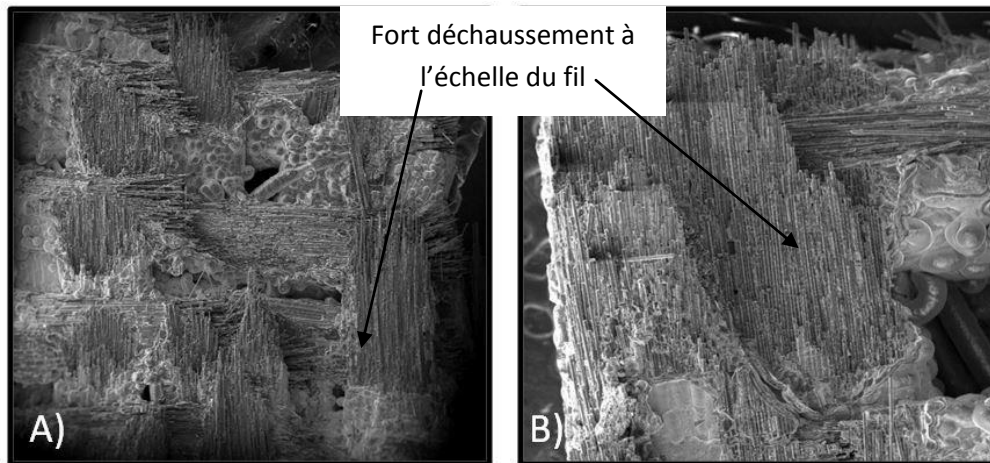


Figure V-24 : Faciès de rupture. Traction résiduelle (A) non cyclée suite à l'essai « plateaux thermiques/156 MPa », (B) cyclée suite à l'essai « plateaux thermiques/156 MPa ». Clichés obtenus par microscopie électronique à balayage, Cerasep®A40C

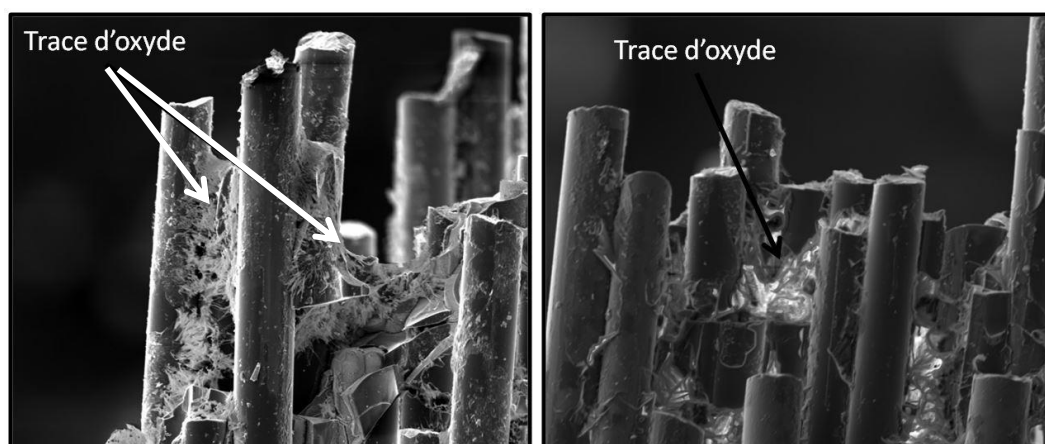


Figure V-25 : Faciès de rupture. Fibres "soudées" par de l'oxyde. Traction résiduelle cyclée suite à l'essai « plateau thermique/156 MPa », A40C, atmosphère ambiante. Clichés obtenus par microscopie électronique à balayage, Cerasep®A40C

	%mas	%at
B	11 ± 4	16 ± 3
O	67 ± 13	71 ± 16
Si	22 ± 5	13 ± 3

Tableau V-3 : Composition chimique des traces d'oxyde colmatant les fissures. Analyse EDS. Observation sous microscope électronique à balayage

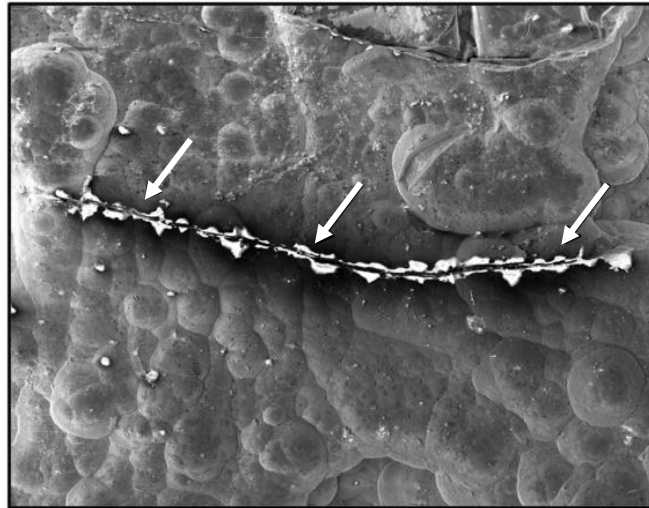


Figure V-26 : Tranche de l'éprouvette. Trace d'oxyde en bord de fissure. Traction résiduelle cyclée suite à l'essai « plateau thermique/156 MPa », A40C, atmosphère ambiante. Cliché obtenu par microscopie électronique à balayage, Cerasep®A40C

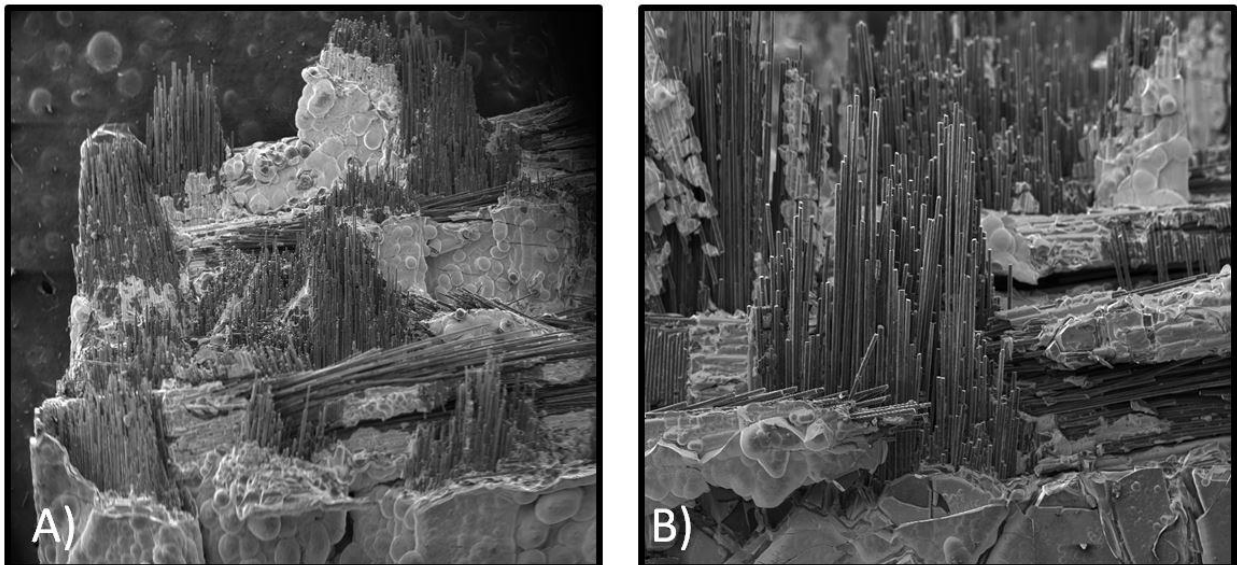


Figure V-27 : Facies de rupture. Traction résiduelle (A) non cyclée suite à l'essai « plateaux thermiques/72 MPa », (B) cyclée suite à l'essai « plateaux thermiques/72 MPa ». Clichés obtenus par microscopie électronique à balayage, Cerasep®A40C

Les pas de fissuration relevés sur les quatre essais de traction résiduelle sont relativement comparables (tableau V-4 et V-5). Il faut noter cependant la quasi-absence de fissures transversales lors des deux essais effectués à la suite des essais de vieillissement thermomécanique à faibles contraintes (figure V-28). Ceci peut être explicité de deux manières différentes (i) une meilleure capacité à refermer les fissures (non bloquées par la présence d'oxyde le long des interfaces) et (ii)

une cinétique d'endommagement qui favorise une extension des zones endommagées plutôt que la création de nouvelles zones. Ceci est cohérent avec la courbe contrainte/déformation qui présente un important plateau dans la zone de non linéarité, synonyme d'un comportement mécanique favorisant la décohésion et l'ouverture plutôt que la fissuration. Ceci est visible au niveau des déviateurs de fissures présents au sein du seal-coat (figure V-29). Cette ouverture des fissures en mode II mesure en moyenne  $11 \pm 2,5 \mu\text{m}$  de large.

La réalisation d'un état de surface dans le plan quasi-parfait par polissage ionique permet de constater qu'une consommation préférentielle des phases borées a eu lieu (figures V-30). Ce phénomène est plus marqué lorsque la contrainte appliquée durant la phase d'oxydation permet une ouverture des fissures plus importante.

Enfin, l'analyse EDS des phases présentes en fond de fissures révèle la présence principalement de  $\text{SiO}_2$  avec toutefois une importante quantité de carbone (de composition moyenne 60%at en O, 30%at en Si et 10%at en C) (figure V-31). Cette présence relativement importante de carbone avait aussi été remarquée par Carrère [Carrère-1996] où dans le cas d'oxydation d'un borure de type B-C, dès  $600^\circ\text{C}$ , dans des conditions de faibles pression en oxygène [Martin-2003, Garitte-2007]. Cela a aussi été constaté bien que dans une moindre mesure sur les facies des tractions résiduelles réalisées suite à l'essai à 72 MPa (figure V-32). Les phases qui chargent se sont révélées être des traces de  $\text{SiO}_2$  d'après l'analyse EDS. La composition étant de  $66 \pm 1.2 \text{ %at}$  en O et  $34 \pm 3 \text{ %at}$  en Si.

La figure V-33 révèle un phénomène de glaçure qui lisse les surfaces en externe et en internes des angles des pores. L'oxyde solidifié, composé de  $73 \pm 3\text{ %at}$  de O et  $27 \pm 3\text{ %mass}$  de Si, vient combler les pores.

Traction résiduelle après faible endommagement			Traction résiduelle après fort endommagement		
Pas de fissuration		Ecart type	Pas de fissuration		Ecart type
Seal coat ( $\mu\text{m}$ )	339	$\pm 177$	Seal coat ( $\mu\text{m}$ )	286	$\pm 110$
interfil ( $\mu\text{m}$ )	111	$\pm 58$	interfil ( $\mu\text{m}$ )	117	$\pm 72$
intrafilT ( $\mu\text{m}$ )	370	$\pm 56$	intrafilT ( $\mu\text{m}$ )	283	$\pm 126$
intrafil L ( $\mu\text{m}$ )	98	$\pm 32$	intrafil L ( $\mu\text{m}$ )	85	$\pm 44$

Tableau V-4: Pas de fissuration des deux essais de traction résiduelle à la suite des essais avec plateaux thermiques à 72 et 156 MPa, atmosphère ambiante

Traction résiduelle cyclée après faible endommagement			Traction résiduelle cyclée après fort endommagement		
Pas de fissuration		Ecart type	Pas de fissuration		Ecart type
Seal coat ( $\mu\text{m}$ )	296	$\pm 107$	Seal coat ( $\mu\text{m}$ )	395	$\pm 161$
interfil ( $\mu\text{m}$ )	114	$\pm 46$	interfil ( $\mu\text{m}$ )	203	$\pm 56$
intrafilT ( $\mu\text{m}$ )	244	$\pm 165$	intrafilT ( $\mu\text{m}$ )	312	$\pm 98$
intrafil L ( $\mu\text{m}$ )	177	$\pm 95$	intrafil L ( $\mu\text{m}$ )	93	$\pm 37$

Tableau V-5 : Pas de fissuration des deux essais de traction résiduelle cyclée à la suite des essais avec plateaux thermiques à 72 et 156 MPa, atmosphère ambiante



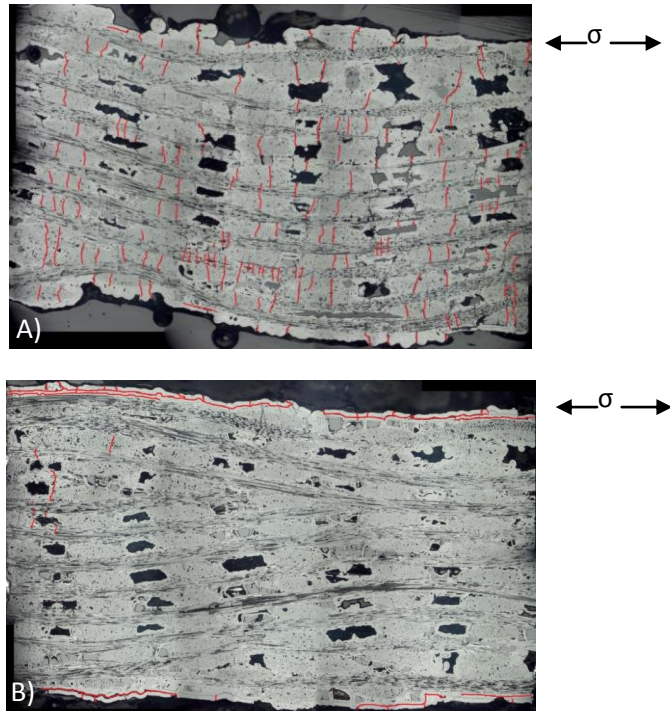


Figure V-28 : Différence de fissuration intrafil transverse (A) traction résiduelle suite à l'essai « plateaux thermiques/156 MPa », (B) traction résiduelle suite à l'essai « plateaux thermiques/72 MPa », atmosphère ambiante, Cerasep®A40C

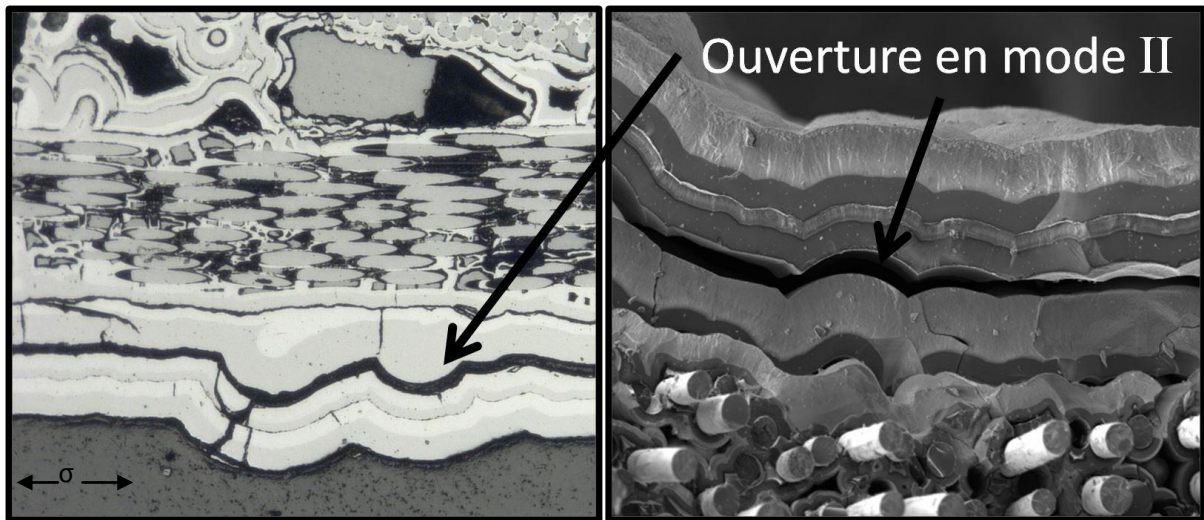


Figure V-29 : Décohésion à la suite de la première couche de  $B_4C$  au niveau du déviateur de fissure. Traction résiduelle suite à l'essai « plateaux thermiques/72 MPa », atmosphère ambiante. Clichés obtenu par microscopie électronique à balayage, Cerasep®A40C

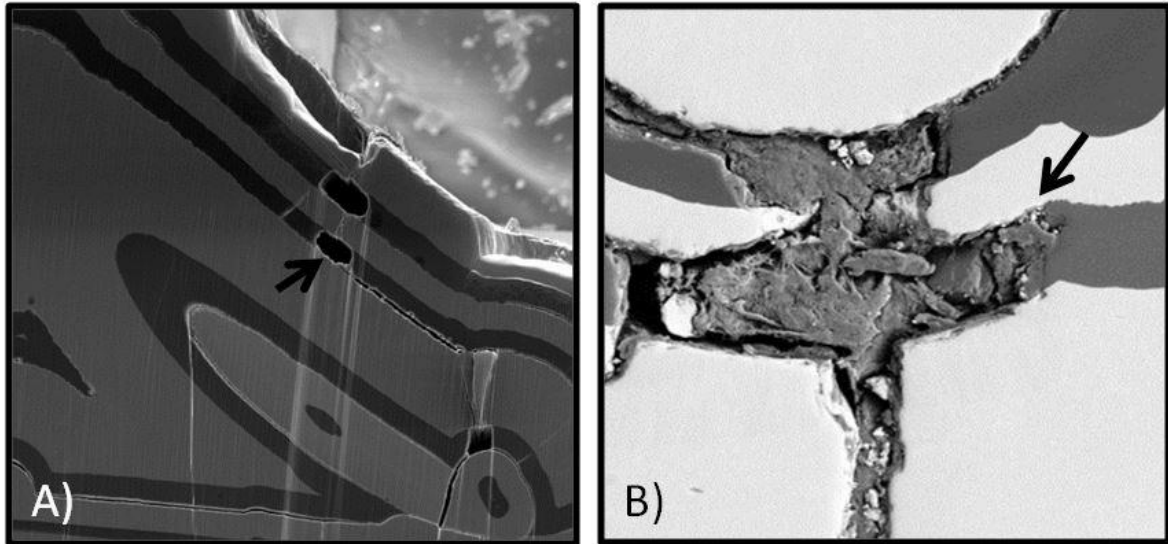


Figure V-30 : Consommation préférentielle des phases contenant du bore. (A) et (B) traction résiduelle suite à l'essai « plateaux thermiques/156 MPa », atmosphère ambiante. Clichés obtenu par microscopie électronique à balayage, Cerasep®A40C

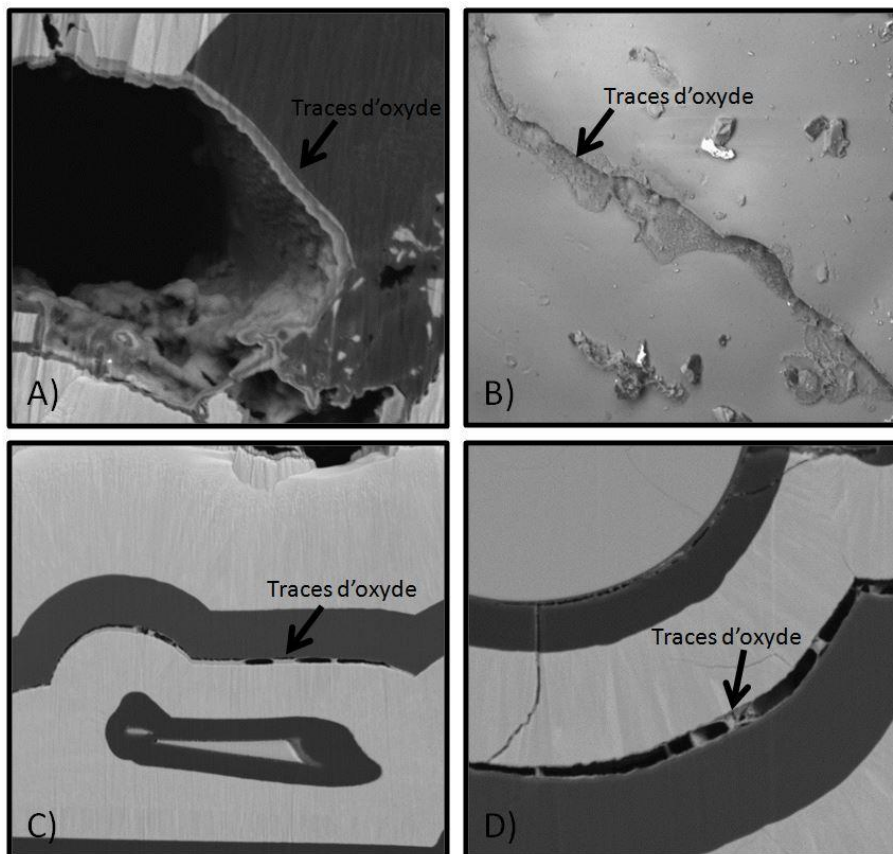


Figure V-31 : (A) et (B) Trace de  $\text{SiO}_2$  en bord de fissures. (C) et (D) trace de  $\text{SiO}_2$  en milieu de décohésion entre les différentes couches matricielles. Traction résiduelle suite à l'essai « plateaux thermiques/156 MPa », atmosphère ambiante. Clichés obtenu par microscopie électronique à balayage, Cerasep®A40C

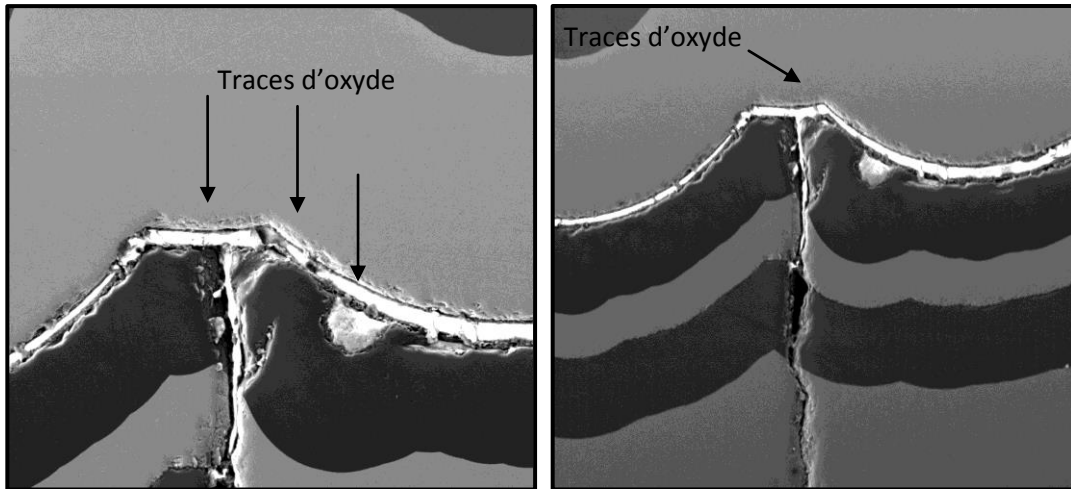


Figure V-32 : Présence de trace de  $\text{SiO}_2$  en milieu de décohésion entre les différentes couches matricielles. Traction résiduelle suite à l'essai « plateaux thermiques/72 MPa », atmosphère ambiante. Clichés obtenu par microscopie électronique à balayage, Cerasep®A40C

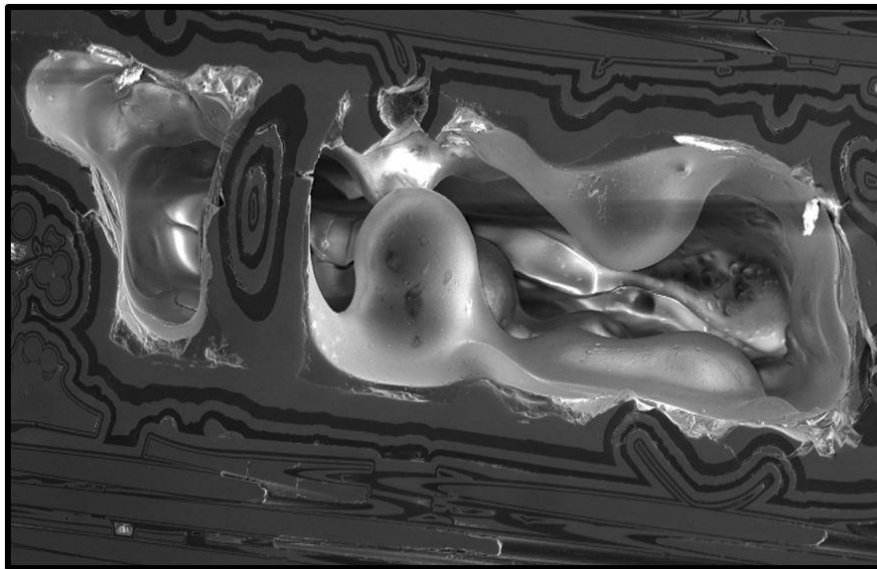


Figure V-33 : Phénomène de glacure des surfaces des macropores présent dans le matériau une fois l'oxyde solidifié. Traction résiduelle suite à l'essai « plateaux thermiques/156 MPa », atmosphère ambiante. Cliché obtenu par microscopie électronique à balayage, Cerasep®A40C

### III. Synthèse

La mouillabilité et la viscosité de l'oxyde formé lors des maintiens à haute température ( $800^\circ\text{C}$ ) évoluent durant le retour ultérieur à  $100^\circ\text{C}$  [Martin-2003 et Nualas-2013]. Leur modification est susceptible de venir influencer le comportement de l'oxyde au sein des fissures et donc les divers glissements.

A  $800^\circ\text{C}$ , la mouillabilité du  $\text{B}_2\text{O}_3$  pur est quasi-parfaite ( $\theta \approx 0^\circ$  avec  $\theta$  l'angle de mouillabilité) sur l'ensemble des différentes couches matricielles, (figure V-34), que cela soit en atmosphère sèche, ou humide [Wery-2008 et Nualas-2013]. Cependant, à  $800^\circ\text{C}$ , la composition de l'oxyde liquide borosilicaté évolue avec le temps d'oxydation et s'enrichit progressivement en  $\text{SiO}_2$  pour atteindre celle du liquidus dans le système  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  : 45%at  $\text{B}_2\text{O}_3$  et 55%at  $\text{SiO}_2$ . Cette composition est supposée être constante pour un temps fixé de paliers à  $800^\circ\text{C}$  et s'enrichir en silice lorsque le temps

augmente. La mouillabilité évolue également en fonction de la composition du verre : plus la proportion de  $\text{SiO}_2$  augmente, plus l'angle de mouillabilité augmente [Wery-2008 et Nualas-2013], (figure V-35). Ainsi, l'angle de mouillabilité augmente avec l'augmentation du taux de silice au sein du verre borosilicaté et le mouillage est non-parfait quelle que soit la température.

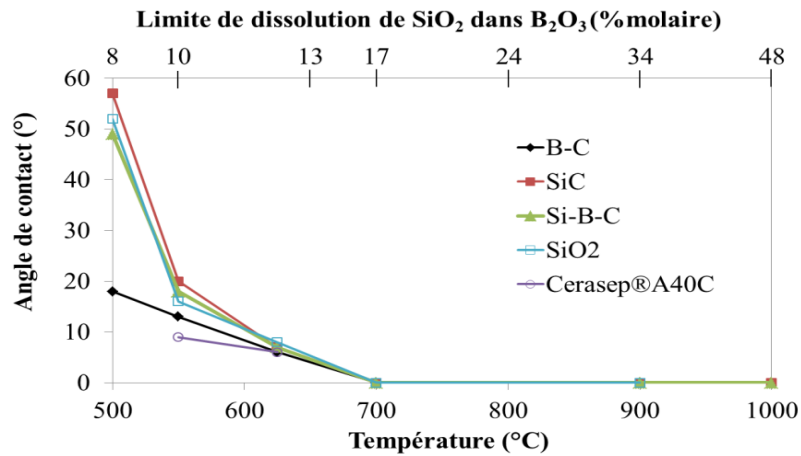


Figure V-34 : Evolution de l'angle de contact en fonction de la température pour un verre de  $\text{B}_2\text{O}_3$  sur différents substrats de carbure sous air sec à pression atmosphérique [Nualas-2013 et Canton-2013]

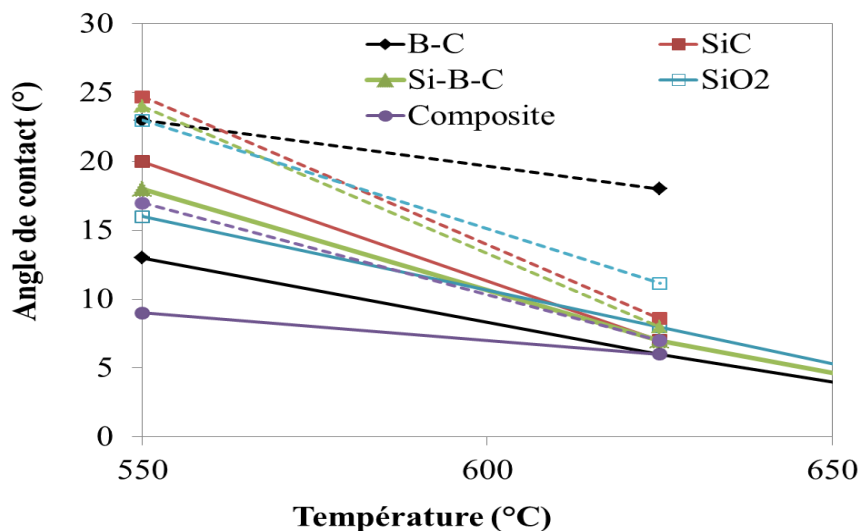


Figure V-35 : Evolution de l'angle de contact à l'équilibre d'un verre de  $\text{B}_2\text{O}_3$  (trait plein) et d'un borosilicate ( $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  90-10 %massique) (trait pointillés) sur différents substrats en fonction de la température [Nualas-2013 et Canton-2013]

Pour une composition fixée en teneur de silice au sein de l'oxyde, la viscosité augmente quand la température diminue, (figures V-36 et V-37). Ainsi, entre un état initial et un temps très court d'oxydation où le verre est purement du  $\text{B}_2\text{O}_3$  et la composition du verre borosilicaté au liquidus à  $800^\circ\text{C}$  (45%at  $\text{B}_2\text{O}_3$  et 55%at  $\text{SiO}_2$ ), la viscosité augmente de  $10^{2,5}$  à  $10^6$  Pa.s environ à  $800^\circ\text{C}$ . **Ainsi, lors de l'essai, l'enrichissement du verre en silice et la diminution de la température sont deux facteurs entraînant une augmentation de la viscosité et donc une diminution de la mouillabilité.**

La température de  $550^\circ\text{C}$  est une température de transition importante au niveau du comportement du verre présent au sein des fissures, tant au niveau de sa mouillabilité que de sa viscosité. Cette température est inclus dans le domaine de température ( $600^\circ\text{C}$ - $500^\circ\text{C}$ ) durant lequel la viscosité augmente ainsi que débute le phénomène de rigidification. Enfin, un effet de synergie est

à prendre en compte : avec le temps, la mouillabilité du verre devient meilleure sur les fibres que sur les constituants de la matrice autocicatrisante [Canton-2012]. Ainsi, l'infiltration de l'oxyde au niveau des interfaces et en particulier de l'interface fibre/matrice est rendue plus facile lors des durées d'essai plus importantes.

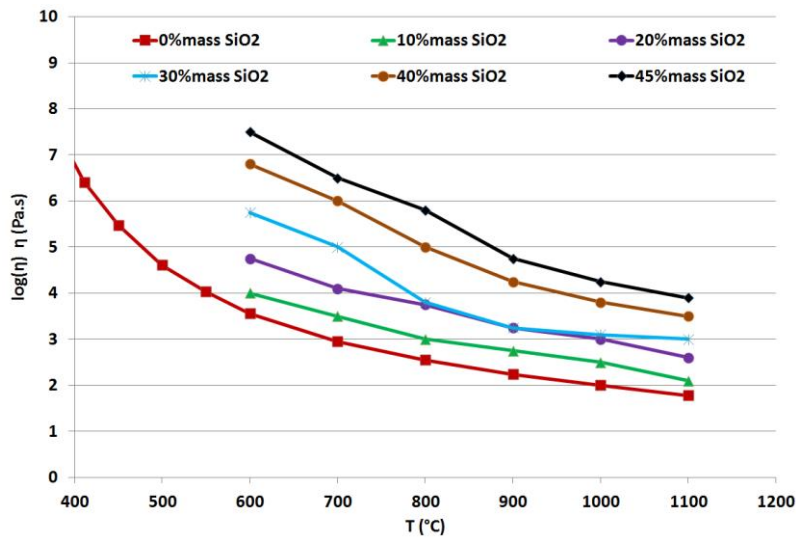


Figure V-36 : Evolution de la viscosité d'un verre borosilicaté en fonction de la teneur en  $\text{SiO}_2$  et de la température

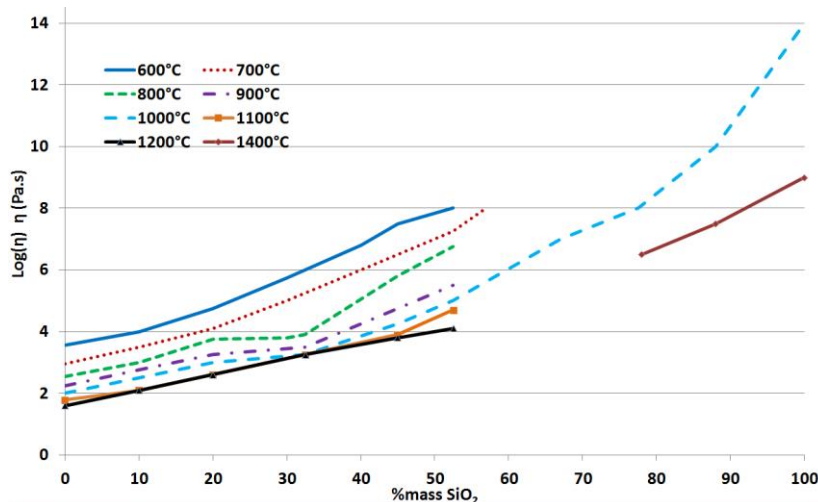


Figure V-37 : Evolution de la viscosité d'un verre borosilicaté en fonction de la teneur en  $\text{SiO}_2$  et de la température [Martin-2003]

Si le réseau de fissure est généralisé à l'ensemble du matériau, l'oxyde, lorsqu'il est fluide (i.e. à haute température), peut s'infiltrer facilement au sein des décohésions fibres/matrice. Lors du refroidissement du matériau, cet oxyde gêne la refermeture des fissures, d'où l'augmentation des déformations résiduelles, (figure V-12 et V-13-A) et empêche les glissements au niveau des interfaces en fin de déchargement et de rechargement, entraînant ainsi la rigidification du matériau. De plus, la solidification de l'oxyde, au niveau des décohésions, précontraint le matériau et contribue à augmenter son domaine élastique (jusqu'à la valeur de contrainte initiale). Une hausse de la contrainte à la rupture est constatée, au détriment de la reprise des efforts par les fibres. Enfin, la présence de l'oxyde le long des décohésions entraîne un effet de « soudure » favorisant le déchaussement et la rupture des fils dans leur ensemble plutôt que ceux des fibres individuellement (figures V-24 et V-25).

A l'inverse, si la contrainte initiale n'est pas assez élevée pour entraîner la décohésion fibre/matrice, et si une rigidification du matériau est constatée, elle l'est toutefois de manière beaucoup moins marquée. L'oxyde présent uniquement dans les fissures au sein du seal-coat ne vient pas empêcher les glissements le long des interfaces et la refermeture des fissures inter et intrafils créées lors de l'essai résiduel en traction. Enfin, le comportement résiduel met en avant une décohésion prédominante le long des déviateurs de fissure plutôt que la fissuration matricielle dans les plis. De plus, peu ou pas de traces d'oxyde sont observées au niveau des fibres, qui se déchaussent de manière individuelles lors de l'essai de traction (figure V-27).

## **Conclusion**

*Il est acquis grâce à ces différentes caractérisations thermomécaniques que la rigidification du matériau lors des retours à basse température est liée à l'oxyde issu de l'oxydation des différentes couches du ternaire [Si-B-C]. Cette rigidification peut avoir deux origines, selon le type de refermeture des fissures (refroidissement avant ou après suppression de la contrainte) : (1) en gênant plus ou moins fortement la refermeture des fissures et (2) en accroissant la rugosité.*

*Les essais avec plateaux thermiques montrent que tous ces phénomènes sont étroitement liés à la viscosité de l'oxyde vitreux présent le long des surfaces frottantes. En effet, vers les hautes températures, l'oxyde fluide a tendance à être éjecté plus facilement des fissures, tandis que pour des températures proches de 600°C-500°C, la viscosité et la mouillabilité du verre changent fortement. Or, un oxyde liquide fortement visqueux renforce les liaisons interfaciales et demeure au sein de la fissure, pouvant ainsi enclencher le phénomène de rigidification. De plus, avec l'augmentation des temps d'oxydation, il y a une diminution des déplacements interfaciaux entraînant une augmentation des déformations permanentes (ou résiduelles) lors des paliers à faibles température. Pour un endommagement uniquement localisé au sein du seal-coat, le phénomène de rigidification est beaucoup moins important. Les décohésions entre couches de matrice et fibre/matrice n'étant pas ou peu présentes, l'oxyde ne s'infiltré pas et ne modifie pas les propriétés intrinsèques interfaciales du composite.*

*Enfin, la rigidification du matériau est indépendante de « l'historique thermomécanique » subi par le matériau lors du refroidissement. Seule la durée d'oxydation et donc de propagation de l'oxydation et modification de la composition du verre au sein du matériau semble influencer la hausse des modules lors des caractérisations à basse température dans le cas où le refroidissement a lieu sous contrainte.*

*Les études précédentes ont été réalisées en fatigue statique avec la réalisation de cycles de caractérisation. Cependant, les pièces structurantes devant utiliser ce matériau subissent au cours de leur utilisation de la fatigue cyclique. Or, l'alternance d'ouverture et de refermeture des fissures couplée à un cyclage thermique peut engendrer des modifications de composition et de fissuration/fragmentation de l'oxyde cicatrisant. La réalisation de fatigue cyclique lorsque les fissures sont comblées par de l'oxyde solide peut conduire à une augmentation de l'usure mécanique par abrasion. Le chapitre suivant s'attache à comprendre les différents mécanismes pouvant avoir lieu lorsque la fatigue cyclique est couplée à une rampe thermique.*



# Chapitre VI

Influence sur la Durée De Vie (DDV) de la fatigue cyclique  
durant une rampe thermique sous atmosphère oxydante



## Table des matières

Comportement en fatigue sous atmosphère oxydante .....	183
I. Introduction .....	183
I.A) Pourquoi des essais de fatigue .....	183
I.B) Protocole expérimental mis en place .....	183
II. Fatigue cyclique isotherme .....	186
II.A) Résultats.....	186
II.B) Observations microscopique .....	188
II.C) Conclusion .....	190
III. Fatigue cyclique et statique anisotherme .....	191
III.A) Résultats.....	191
III.B) Observations microscopiques.....	203
III.C) Conclusion .....	208
IV. Phénomène de cavitation.....	209
V. Synthèse .....	212
Conclusion .....	217

## Comportement en fatigue sous atmosphère oxydante

### I. Introduction

#### **I.A) Pourquoi des essais de fatigue**

La fatigue cyclique peut jouer un rôle important sur l'ensemble des phénomènes d'oxydation. En effet, certains auteurs [Carrère-1996, Martin-2003, Garitte-2007] ont montré que l'alternance rapide d'ouverture et de fermeture des fissures engendrée par le cyclage mécanique conduit à des modifications de quantités et de compositions au niveau de l'oxyde cicatrisant formé par oxydation des couches borées. De plus, lors de la réouverture de la fissure, un phénomène d'aspiration/cavitation peut augmenter et accélérer la diffusion des espèces oxydantes au sein de la fissure. Enfin, le couplage de la fatigue cyclique avec un cyclage thermique peut modifier les phénomènes d'endommagement. En effet, il a été précédemment montré que le refroidissement du matériau lorsque l'oxyde cicatrisant est présent au sein des fissures entraîne une rigidification du matériau sous sollicitation mécanique à basse température. Cependant, comment se comporte le matériau lorsque de la fatigue cyclique est appliquée alors que l'oxyde solide (ou en cours de solidification) est présent au sein des fissures ?

Une campagne d'essais a ainsi été réalisée dans le but de comprendre l'influence des rampes thermiques, lors d'essais de fatigue cyclique sous atmosphère oxydante, sur le comportement du matériau et sa durée de vie.

#### **I.B) Protocole expérimental mis en place**

L'ensemble des essais a été réalisé sous atmosphère oxydante sèche reconstituée (80%-20%  $N_2/O_2$ ) à l'aide de la machine Instron 8861. Cependant l'utilisation de cette machine de traction permettant le couplage avec le tableau de gaz et le four à lampes impose une fréquence maximale de 1Hz (chapitre II, paragraphe III-A-3). Chaque essai débute par une caractérisation mécanique (cycle de décharge/recharge) à la contrainte maximale de l'essai (72 ou 156 MPa) et à température ambiante, qui permet d'obtenir le module initial du matériau et celui après endommagement (figure VI-1). Par la suite, un maintien sous charge à haute température (800°C pendant 3h) est effectué afin de favoriser la formation d'oxyde cicatrisant au sein des fissures créées par le chargement mécanique. Ces deux étapes constituent la phase initiale de l'essai présente pour l'ensemble des essais. La fatigue cyclique débute en même temps que la rampe thermique effectuée de 100°C à 800°C. Cette rampe est imposée très lentement (2°C/min) afin de pouvoir réaliser un nombre suffisant de cycle de fatigue (21 000 cycle en 350min). Une heure de fatigue cyclique est encore réalisée une fois la température de 800°C atteinte puis un cycle de caractérisation à haute température permettant d'obtenir le module sécant après une séquence de fatigue (nommé  $E^{800^\circ C}$ ) est effectué. La contrainte est ensuite supprimée, ce qui entraîne la refermeture partielle des fissures avec l'oxyde liquide présent à l'intérieur pouvant être au moins partiellement expulsé, avant que la température ne soit diminuée jusqu'à 100°C. Ce type de refroidissement (i.e. avec la diminution de la contrainte avant le refroidissement du matériau) a été privilégié afin de favoriser la répartition de l'oxyde à l'intérieur du matériau. Enfin, le comportement du matériau à basse température est obtenu par l'intermédiaire d'un dernier cycle de caractérisation (permettant d'obtenir le module

$E^{100^\circ\text{C}}$ ). L'ensemble de la séquence de fatigue et les deux caractérisations sont répétés soit pendant 300h soit jusqu'à rupture si celle-ci intervient avant (figure VI-1).

Dans le but de décorrélérer les différents phénomènes mis en jeu (fatigue à basse température, fatigue à différents niveaux de contrainte et ou de température, anisotherme ou isotherme), six essais différents ont été réalisés sous une même atmosphère d'air sec reconstitué :

- (i) Un essai de fatigue cyclique isotherme à  $800^\circ\text{C}$ , avec  $\sigma^{\text{max}} = 156 \text{ MPa}$  et  $R = 0,2$ , cet essai permettant de cumuler fatigue cyclique à température constante et oxydation (pour voir l'influence de la rampe).
- (ii) Un essai de fatigue cyclique isotherme à  $100^\circ\text{C}$ , avec  $\sigma^{\text{max}} = 156 \text{ MPa}$  et  $R = 0,2$ , cet essai permettant de découpler l'effet des hautes températures et le cyclage mécanique, seule l'usure des interfaces fibres/matrice étant possible par frottement.
- (iii) Deux essais de fatigue cyclique anisotherme, avec  $\sigma^{\text{max}} = 156 \text{ MPa}$  et  $R = 0,2$ .
- (iv) Un essai de fatigue cyclique anisotherme, avec  $\sigma^{\text{max}} = 72 \text{ MPa}$  et  $R = 0,2$ , cet essai permettant d'observer l'influence de l'endommagement initial et donc de la localisation du cicatrisant au sein du matériau.
- (v) Un essai de fatigue cyclique anisotherme avec cyclage à partir de  $550^\circ\text{C}$ , c'est-à-dire la température à partir de laquelle l'oxyde au sein du matériau devient liquide, avec  $\sigma^{\text{max}} = 156 \text{ MPa}$  et  $R = 0,2$ .
- (vi) Un essai de fatigue statique anisotherme, avec  $\sigma^{\text{max}} = 156 \text{ MPa}$  (pour voir l'influence de l'aspect cyclage).

Le tableau VI-1 regroupe l'ensemble des résultats obtenu lors des différents essais.

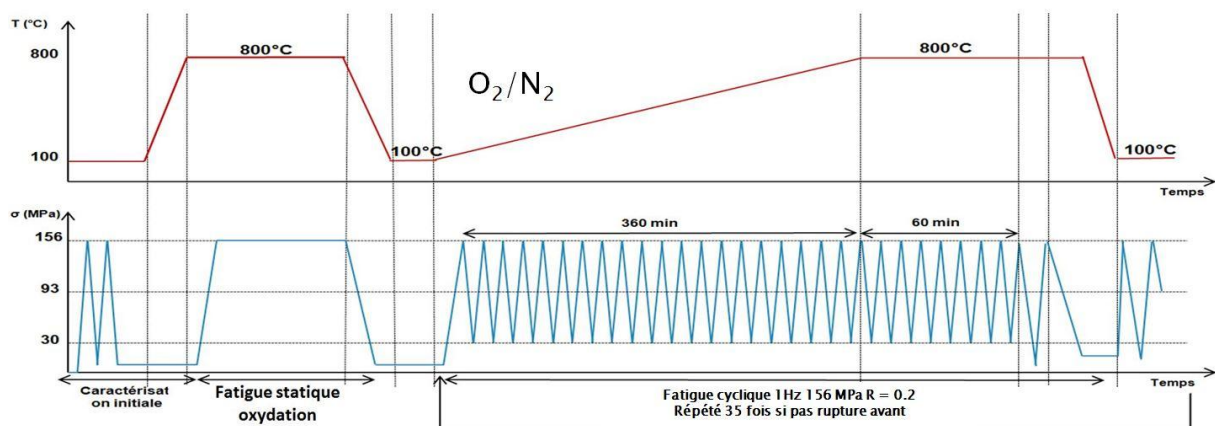


Figure VI-1 : Schématisation des cycles thermiques et mécaniques réalisés lors des essais de fatigue cyclique, schéma pour un essai de fatigue cyclique 156 MPa anisotherme, air sec reconstitué

Fatigue cyclique	Isotherme	Isotherme	Anisotherme		Anisotherme	Anisotherme	Anisotherme
Contrainte maximale (MPa)	156	156	156		72	156	156
Rapport de charge (R)	0,2	0,2	0,2		0,2	/	0,2
Température (°C)	800	100	100->800		100->800	100->800	100->550->800
Rampe	/	/	2°C/min		2°C/min	2°C/min	2°C/min
Module initial (GPa)	130,1	169,6	156,3	177,6	156,0	183.5	170,0
Module sécant après endommagement (GPa)	76,7	89,4	49,1	69,6	150,2	85.2	76,4
Moyenne module à 800°C (GPa)	46,8 ± 0,6		31 ± 2	32 ± 4	133 ± 6	129.9 ± 10	37 ± 3
Moyenne module à 100°C (GPa)		89 ± 5	171 ± 4	201 ± 6	162 ± 3	32.3 ± 3	186 ± 5
Evolution des déformations résiduelles à 800°C	Augmentation de 0,53% à 0,62%	/	0,52 ± 0,03% Augmentation au cours du temps	0,48 ± 0,04% Augmentation au cours du temps	0,35 ± 0,01% constante	0,45 ± 0,03% Augmentation au cours du temps	0,46 ± 0,03% Augmentation au cours du temps
Evolution des déformations à $\sigma$ maximale à 800°C	Augmentation de 0,86% à 0,94%	/	1,02 ± 0,02% Augmentation au cours du temps	0,95 ± 0,09% Augmentation au cours du temps	0,40 ± 0,01% constante	0,93 ± 0,06% Augmentation au cours du temps	0,88 ± 0,05% Augmentation au cours du temps
Evolution des déformations résiduelles à 100°C	/	Augmentation de 0,05% à 0,12%	0,2 ± 0,01% Augmentation au cours du temps	0,13 ± 0,03% Augmentation au cours du temps	0,03 ± 0,01% constant	0,18 ± 0,02% Augmentation au cours du temps	0,15 ± 0,02% Augmentation au cours du temps
Evolution des déformations à $\sigma$ maximale à 100°C	/	Augmentation de 0,23% à 0,27%	0,37 ± 0,02% Augmentation au cours du temps	0,29 ± 0,03% Augmentation au cours du temps	0,08 ± 0,01% constant	0,31 ± 0,02% Augmentation au cours du temps	0,31 ± 0,02% Augmentation au cours du temps
Durée d'essai	300h Pas de rupture	300h Pas de rupture	25h Rupture	26h Rupture	300h Pas de rupture	195h Rupture	103.5h Rupture
Nombre de cycle de fatigue	1 008 600	1 008 600	63 648	70 700	959 400	/	126 344
Atmosphère	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>

Tableau VI-1 : Ensemble des résultats des essais réalisés en fatigue cyclique ou statique isotherme et anisotherme, air sec reconstitué

## II. Fatigue cyclique isotherme

### II.A) Résultats

Les deux éprouvettes testées en fatigue cyclique isotherme (à 100°C et à 800°C) avec une contrainte maximale de 156 MPa n'ont pas rompu après 300h d'essai. Les cycles de décharge/recharge effectués après chaque séquence de fatigue permettent de mettre en évidence une stabilisation rapide du module au cours de l'essai dans le cas de l'essai à 800°C (figure VI-2). En effet, dès la première séquence de fatigue le module atteint une valeur (environ  $E \approx 47 \pm 2$  GPa) qui, comme cela avait déjà été observé lors de l'essai de fluage à 800°C sous air ambiant, se rapproche de la valeur équivalente à  $0,52 \cdot V_f \cdot E_f$  (égale à  $E^{\text{reprise filamentaire}} \approx 41$  GPa). Dans le cas où il n'y a pas oxydation, c'est-à-dire pour l'essai à 100°C, une hausse de 20 GPa est observée au cours du temps (figure VI-2) : après l'endommagement initial, le module évolue lors des caractérisations de décharge/recharge de 80 GPa à 100 GPa. Cette hausse peut être due à un accroissement des blocages au cours de l'essai.

Au cours des deux essais, on observe une augmentation des déformations à contrainte maximale et des déformations résiduelles obtenues lors des cycles de caractérisation (figure VI-3). L'augmentation des déformations à contrainte maximale est synonyme d'une propagation de l'endommagement au cours du temps, i.e. des fissures et/ou de leur ouverture. Lorsque la température est maintenue à 800°C, il est intéressant de remarquer que l'évolution des déformations, résiduelles ou à contrainte maximale, suit la même tendance (figure VI-3-A et VI-4-A). Ceci n'est plus le cas dans l'essai à 100°C. Alors que les déformations à contrainte maximale se stabilisent rapidement, les déformations résiduelles augmentent durant la totalité de l'essai de manière similaire à l'essai à 800°C (figure VI-3-B). Cette différence d'évolution liée au raidissement des boucles de caractérisation, en fin de décharge et début de recharge, s'explique par un accroissement des divers blocages et donc l'augmentation du module (figure VI-4-B).

Les liaisons interfaciales semblent peu affectées au cours du temps, lorsque la température est maintenue à 100°C, les boucles obtenues lors des cycles de déchargement/rechargement étant quasiment identiques (figure VI-5-B). Il en est de même lorsque l'auto-cicatrisation est en place (figure VI-5-A).

L'évolution de l'aire des boucles de fatigue rapportée à  $We$ , l'énergie de déformation pour un cycle (avec  $We = (\epsilon_{\max} - \epsilon_{\min}) \cdot (\sigma_{\max} - \sigma_{\min}) / 2$ ) augmente jusqu'à  $5 \cdot 10^5$  cycles pour se stabiliser aux alentours de la valeur de 0,256, dans le cas de l'essai à haute température (figure VI-6). Dans l'essai à basse température, l'hystérésis mécanique évolue de manière opposée, avec une diminution au cours du temps de 0,1 à 0,03 traduisant **une augmentation de la part élastique vis-à-vis de celle due aux frottements** (figure VI-6).

L'émission acoustique, enregistrée en cours des deux essais, ne montre pas d'évolution particulière hormis une forte hausse du nombre de coups cumulés lors de la mise sous charge de 156 MPa. Par la suite, peu d'événements sont détectés. Cela confirme l'absence de création supplémentaire de fissures au cours de l'essai.

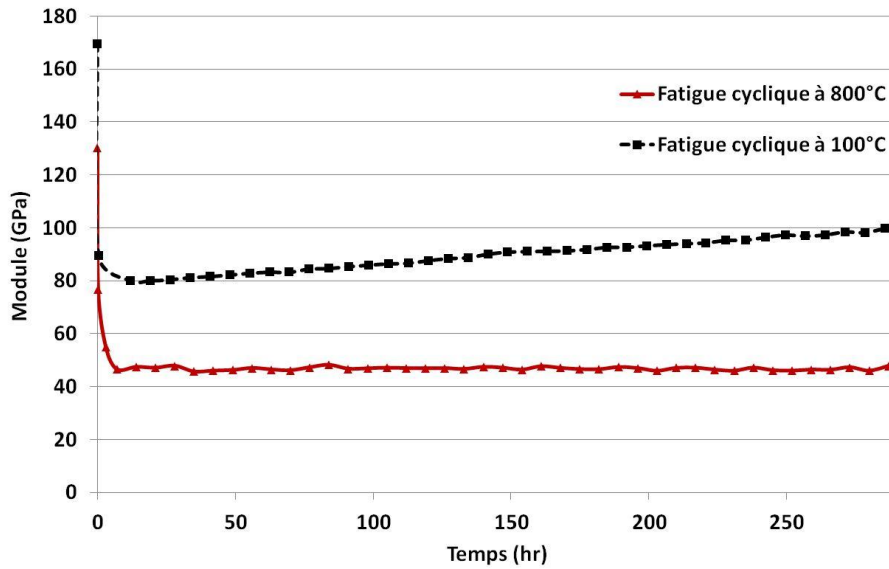


Figure VI-2 : Evolution des modules des cycles de caractérisations de décharge/recharge lors des essais de fatigue cyclique isotherme à 800°C et 100°C, air sec reconstitué, Cerasep®A40C

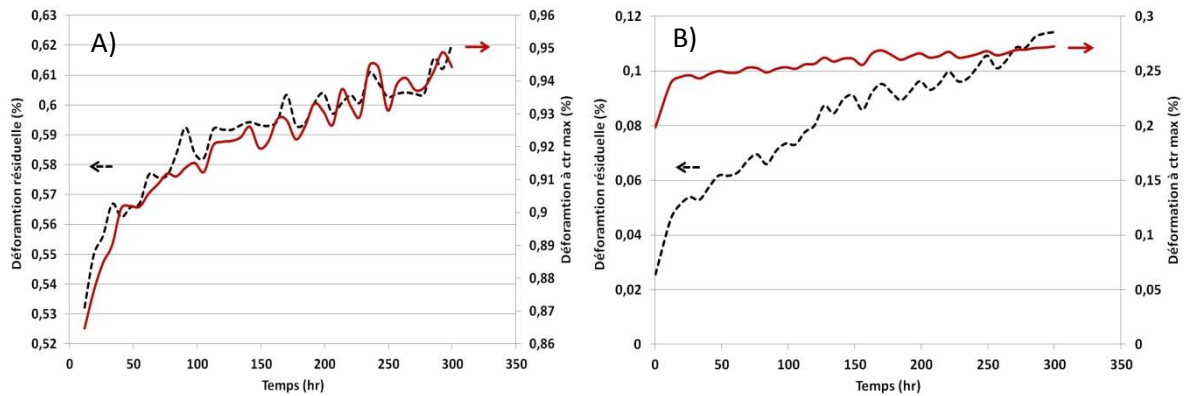


Figure VI-3 : Déformation résiduelle et à contrainte maximale au cours des cycles décharge/recharge de caractérisation, (Fatigue cyclique  $\sigma^{\max} = 156$  MPa, (A) isotherme 800°C et (B) isotherme 100°C, air sec reconstitué, Cerasep®A40C)

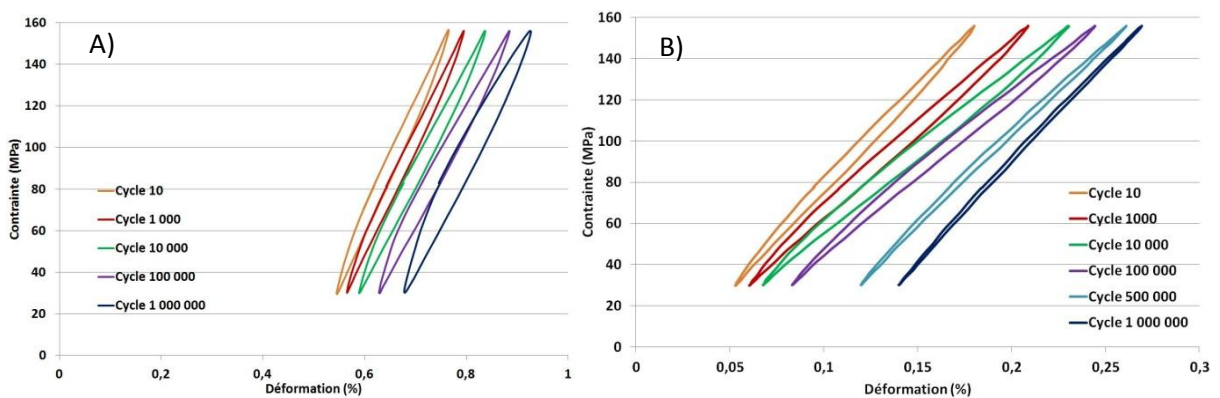


Figure VI-4 : Evolution des boucles de fatigue, (Fatigue cyclique  $\sigma^{\max} = 156$  MPa, (A) isotherme 800°C et (B) isotherme 100°C, air sec reconstitué, Cerasep®A40C)

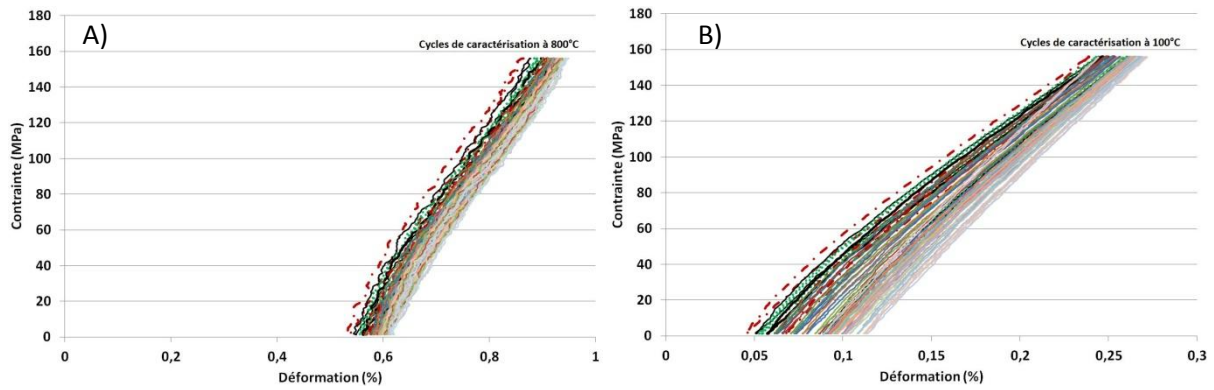


Figure VI-5 : Boucles contrainte/déformation obtenues lors des cycles de caractérisations de déchargement/rechargement réalisés lors de (A) la fatigue cyclique isotherme à 800°C, (B) la fatigue cyclique isotherme à 100°C, air sec reconstitué Cerasep®A40C

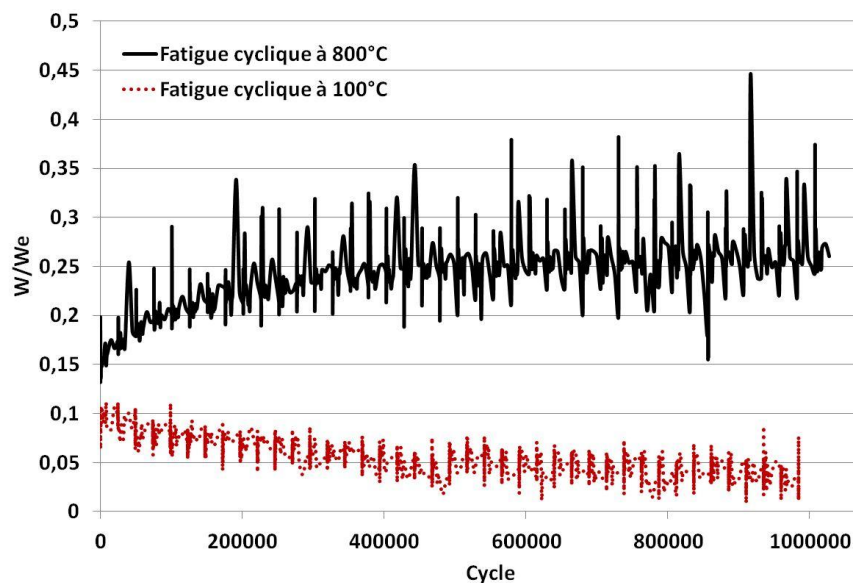


Figure VI-6 : Evolution de l'hystérésis mécanique au cours des cycles de fatigue, (Fatigue cyclique  $\sigma^{\max} = 156$  MPa, air sec reconstitué, Cerasep®A40C)

## II.B) Observations microscopique

L'analyse effectuée au microscope électronique à balayage de coupes longitudinales et transversales a permis de mettre en évidence un pas de fissuration au sein du seal-coat d'environ  $410 \pm 170 \mu\text{m}$  en moyenne sur les deux essais (tableau VI-2). Ce pas de fissuration est du même ordre de grandeur que l'ensemble des essais réalisés à la même contrainte (156 MPa) et n'ayant pas conduit à une rupture.

A la suite de l'essai isotherme à 800°C, la consommation préférentielle des phases borées en bord de fissures est nettement visible (figure VI-7-B), alors que dans le cas où la température est maintenue à 100°C, les consommations des phases contenant du bore sont nettement moins importantes (figure VI-7-A) (ce qui est logique dans la mesure où le matériau n'est resté que 3h à 800°C par rapport aux 300h de l'essai précédent). Cependant, la réalisation d'une cartographie EDS (figure VI-9), permet de visualiser la présence de silice au sein de la couche de  $\text{B}_4\text{C}$  du seal-coat : 3h à 800°C sont donc suffisantes pour cumuler une dissolution de  $\text{SiO}_2$ , par  $\text{B}_2\text{O}_3$ , « protectrice » des couches (ou fibres) à base de SiC.

Lorsque la fissure en bord de composite atteint directement un fil transverse, il est possible de remarquer une oxydation des fibres au contact de la fissure (fibres cerclées « de noir ») (figure VI-8). Ceci a été relevé uniquement dans l'essai à la plus haute température.

Fatigue cyclique isotherme 800°C		
Pas de fissuration		Ecart type
Seal coat (μm)	431	± 182
interfil (μm)	282	± 51
intrafilT (μm)	428	± 198
intrafil L (μm)	76	± 56

Fatigue cyclique isotherme 100°C		
Pas de fissuration		Ecart type
Seal coat (μm)	386	± 168
interfil (μm)	169	± 70
intrafilT (μm)	654	± 288
intrafil L (μm)	130	± 54

Tableau 1 : Pas de fissuration, Fatigue cyclique  $\sigma^{\max} = 156$  MPa isotherme, air sec reconstitué

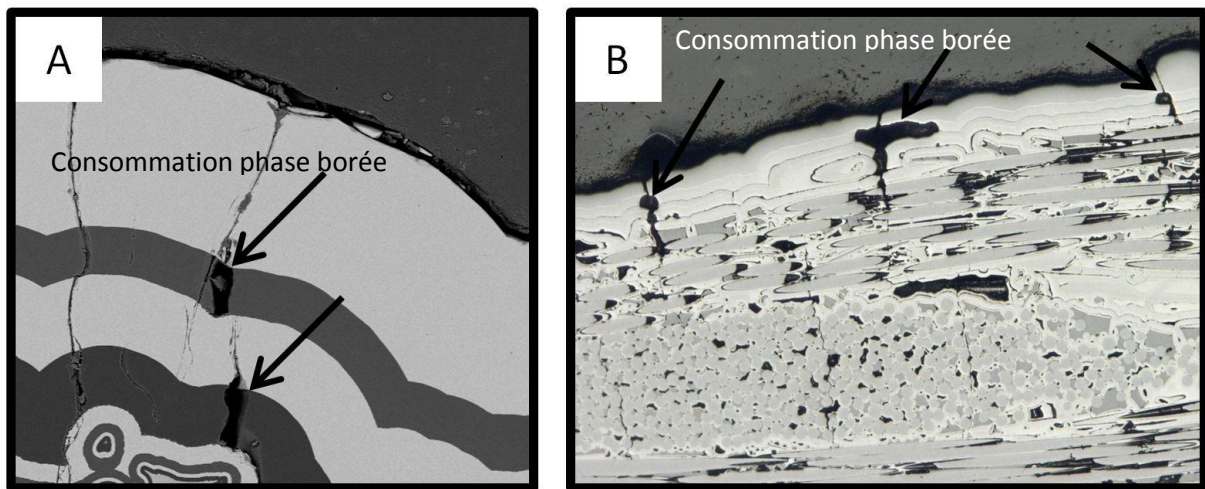


Figure VI-7 : Consommation des phases borées, (Fatigue cyclique  $\sigma^{\max} = 156$  MPa, (A) isotherme 100°C et (B) isotherme 800°C, air sec reconstitué, Cerasep®A40C), clichés réalisés par microscopie électronique à balayage

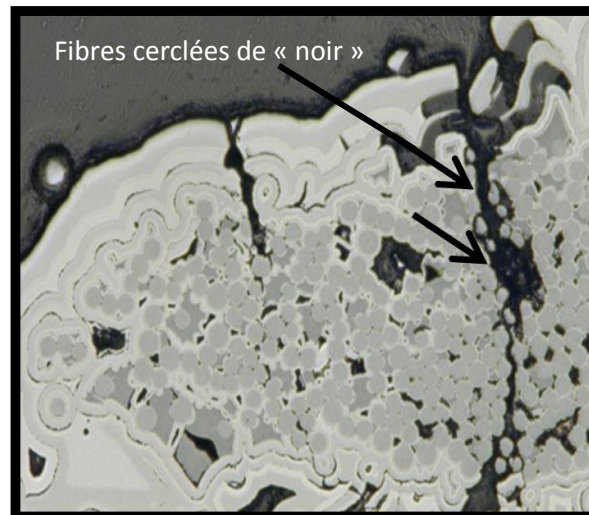


Figure VI-8 : Consommation des phases borées et oxydation des fibres en contact de la fissure, (Fatigue cyclique  $\sigma^{\max} = 156$  MPa isotherme 800°C, air sec reconstitué, Cerasep®A40C), cliché réalisé par microscopie électronique à balayage



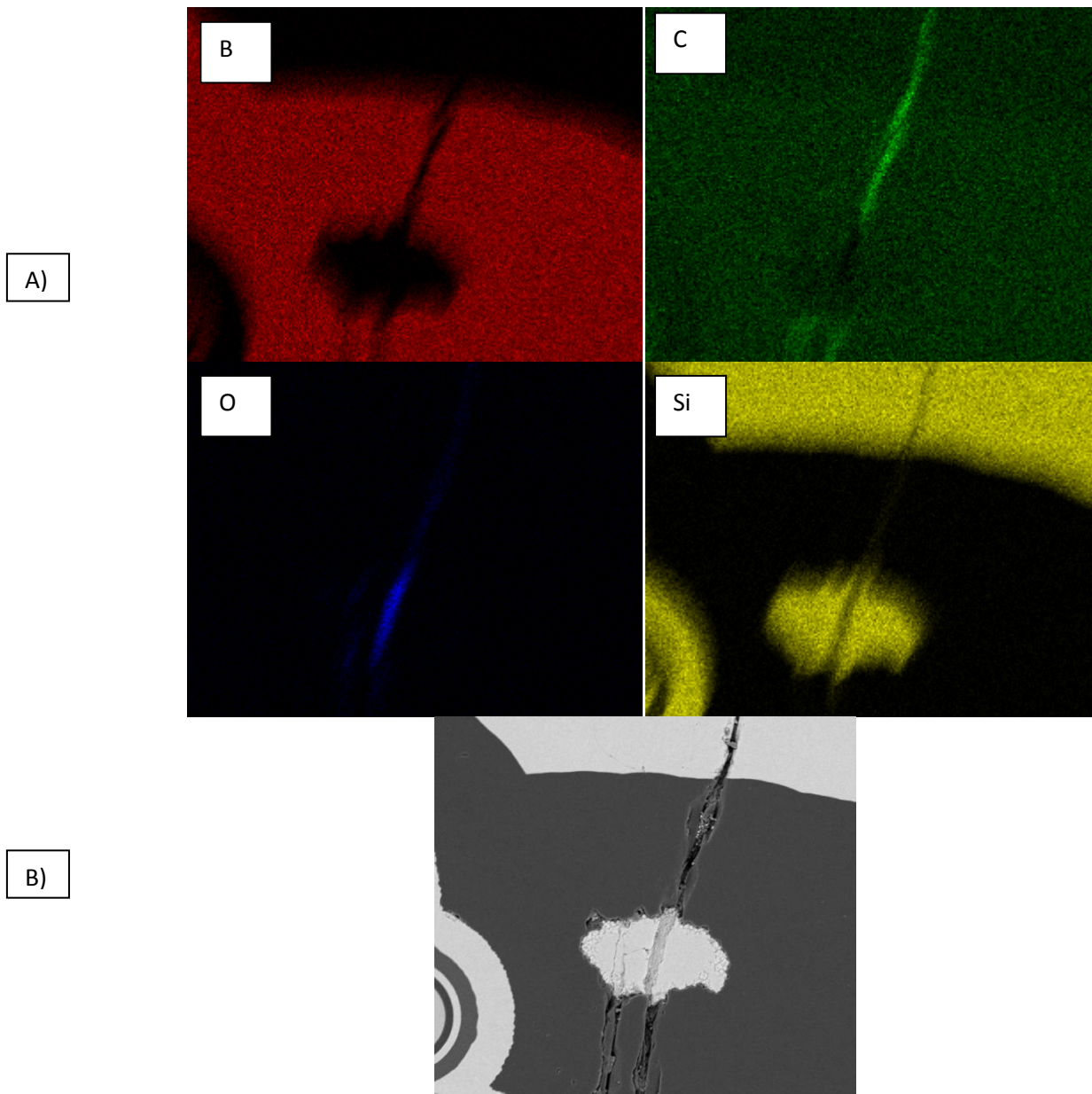


Figure VI-9 : (A) Cartographie des éléments B, C, O, Si par EDS sur une section polie par polissage ionique (B) zone où la cartographie a été effectuée, (Fatigue cyclique  $\sigma^{\max} = 156$  MPa isotherme 800°C, air sec reconstitué, Cerasep®A40C), clichés réalisés par microscopie électronique à balayage

## II.C) Conclusion

Après 3h d'oxydation en fatigue statique à 800°C sous air sec, les essais menés à bien en fatigue cyclique dans des conditions isothermes à 100°C et à 800°C ne provoquent pas de rupture prématurée du matériau. Plus précisément, l'alternance d'ouverture et de fermeture des fissures en présence d'un oxyde liquide, peu visqueux et avec une bonne mouillabilité, ne semble pas critique pour le matériau. De même, la fatigue cyclique en présence d'un oxyde solide, éventuellement abrasif, n'use pas les fibres au point d'entraîner une rupture prématurée. L'endommagement éventuel par usure des fibres par l'oxyde solide se stabilise au cours du temps, les cycles de caractérisation se superposant. Il est possible qu'un effet d'émoussement des grains d'oxyde se mette en place, diminuant ainsi la rugosité des morceaux d'oxydes solides et donc leur caractère abrasif.

### III. Fatigue cyclique et statique anisotherme

La fatigue cyclique réalisée lorsque l'oxyde est figé dans un des deux états, solide ou liquide, n'entraîne pas de rupture prématurée du matériau (300h d'expérimentation sans rupture). Cependant, au cours d'un cycle avion la température va évoluer autour de la température de solidification de l'oxyde. Un couplage entre fatigue cyclique et alternance d'un oxyde liquide et d'un oxyde solide peut donc prendre place.

#### III.A) Résultats

##### Fatigue cyclique avec $\sigma^{\max} = 156 \text{ MPa}$

Les deux essais de fatigue cyclique (avec  $\sigma^{\max} = 156 \text{ MPa}$  et  $R = 0,2$ ) cumulés à une rampe thermique allant de  $100^\circ\text{C}$  à  $800^\circ\text{C}$  (à  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ) ont rompu lors de la troisième rampe thermique aux environs des  $700^\circ\text{C}$ . Ils ont tenu environ 30h pour approximativement 70000 cycles de fatigue (avec seulement 21600 cycles à  $800^\circ\text{C}$ ). Malgré le faible nombre de données enregistrées, il a tout de même été possible d'observer certains phénomènes.

Tout d'abord, un phénomène de rigidification dû à la présence d'oxyde solide dans le matériau lors des retours à basse température est observé. En effet, lors du 1<sup>er</sup> cycle de décharge/recharge de caractérisation à  $800^\circ\text{C}$ , le module du matériau est de  $E^{800^\circ\text{C}} \approx 33 \pm 1 \text{ GPa}$ , alors qu'il est d'environ  $E^{100^\circ\text{C}} \approx 186 \pm 5 \text{ GPa}$  lorsque la même caractérisation est effectuée quand le matériau est déchargé puis refroidi (figure VI-10). Le décalage des cycles à haute température met en évidence la diminution de raideur et l'augmentation de la déformation résiduelle, caractéristiques d'un affaiblissement du transfert de charge F/M. Cet affaiblissement est sans aucun doute lié à une usure par oxydation de l'interphase en pyrocarbone lors des transitions anisothermes. En effet, cette diminution de raideur n'est pas aussi marquée lorsque la fatigue est réalisée dans des conditions isothermes (figure VI-5). Lors de la caractérisation à basse température, le comportement est similaire (rigidification de la boucle de caractérisation et hausse du module) à celui observé dans les chapitres IV et V (figure VI-11).

L'évolution de l'hystérésis mécanique, évaluée lors des boucles de fatigue, passe par un maximum lors de l'augmentation de la température (aux environs de  $430^\circ\text{C}$ ), avant de diminuer jusqu'à la température finale de  $800^\circ\text{C}$  (figure VI-12). La valeur finale, à cette température, reste constante pour les trois séquences de fatigue réalisées. Cette évolution est similaire à ce qu'a montré O. Penas, lors de la réalisation de fatigue thermique sur un matériau ayant subi de la fatigue cyclique à  $600^\circ\text{C}$  sous air [Penas-2002]. Il semble donc que l'évolution de l'hystérésis mécanique soit plus dépendante de la thermique que de la fatigue mécanique. La température, à laquelle le pic de l'hystérésis mécanique est atteint, est à rapprocher de celle de début de fusion de l'oxyde (aux alentours des  $450^\circ\text{C}$ ). A cette température, l'oxyde est très visqueux et peut favoriser une augmentation du frottement interne. Par la suite, avec l'augmentation de la température, l'oxyde se fluidifie et n'engendre pas de frottement supplémentaire.

La caractérisation mécanique réalisée à  $100^\circ\text{C}$  met en évidence une hausse du nombre de coups cumulés de l'activité acoustique. Cette forte hausse du nombre de coups cumulés, qui avait déjà été observée lors des essais précédents lorsque le matériau est refroidi alors que les fissures sont déjà refermées (chapitre IV), est associée à l'arrachement et au déchirement de la fine couche d'oxyde

solide présente dans la fissure (figure VI-13). Quel que soit l'essai, et la séquence de fatigue réalisée, le nombre de coups enregistré lors de la caractérisation à 100°C reste très similaire avec environ  $(81 \pm 15) \cdot 10^3$  coups/caractérisation à 100°C. Lors de la rupture du matériau, il est normalement enregistré une hausse de l'activité acoustique ; cependant, pour les deux essais ayant rompu, cela n'a pas été observé, c'est-à-dire qu'aucune activité acoustique ne laisse prévoir la rupture.

*La rupture prématurée du matériau permet de constater que le couplage entre la fatigue cyclique et une rampe thermique vient fortement diminuer la durée de vie du matériau. L'interposition de la rampe thermique a très probablement pour conséquence d'accélérer l'endommagement de la liaison interfaciale vis-à-vis de celui, peu évolutif, dans le cas isotherme. Deux hypothèses peuvent être émises pour expliquer cela :*

- (i) **Hypothèse 1** : le cyclage mécanique à basse température (c'est-à-dire entre 100 et 400°C, quand l'oxyde est encore solide) use la surface des fibres au contact d'oxyde par abrasion.
- (ii) **Hypothèse 2** : le cyclage mécanique, dans la zone de température entre 400°C et 550°C environ, peut être néfaste à l'auto-cicatrisation et donc accélérer l'oxydation du matériau. Enfin, il n'est pas impossible que l'ouverture/fermeture des fissures favorise un phénomène de cavitation entraînant des transferts de matière entre la surface du composite et le cœur. Il est aussi possible d'avoir la rupture du film d'oxyde trop visqueux, augmentant ainsi la quantité d'oxygène présente.

L'hypothèse 1 ne permet pas, à elle seule, d'expliquer la rupture si prématurée du matériau. En effet, l'essai de fatigue cyclique isotherme à 100°C en présence d'oxyde solide au sein des fissures a tenu pendant 300h sans rompre. Dans le cas de la fatigue cyclique isotherme, au bout d'un certain temps, les grains d'oxyde solide, susceptibles d'user les fibres par abrasion, peuvent s'émousser et devenir moins tranchants. A l'inverse dans le cas de la fatigue anisotherme, chaque séquence remet l'oxyde en phase liquide si bien que son émoussement à l'état solide ne peut avoir lieu au cours du temps.

De même, l'essai « isotherme 800°C » montre que l'oxyde liquide n'attaque pas les fibres et qu'une éventuelle augmentation de la quantité d'oxygène à cœur du matériau n'entraîne pas la ruine de ce dernier.

*C'est donc bien le couplage de la rampe thermique prenant place lorsque la fatigue cyclique est réalisée qui vient accélérer l'endommagement et conduit à la ruine du matériau et ce de façon prématurée.*

Ainsi, les deux essais suivants permettent de mieux affiner les hypothèses quant aux phénomènes responsables de la rupture prématurée du matériau. Pour le premier essai, l'adoption du même protocole expérimental mais à un endommagement plus faible, c'est-à-dire ne permettant pas le développement d'un réseau de fissure dans l'ensemble du matériau, met en avant l'influence de la localisation de l'oxyde. Le second essai a eu pour objectif de s'affranchir de l'usure mécanique du matériau par le contact répété entre l'oxyde solide « non émoussé » et la fibre. Pour cela, la fatigue cyclique débute à partir de la température de 550°C, c'est-à-dire une fois que l'oxyde est dans un état devenu visqueux.

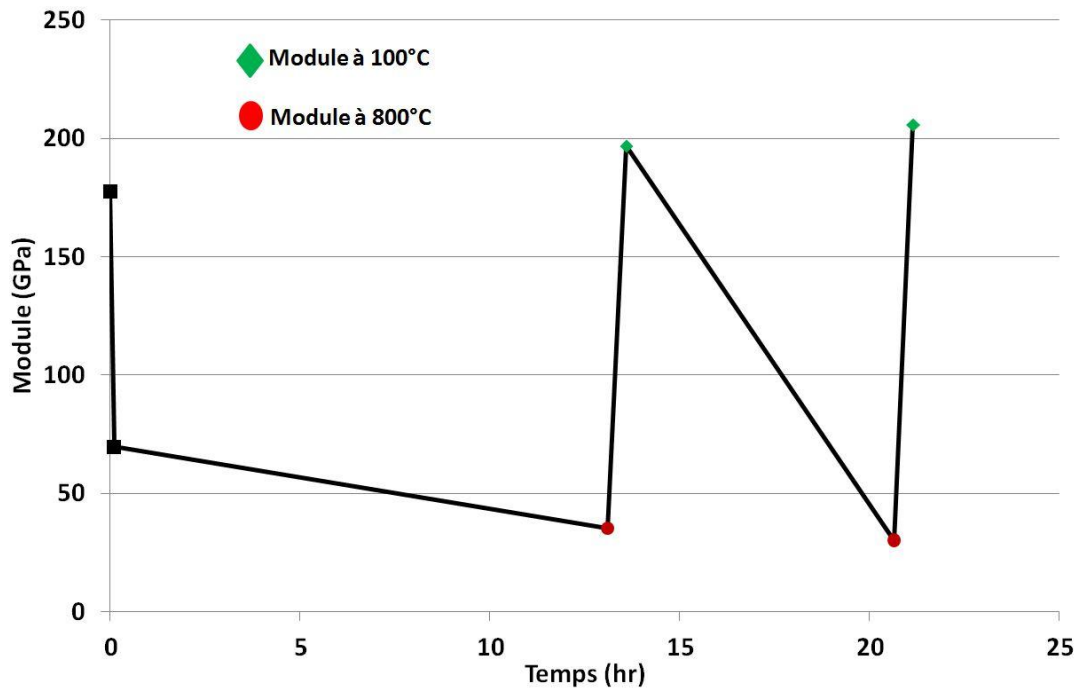


Figure VI-10 : Ensemble des modules enregistrés lors des cycles de caractérisation mécanique, (Fatigue cyclique  $\sigma^{\max} = 156$  MPa anisotherme, air sec reconstitué, Cerasep® A40C)

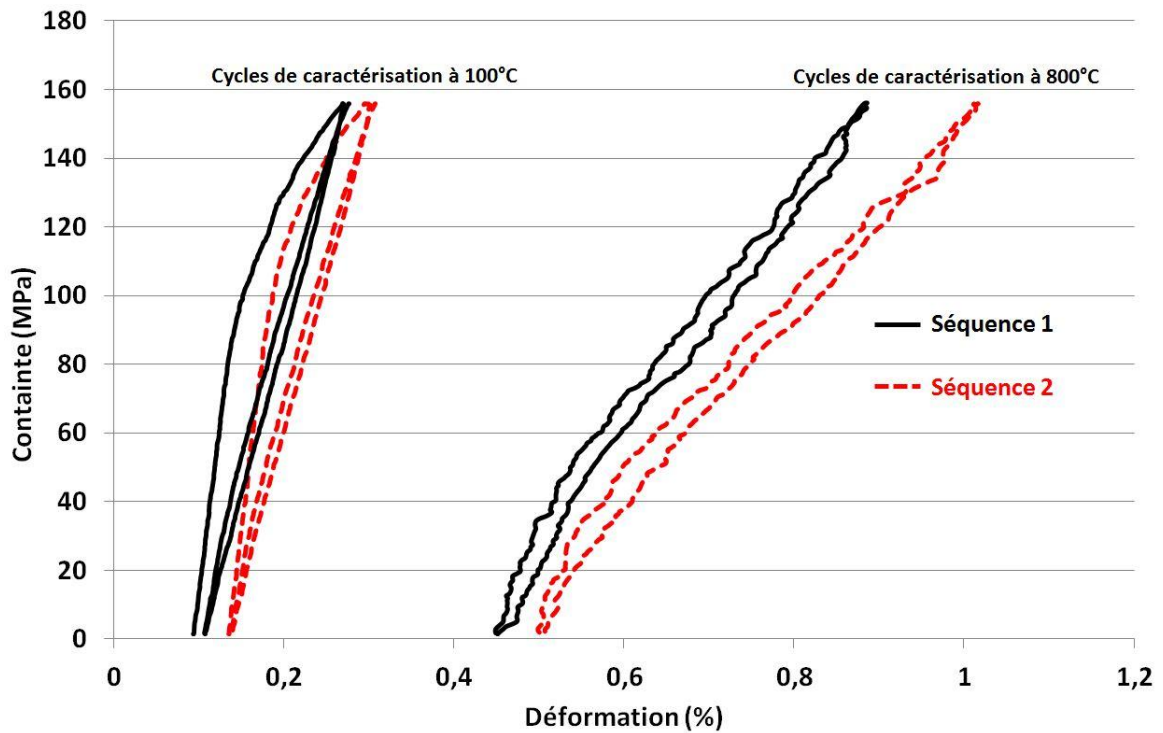


Figure VI-11 : Boucles contrainte/déformation obtenues à la suite des caractérisations mécaniques à 800°C et 100°C au cours des deux premières séquences, (Fatigue cyclique  $\sigma^{\max} = 156$  MPa anisotherme, air sec reconstitué, Cerasep® A40C)

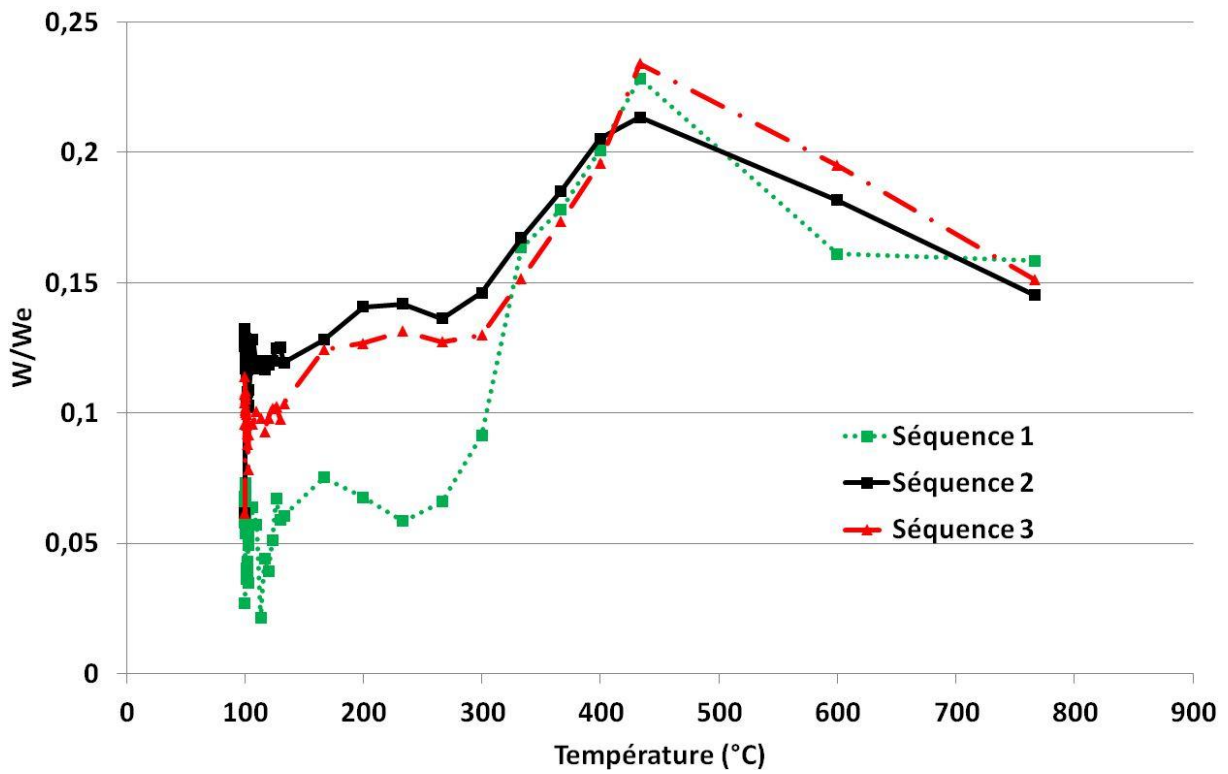


Figure VI-12 : Evolution de l'hystérésis mécanique en fonction de la température lors des trois séquences de fatigue, (Fatigue cyclique  $\sigma^{\max} = 156$  MPa anisotherme, air sec reconstitué, Cerasep®A40C)

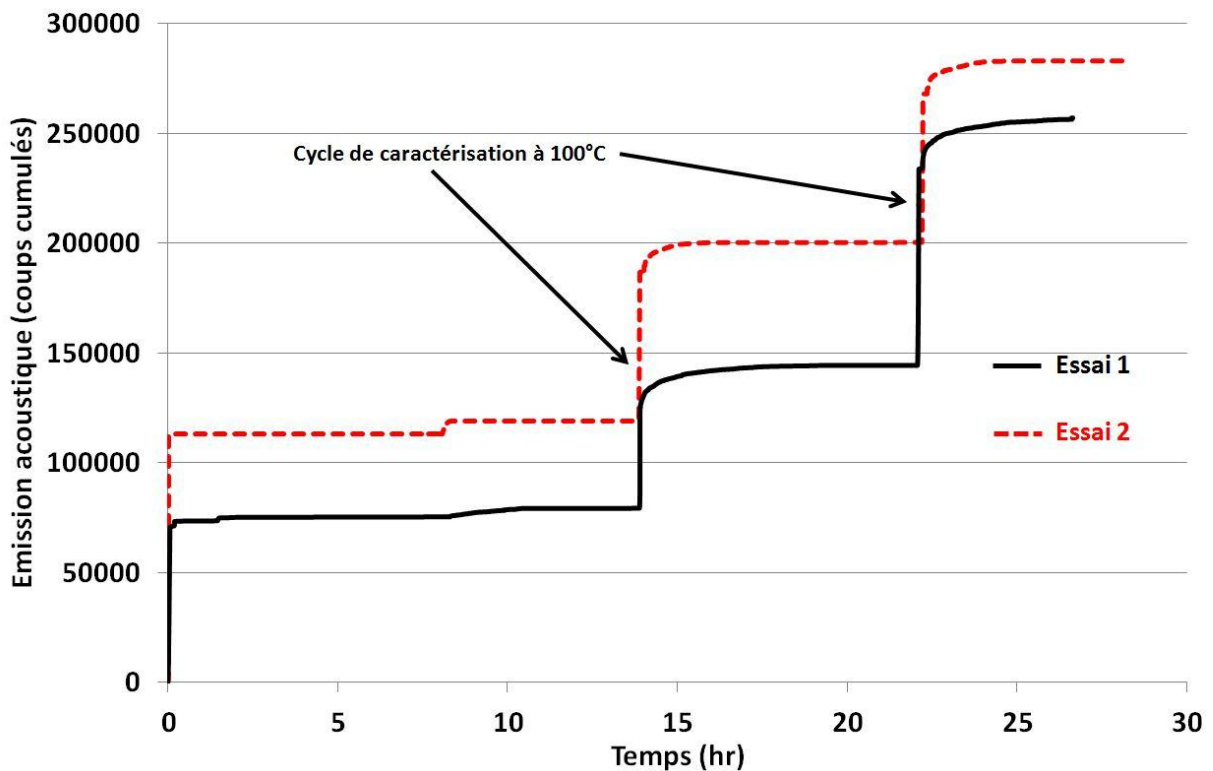


Figure VI-13 : Activité acoustique, forte hausse des coups cumulés durant les caractérisations à 100°C, (Fatigue cyclique  $\sigma^{\max} = 156$  MPa anisotherme, air sec reconstitué, Cerasep®A40C)

### Fatigue cyclique avec $\sigma^{\max} = 72 \text{ MPa}$

La réalisation de l'essai à une contrainte moins élevée (72 MPa), c'est-à-dire avec un réseau de fissures contenu dans la matrice externe du matériau, n'a pas entraîné de rupture prématurée du composite (300h d'expérimentation sans rupture).

La mesure des modules obtenus à 800°C et à 100°C (à la suite d'un refroidissement alors que le matériau n'est plus sous contrainte) à partir des deux cycles de décharge/recharge interposés à la fin d'une séquence met en évidence (i) une diminution des modules à 800°C qui tend à se stabiliser vers une valeur d'environ  $E^{800^\circ\text{C}} \approx 132 \pm 6 \text{ GPa}$ , (ii) une rigidification du matériau lors des retours à basse température. Les modules obtenus à 100°C augmentent jusqu'à une valeur d'environ  $E^{100^\circ\text{C}} \approx 162 \pm 3 \text{ GPa}$  (figure VI-14). Cette hausse reste toutefois moins importante que celle obtenue à la suite d'un endommagement généralisé à l'ensemble du matériau, comme cela a été constaté lors des chapitres précédents. De plus, l'endommagement étant moins important, les cycles sont moins ouverts lors de la caractérisation à 100°C (figure VI-15). Enfin, au cours du temps aucune modification des boucles de caractérisation n'a été observée (figure VI-15).

Les valeurs des déformations (résiduelles et à contrainte maximale) que cela soit à 800°C ou à 100°C, n'évoluent globalement pas au cours de l'ensemble de l'essai (figure VI-16).

Les évolutions de l'enregistrement de l'activité acoustique suivent les séquences de fatigue qui ont été réalisées. En effet, comme précédemment mais de manière moins marquée, à chaque caractérisation à basse température, une activité acoustique particulièrement intense est enregistrée (figure VI-17) : la hausse du nombre de coups cumulés au cours du temps en début de chaque séquence lors de la caractérisation à basse température est constante (avec environ  $1300 \pm 100$  coups/caractérisation à 100°C), mais beaucoup moins élevée que lors d'un endommagement plus important. Cette hausse moins importante, vis-à-vis des essais précédents, est à relier à une oxydation contenue dans le seal coat lors de cet essai. Si la hausse de coups cumulés est quasi constante au cours de l'essai, ce n'est pas le cas de l'énergie absolue. En effet, il est possible de noter quatre pentes bien distinctes au cours de l'essai. L'activité acoustique est constante au cours du temps, mais devient de plus en plus énergétique.

*Avec une contrainte maximale de 72 MPa, il apparait que l'endommagement initial et le cyclage mécanique durant les rampes thermiques semblent trop faibles pour modifier l'endommagement du matériau au cours de l'essai. La fissuration restant localisée dans le seal-coat, pas ou peu d'oxyde solide est en contact des fibres. Ce faible état d'endommagement et la localisation des dégradations mécaniques et chimiques ne semblent pas critique vis-à-vis du matériau.*

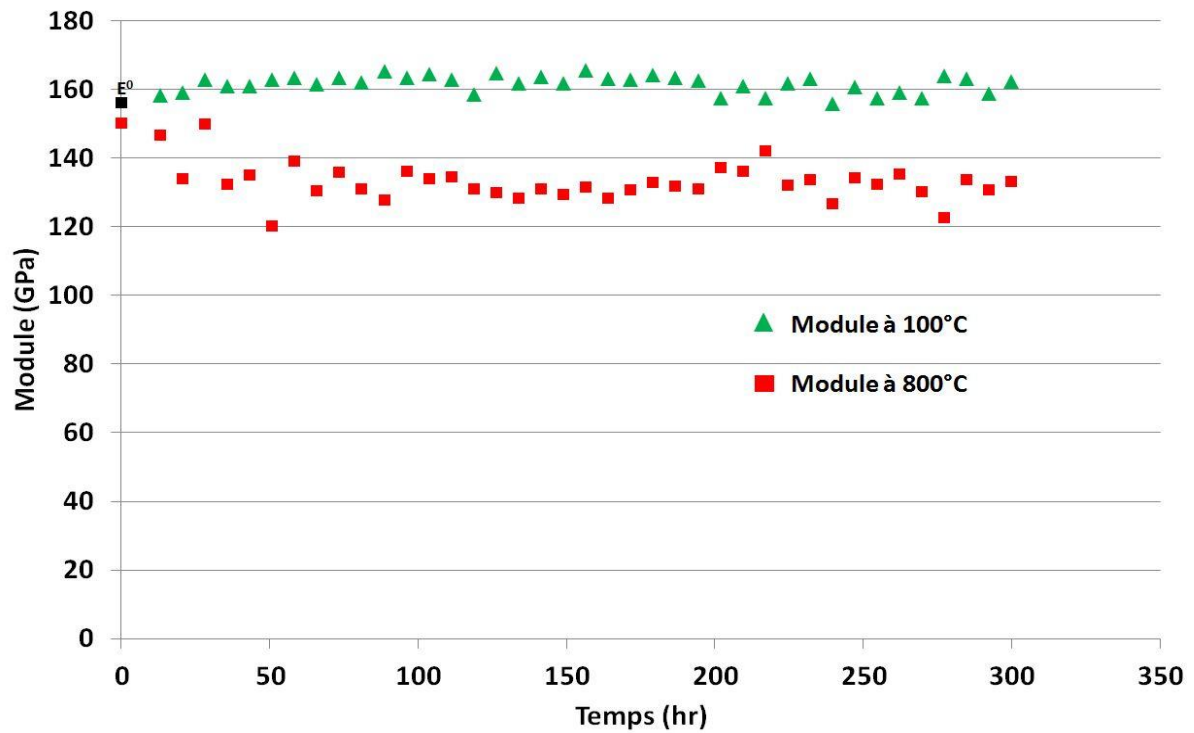


Figure VI-14 : Ensemble des modules enregistrés lors des cycles de caractérisation mécanique, (Fatigue cyclique  $\sigma^{\max} = 72$  MPa anisotherme, air sec reconstitué, Cerasep®A40C)

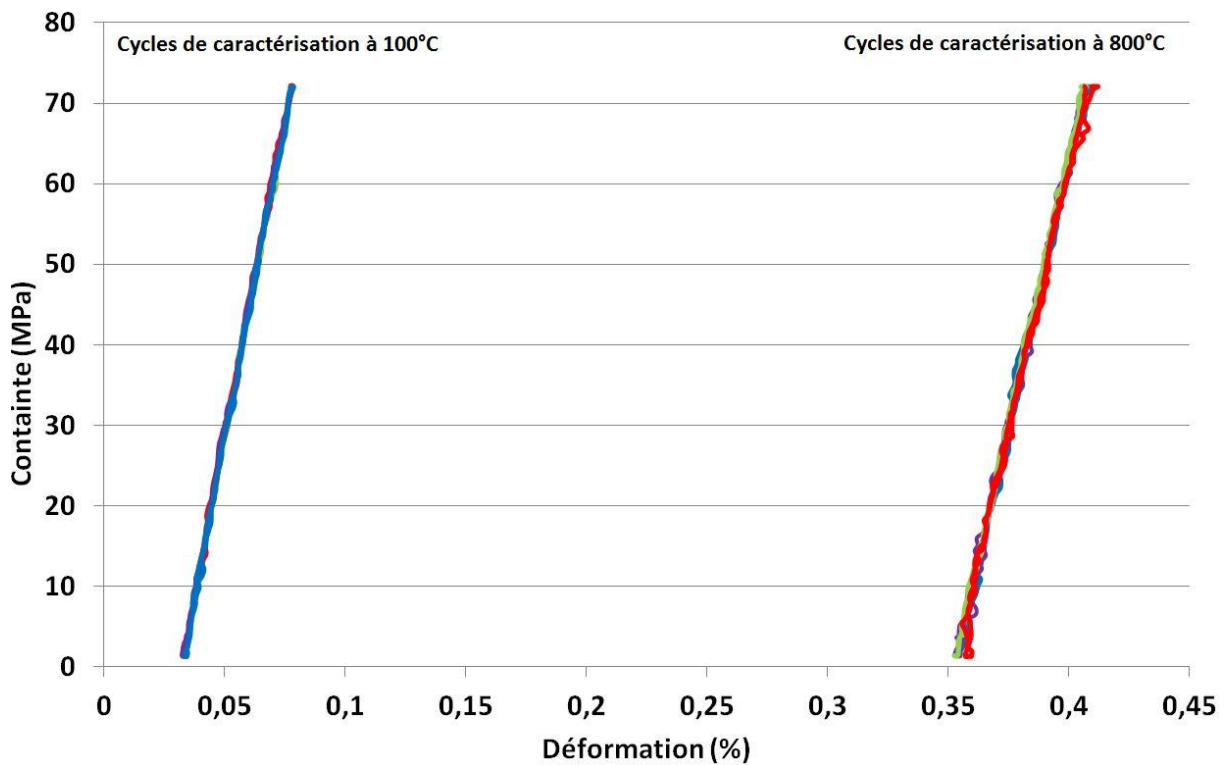


Figure VI-15 : Boucles contrainte/déformation obtenues à la suite des caractérisations mécaniques à 800°C et 100°C au cours des trois premières séquences, (Fatigue cyclique  $\sigma^{\max} = 72$  MPa anisotherme, air sec reconstitué, Cerasep®A40C)

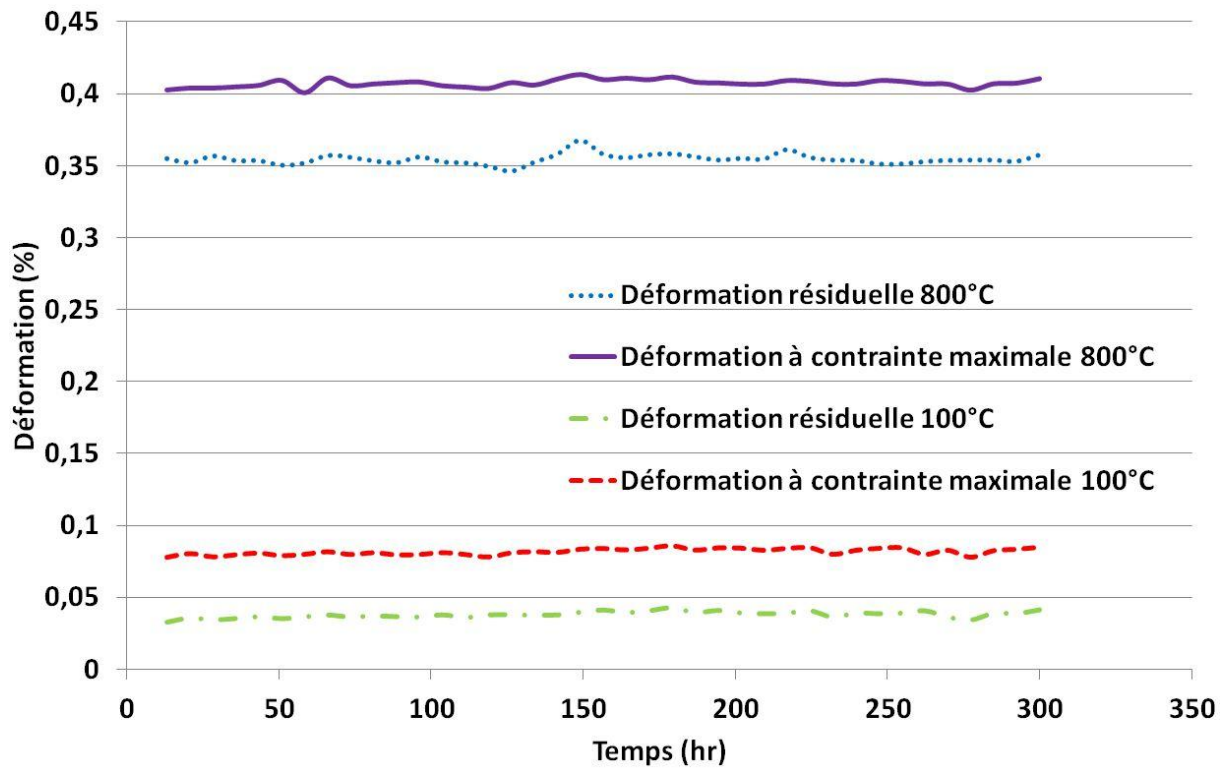


Figure VI-16 : Evolution des déformations résiduelles et à contrainte maximale au cours du temps lors des différents cycles de caractérisation mécanique à 800°C et 100°C, (Fatigue cyclique  $\sigma^{\max} = 72$  MPa anisotherme, air sec reconstitué, Cerasep®A40C)

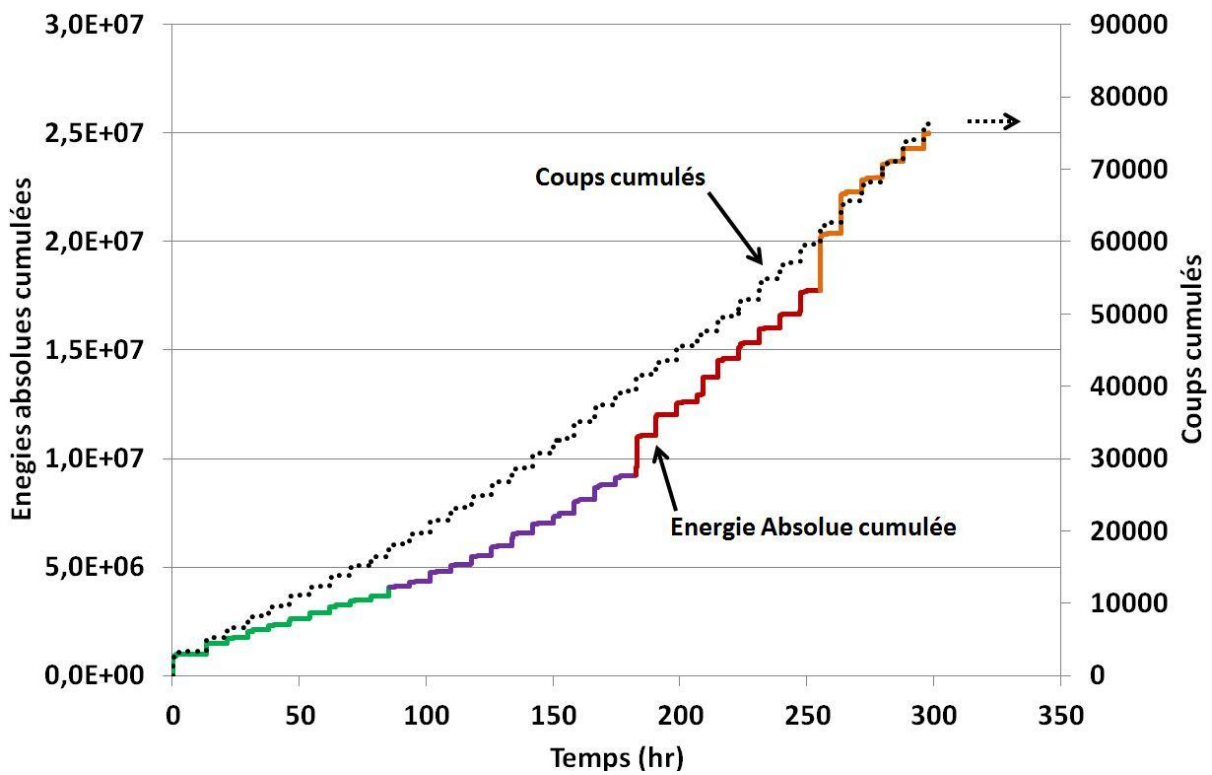


Figure VI-17 : Evolution de l'activité acoustique (énergie absolue cumulée et coups cumulés) au cours du temps, (Fatigue cyclique  $\sigma^{\max} = 72$  MPa anisotherme, air sec reconstitué, Cerasep®A40C)



### Fatigue cyclique ( $\sigma^{\max} = 156 \text{ MPa}$ ) à partir de $550^\circ\text{C}$

Afin de s'affranchir d'une éventuelle usure mécanique des fibres par l'oxyde solide quand la température est située entre  $100^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$  lors du cyclage mécanique, un deuxième essai de fatigue cyclique (avec  $\sigma^{\max} = 156 \text{ MPa}$  et  $R = 0,2$ ) a été réalisé, également en conditions anisothermes mais avec la fatigue cyclique débutant lorsque la température atteint  $550^\circ\text{C}$ , c'est-à-dire une fois que l'oxyde est devenu liquide.

En premier lieu, on note une augmentation « limitée » de la durée de vie du matériau (par rapport aux essais complets), puisque l'essai a rompu au bout de 100h (soit environ 125 000 cycles de fatigue) au lieu d'environ 30h pour les deux essais de fatigue anisotherme à 156 MPa. Il est une fois de plus possible de constater la présence d'une rigidification du matériau lors des différents retours à basse température (figure VI-18). Les valeurs des modules (à  $800^\circ\text{C}$  et à  $100^\circ\text{C}$ ) sont similaires à celles obtenues lors des deux essais précédents à 156 MPa (respectivement  $E^{800^\circ\text{C}} \approx 37 \pm 3 \text{ GPa}$  et  $E^{100^\circ\text{C}} \approx 186 \pm 5 \text{ GPa}$ ). La mesure des différentes déformations au cours du temps permet de mettre en évidence une faible augmentation des déformations résiduelles et à contrainte maximale, que cela soit à  $800^\circ\text{C}$  ou à  $100^\circ\text{C}$  (figure VI-19). Au dessus de  $450^\circ\text{C}$ , l'évolution de l'hystérésis mécanique diminue avec l'augmentation de la température (figure VI-20). Cette évolution est similaire à celle obtenue avec les essais précédents, étant donné que la température de début de fatigue est supérieure à celle pour laquelle l'hystérésis atteint son maximum, (environ  $430^\circ\text{C}$ , figure VI-12). Après une forte diminution de raideur entre les deux premières caractérisations à  $800^\circ\text{C}$  celle-ci se stabilise au cours du temps (figure VI-21). L'affaiblissement des liaisons interfaciales semble donc être moins prononcé que lors des essais avec la présence de cyclage mécanique dès  $100^\circ\text{C}$ . Ceci confirme la part « mécanique » dans l'usure des fibres puisqu'aucun cyclage mécanique n'est réalisé à basse température avec l'oxyde solide.

L'activité acoustique enregistre une forte augmentation du nombre de coups cumulés lors de la caractérisation mécanique à  $100^\circ\text{C}$ . Cette augmentation est constante et égale à environ  $(80 \pm 1,3) \cdot 10^3$  coups à chaque caractérisation (figure VI-22). Cette valeur est très proche de celle mise en avant lors des précédents essais de fatigue avec un fort endommagement. L'augmentation de l'énergie absolue cumulée en fonction de la durée d'expérimentation est linéaire. Une fois de plus, lors de la rupture aucune émission acoustique, n'a été enregistrée.

*La première conclusion que permet cet essai est que la fatigue cyclique en présence d'oxyde solide au sein des fissures (et en contact des fibres) semble certes conduire à une diminution de la durée de vie du matériau mais que, cependant, ce n'est pas le seul phénomène responsable des faibles durée de vie des premiers essais ( $\approx 30\text{h}$ ). En effet, cet essai avec un cyclage débutant à  $550^\circ\text{C}$  a également rompu prématurément, au bout d'un temps plus élevé de 100h. La fatigue cyclique semble ralentir la mise en place d'une cicatrisation efficace et cet effet couplé à une éventuelle augmentation de la quantité d'oxygène au sein de la fissure fait que le matériau se dégrade plus vite que lors d'un essai de fatigue isotherme à basse ou à haute température.*

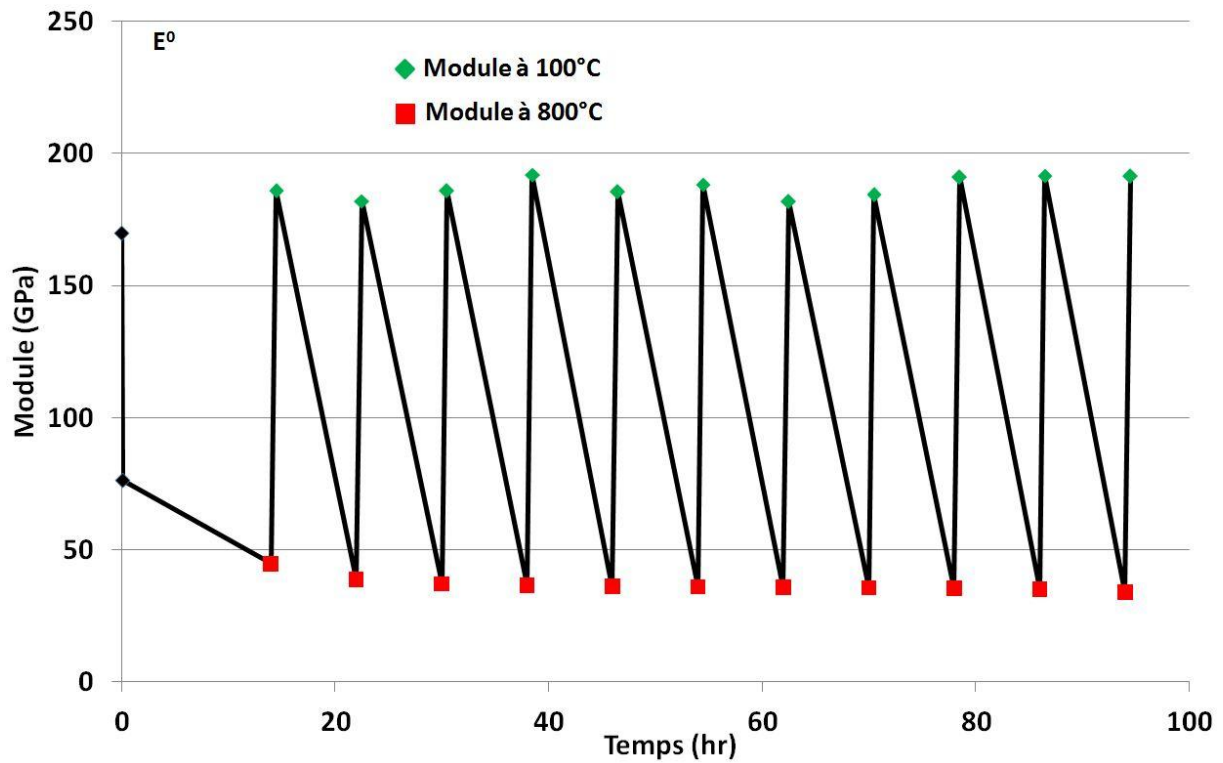


Figure VI-18 : Evolution des modules de caractérisation (à 800°C ou à 100°C) après chaque séquence de fatigue, (Fatigue cyclique  $\sigma^{\max} = 156$  MPa anisotherme cyclage à partir de 550°C, air sec reconstitué, Cerasep®A40C)

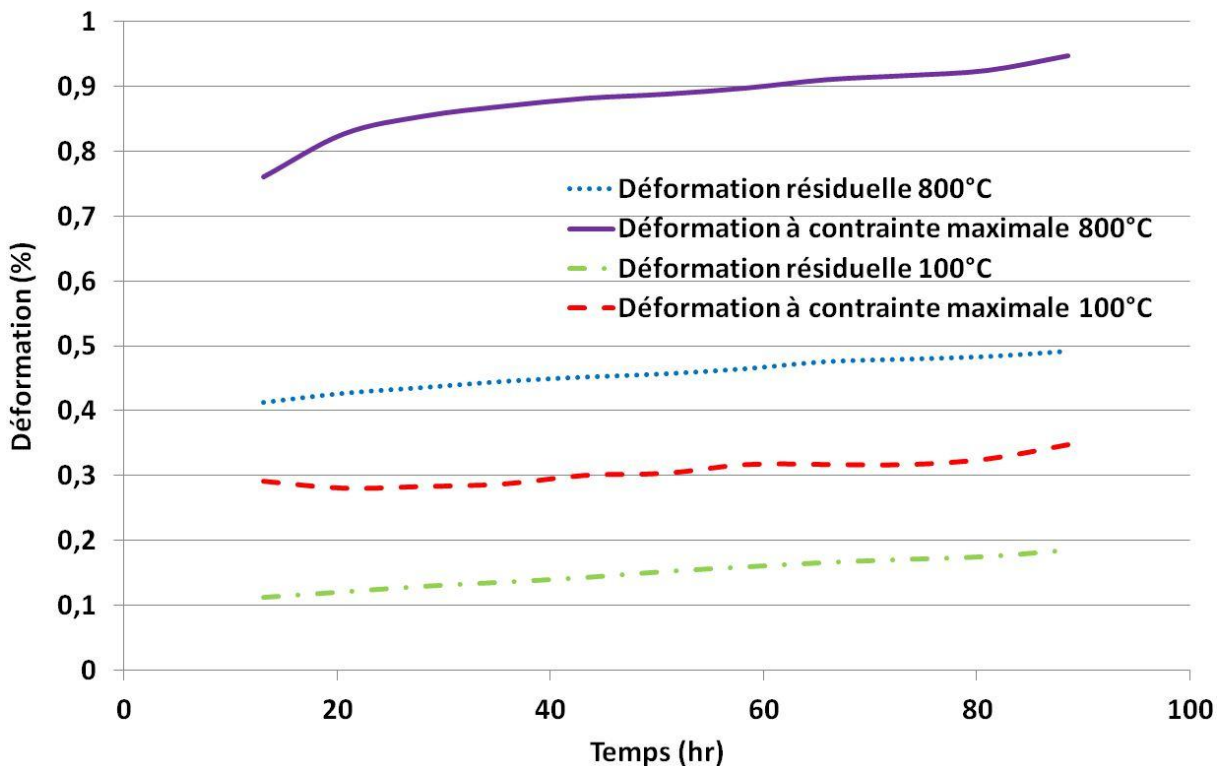


Figure VI-19 : Evolution des déformations résiduelles et à contrainte maximale au cours du temps lors des différents cycles de caractérisation mécanique à 800°C et 100°C, (Fatigue cyclique  $\sigma^{\max} = 156$  MPa anisotherme cyclage à partir de 550°C, air sec reconstitué, Cerasep®A40C)

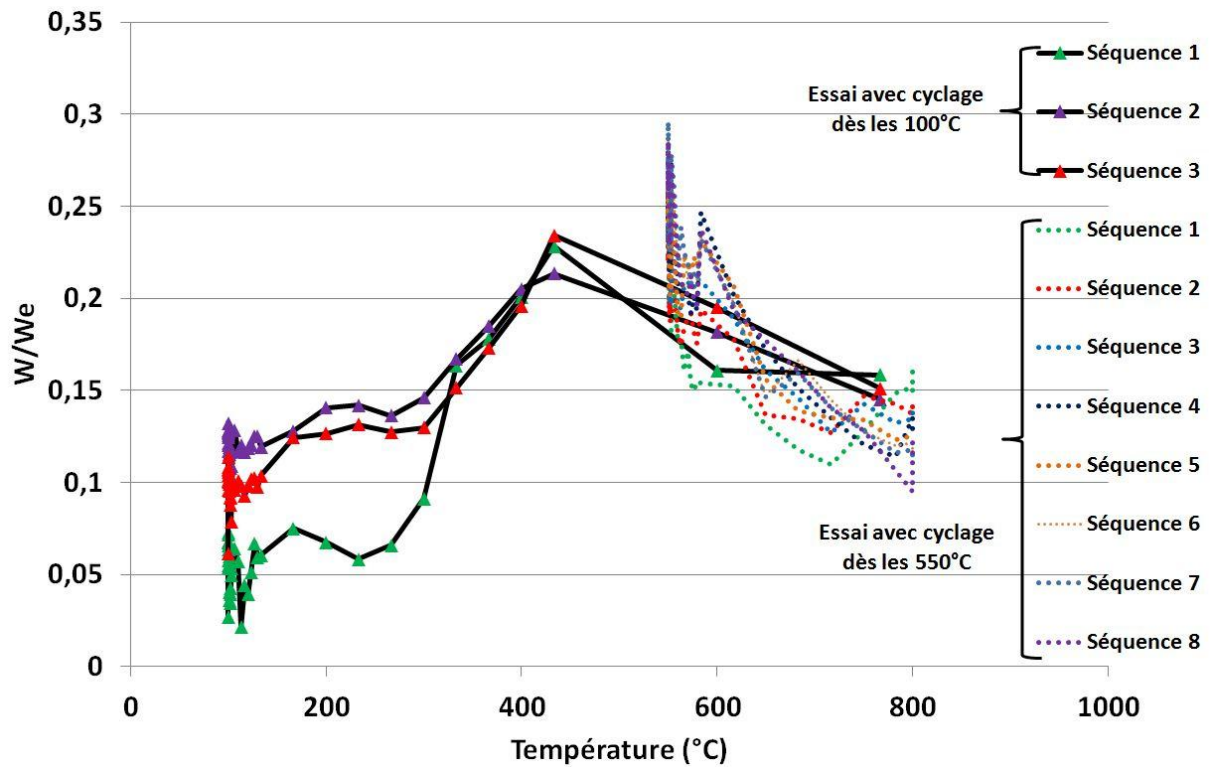


Figure VI-20 : Evolution de l'hystérésis mécanique en fonction de la température, Fatigue cyclique  $\sigma^{\max} = 156$  MPa anisotherme (avec triangle), Fatigue cyclique  $\sigma^{\max} = 156$  MPa anisotherme cyclage à partir de 550°C (sans triangle), air sec reconstitué, Cerasep®A40C

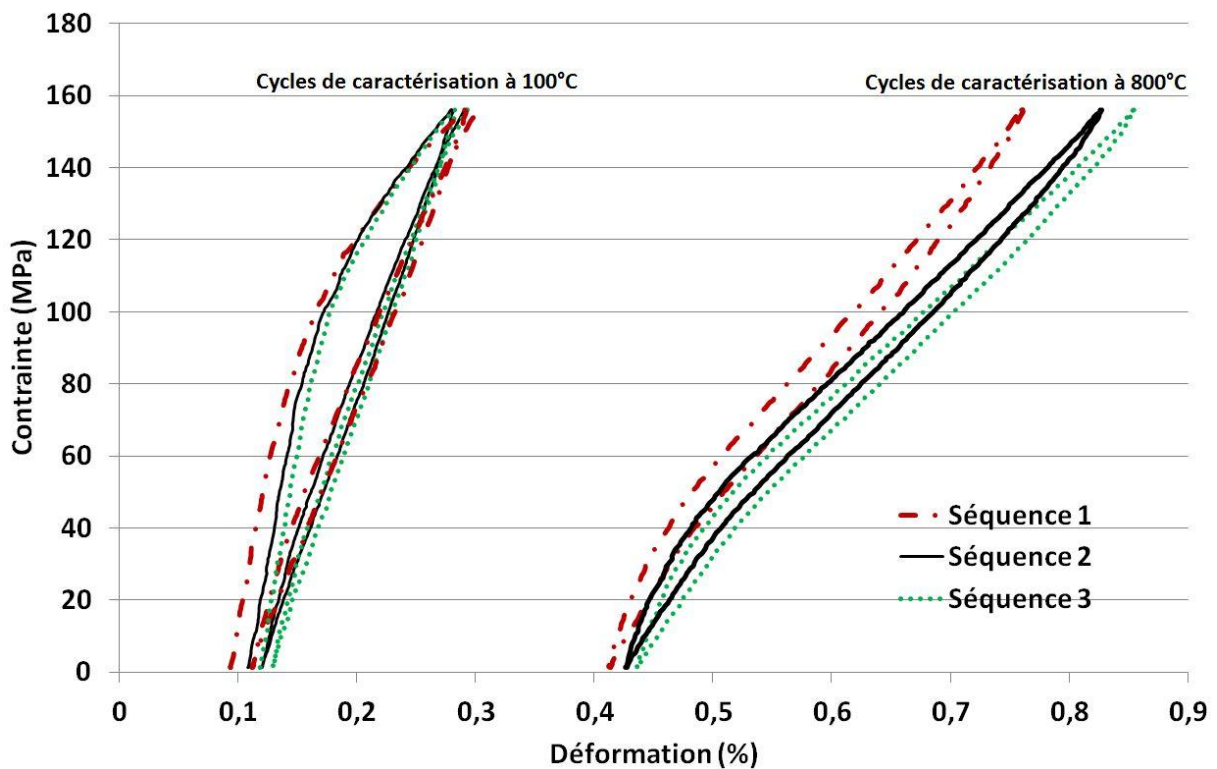


Figure VI-21 : Boucles contrainte/déformation obtenues à la suite des caractérisations mécaniques à 800°C et 100°C au cours des trois premières séquences, Fatigue cyclique  $\sigma^{\max} = 156$  MPa anisotherme cyclage à partir de 550°C, air sec reconstitué, Cerasep®A40C

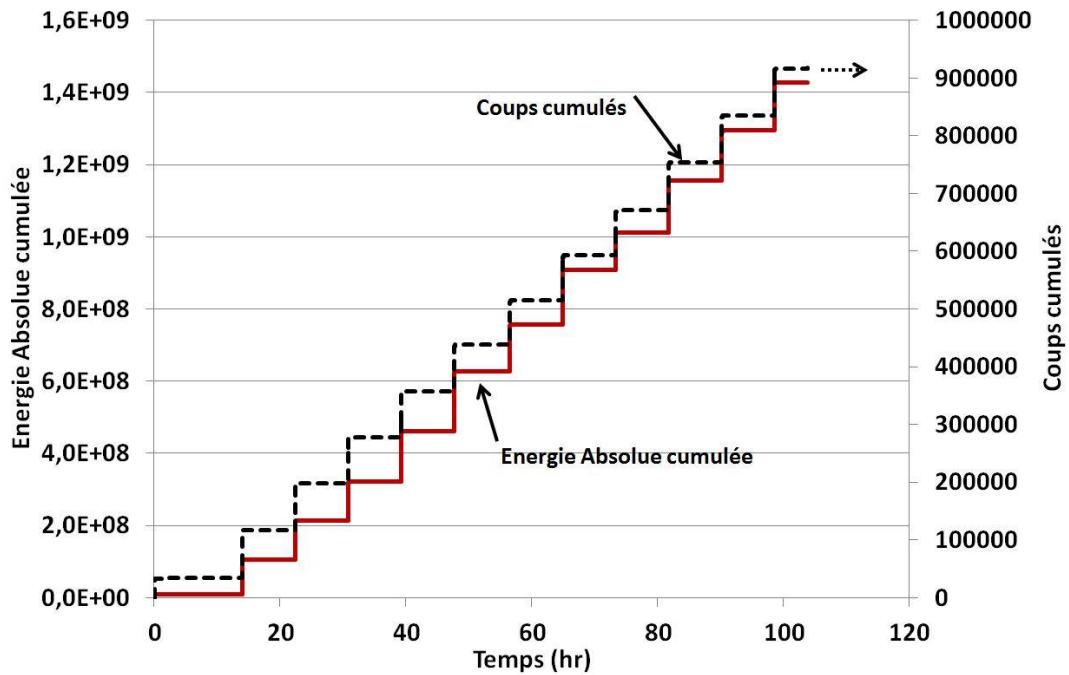


Figure VI-22 : Evolution de l'activité acoustique (énergie absolue cumulée et coups cumulés) au cours du temps, (Fatigue cyclique  $\sigma^{\max} = 156$  MPa anisotherme cyclage à partir de 550°C, sous air sec reconstitué, Cerasep®A40C)

#### Fatigue statique ( $\sigma^{\max} = 156$ MPa) anisotherme

Un essai de fatigue statique (ou plus exactement de maintien sous charge), permettant de s'affranchir de l'ouverture/fermeture des fissures et ainsi des effets de cavitation à haute température et d'usure mécanique à basse température a été également réalisé.

En absence de cyclage mécanique, la rupture du matériau est intervenue avant la limite de 300h, i.e. après 195h d'expérimentation, soit quasiment le double de l'essai avec la fatigue cyclique débutant à 550°C et sept fois plus que les essais avec la fatigue cyclique débutant à 100°C. L'augmentation du module du matériau est visible lors des caractérisations mécaniques à basse température (figure VI-23) : les modules moyens obtenus étant de  $E^{800^{\circ}\text{C}} \approx 32 \pm 3$  GPa et  $E^{100^{\circ}\text{C}} \approx 130 \pm 10$  GPa. L'évolution des déformations (résiduelles et à contrainte maximale à 800°C et à 100°C) est similaire à celle des essais précédents (figure VI-24). Les boucles de caractérisation obtenues à 100°C ou à 800°C évoluent très peu au cours du temps (figure VI-25).

*Le seul phénomène critique et prépondérant au cours de cet essai est l'oxydation du matériau et surtout les passages dans la gamme de température critique vis-à-vis de l'oxydation du carbone (entre 400°C et 600°C). D'autant, qu'à la suite de la caractérisation mécanique réalisée à basse température, l'oxyde solide présent dans la fissure ne forme plus un seul et unique bloc venant la boucher. La cicatrisation est donc perméable à l'oxygène lors des premières températures d'oxydation atteintes, avant que cet oxyde ne devienne suffisamment fluide pour combler de nouveau la fissure.*

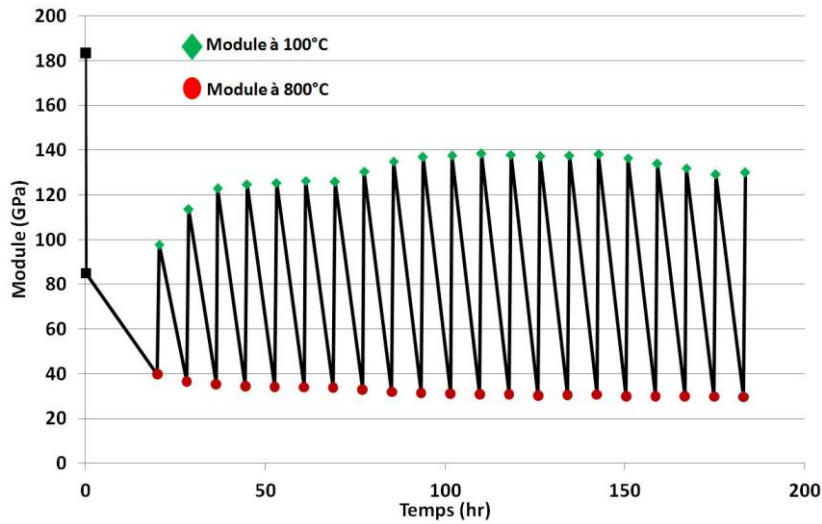


Figure VI- 23 : Evolution des modules de caractérisation (à 800°C ou à 100°C) après chaque séquence de fatigue, (Fatigue statique  $\sigma^{\max} = 156$  MPa anisotherme, air sec reconstitué, Cerasep®A40C)

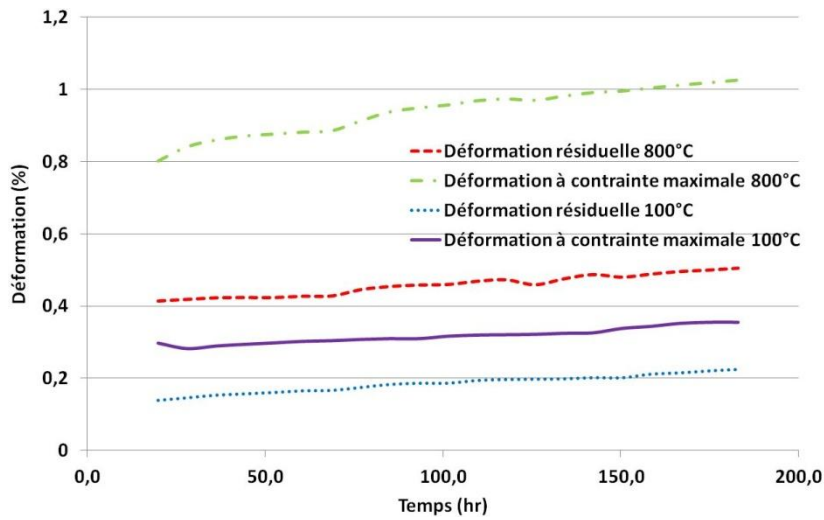


Figure VI-24 : Evolution des déformations résiduelles et à contrainte maximale au cours du temps lors des différents cycles de caractérisation mécanique à 800°C et 100°C, (Fatigue statique  $\sigma^{\max} = 156$  MPa anisotherme, air sec reconstitué, Cerasep®A40C)

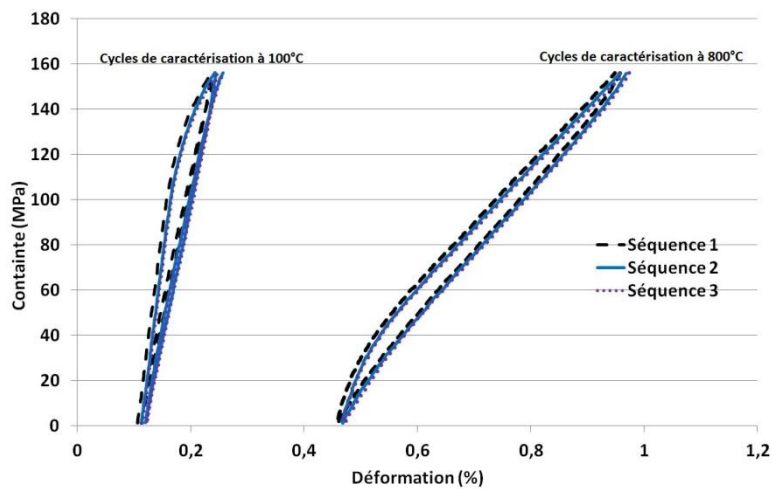


Figure VI-25 : Boucles contrainte/déformation obtenues à la suite des caractérisations mécaniques à 800°C et 100°C au cours des trois premières séquences, (Fatigue statique  $\sigma^{\max} = 156$  MPa anisotherme, air sec reconstitué, Cerasep®A40C)

### III.B) Observations microscopiques

L'analyse micrographique de l'essai de fatigue cyclique réalisé avec une faible contrainte maximale permet de confirmer que l'endommagement est uniquement localisé au sein du seal-coat. Aucune fissure n'a été observée au sein même du matériau. Quelques fissures sont présentes dans le seal-coat, et l'oxydation préférentielle des couches contenant du bore est bien marquée (figure VI-26-A). La présence d'oxyde cicatrisant au sein des fissures est ici confirmée. Il n'a été observé aucune fibre oxydée ou usée. Cette absence de dégradation diffère complètement de l'observation microscopique des essais ayant rompu prématurément (figure VI-27).

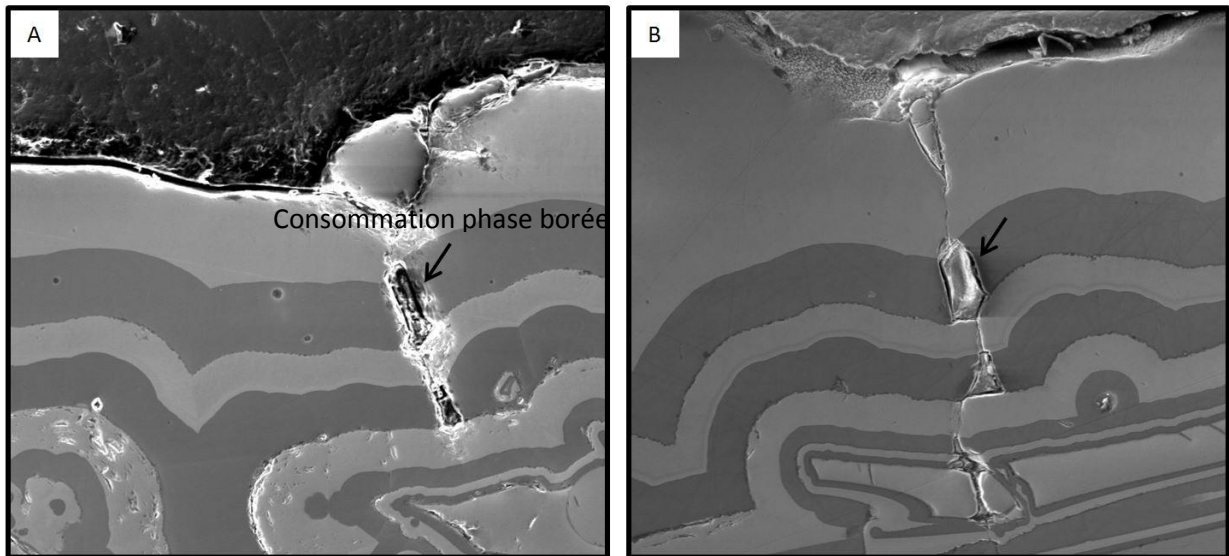


Figure VI-26 : (A et B) Fissures et oxydation des phases contenant du bore au sein du seal-coat, les fissures ne se propagent pas plus loin que le seal-coat au sein du matériau, (Fatigue cyclique  $\sigma^{\max} = 72$  MPa anisotherme, air sec reconstitué, Cerasep®A40C), clichés réalisés par microscopie électronique à balayage

Les essais à forte contrainte ayant rompu largement avant 300h, il a été possible d'observer les faciès de rupture obtenus. Cependant, la rupture ayant eu lieu dans la zone utile, lors de la montée en température vers 600°C et le refroidissement du four ayant pris environ 10min, le matériau a pu continuer à s'oxyder après la rupture et l'oxyde s'écouler des fissures matricielles. L'observation microscopique du faciès de rupture révèle une importante couche d'oxyde sur l'ensemble des fibres déchaussées. Il est également possible d'observer des fibres pontées entre elle par de l'oxyde (figure VI-27). La différence de consommation des couches matricielles est bien visible sur la figure VI-28-C. En effet, la couche de [Si-B-C] est recouverte d'une épaisseur d'oxyde craquelée à sa surface, alors que la couche de [B-C] a été fortement consommée (figure VI-28-B). L'analyse des coupes longitudinales du matériau permet de mettre en évidence le phénomène d'oxydation et d'abrasion des fibres. En effet, les fils proches du seal-coat, ou de macroporosités ont un certain nombre de fibres oxydées (reconnaissables à un anneau noir sur la figure VI-29). Les fibres oxydées sont essentiellement positionnées en bord de fil (figure VI-30). L'analyse EDS du microscope électronique à balayage a permis de réaliser une cartographie des éléments présents sur une certaine zone. La figure VI-31 présente la cartographie d'un fil en bord de macroporosité. Une couche d'oxyde composé de  $62,3 \pm 0,2$  %at d'oxygène, de  $31,9 \pm 0,5$  %at de Si et de  $5,8 \pm 0,7$  %at de carbone a été ainsi déterminée (en EDS) : c'est-à-dire principalement du  $\text{SiO}_2$ , où le B est difficilement détectable

puisque souvent éliminé lors de la préparations des échantillons. Cette couche d'oxyde nappe le fond du macropore.

**Le cyclage mécanique effectué à une contrainte suffisamment élevée additionné au cyclage thermique conduit à un cumul de processus de création et/ou de propagation de l'endommagement du matériau.** En effet, dans le cas des essais (isothermes ou anisothermes) effectués avec une contrainte plus faible, il n'a pas été possible de relever la présence de fil avec une forte oxydation des fibres en périphérie de ces fils.

Fc 156 MPa anisotherme		
	Pas de fissuration	Ecart type
Seal coat ( $\mu\text{m}$ )	268	$\pm 143$
interfil ( $\mu\text{m}$ )	107	$\pm 25$
intrafilT ( $\mu\text{m}$ )	300	$\pm 79$
intrafil L ( $\mu\text{m}$ )	70	$\pm 25$

Tableau VI-2 ; Pas de fissuration, (Fatigue cyclique  $\sigma^{\text{max}} = 156 \text{ MPa}$  anisotherme, air sec reconstitué)

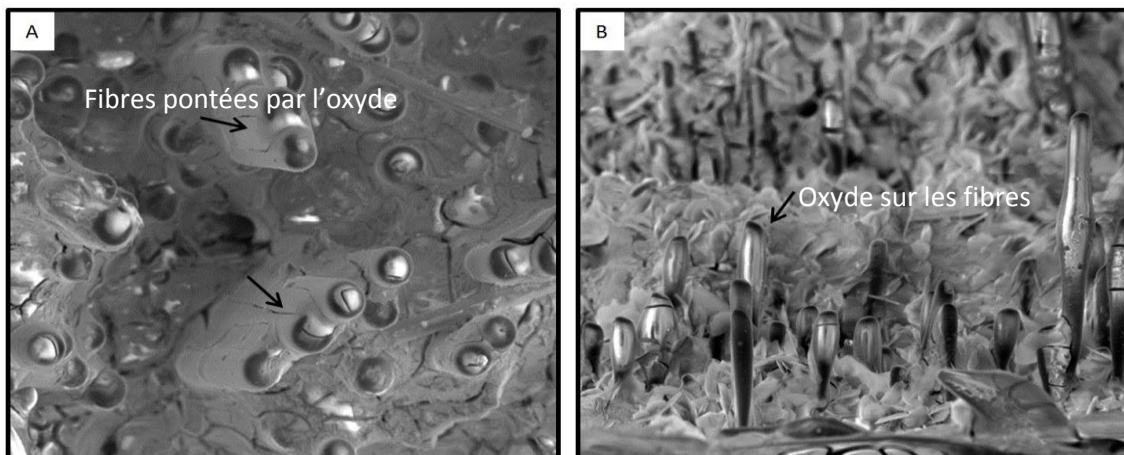


Figure VI-27 : (A) Fibre pontées par de l'oxyde, (B) facies rupture, (Fatigue cyclique  $\sigma^{\text{max}} = 156 \text{ MPa}$  anisotherme, air sec reconstitué, Cerasep®A40C), clichés réalisés par microscopie électronique à balayage

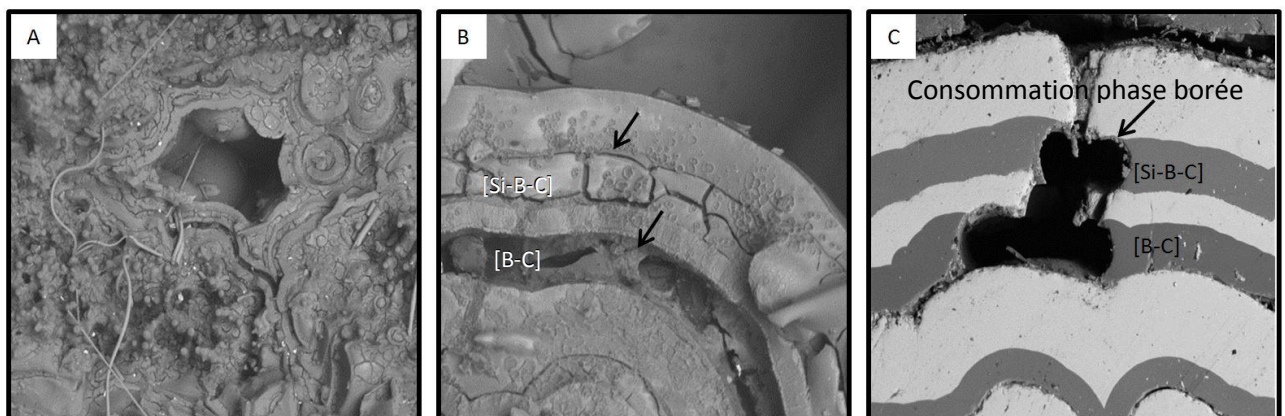


Figure VI-28 : Consommation des phases contenant du bore, (A) et (B) facies de rupture (C) coupe longitudinale, (Fatigue cyclique  $\sigma^{\text{max}} = 156 \text{ MPa}$  anisotherme, air sec reconstitué, Cerasep®A40C), clichés réalisés par microscopie électronique à balayage

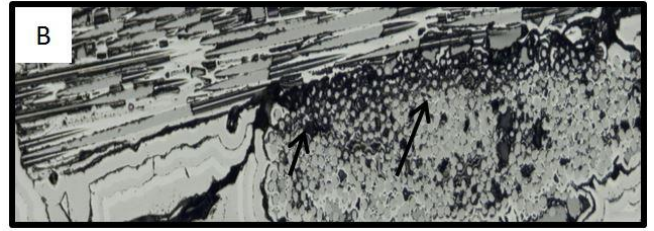
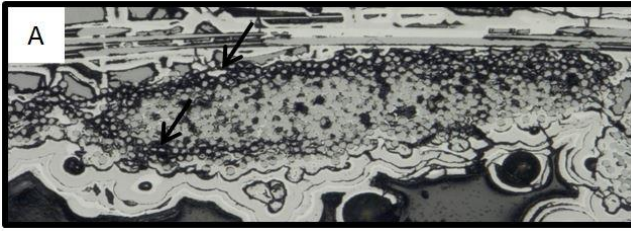


Figure VI-29 : Fils proche du seal-coat, forte oxydation des fibres en périphérie du fil, coupe longitudinale, (Fatigue cyclique  $\sigma^{\max} = 156$  MPa anisotherme, air sec reconstitué, Cerasep®A40C)

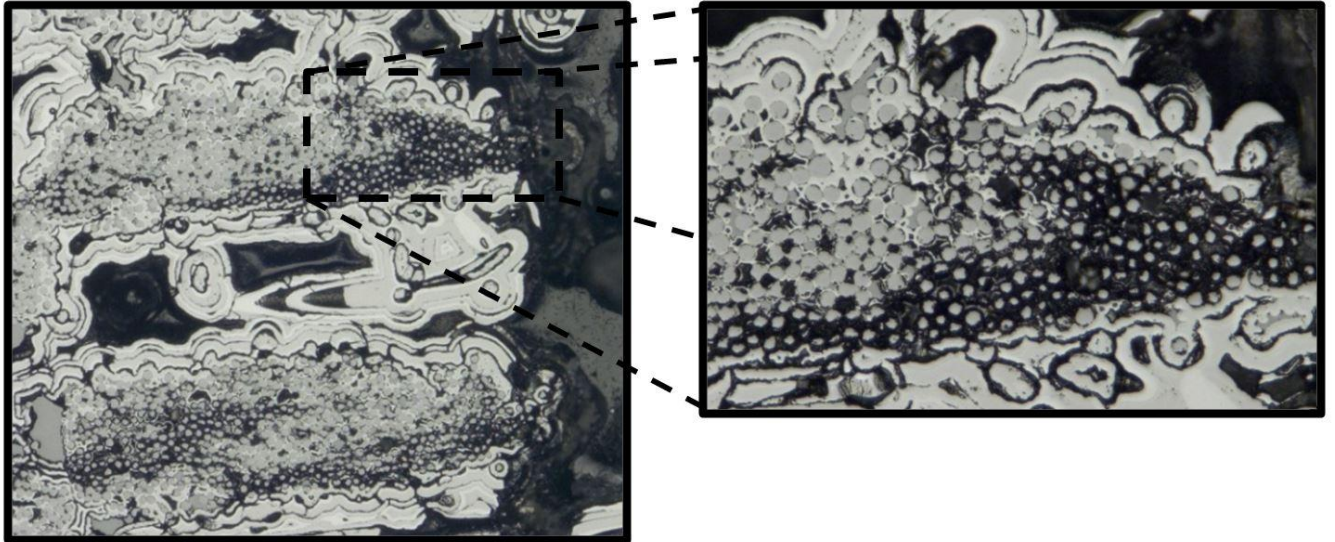


Figure VI-30 : Oxydation des fibres présentes en périphérie du fil en bord de macroporosité, coupe longitudinale, (Fatigue cyclique  $\sigma^{\max} = 156$  MPa anisotherme, air sec reconstitué, Cerasep®A40C)



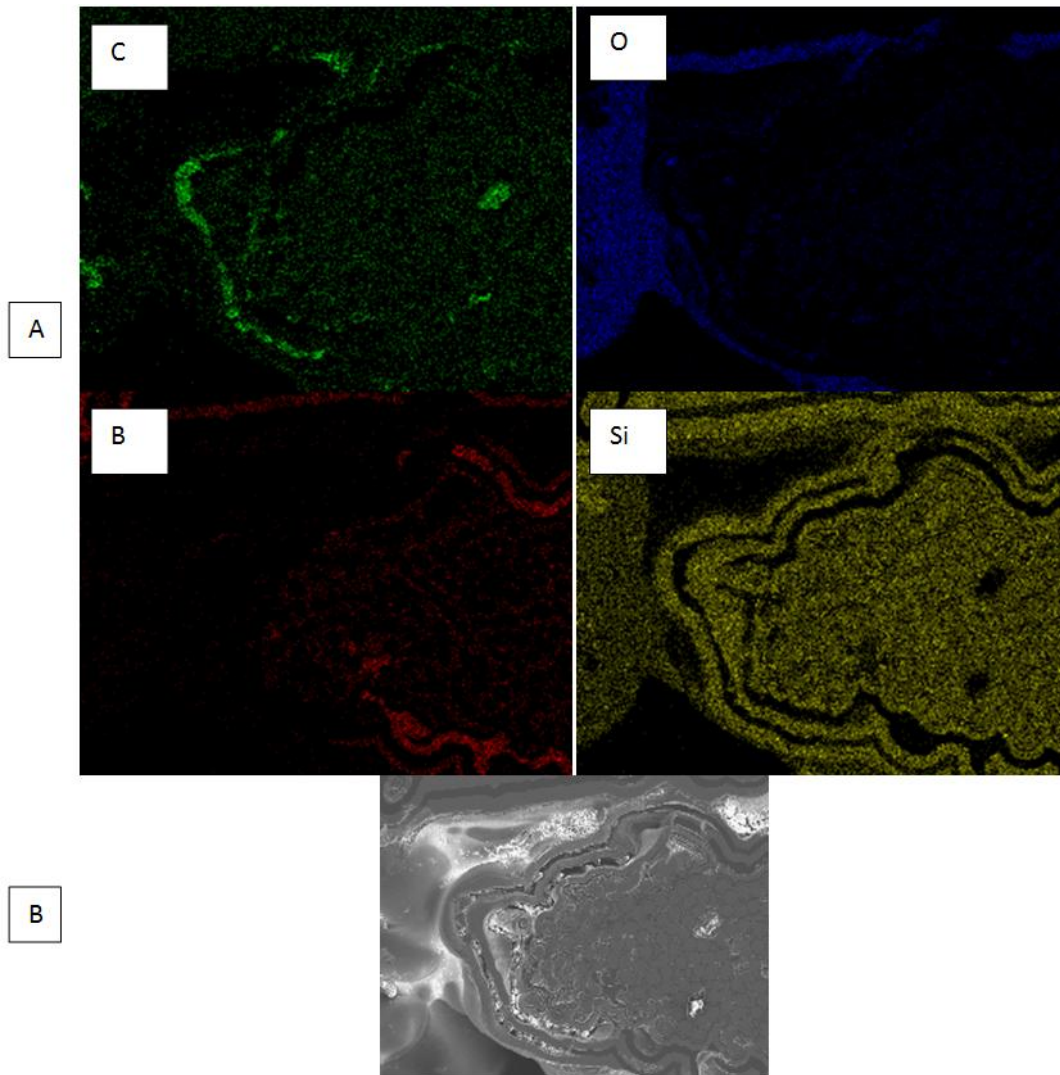


Figure VI-31 : (A) Cartographie des éléments B, C, O, Si par EDS, (B) zone où la cartographie a été effectuée, (Fatigue cyclique  $\sigma^{\max} = 156$  MPa anisotherme, air sec reconstitué, Cerasep®A40C), clichés réalisés par microscopie électronique à balayage

Dans le cas de l'essai pour lequel la fatigue cyclique n'a été imposée qu'à partir de 550°C, le faciès de rupture est resté à haute température durant plus d'un jour pour des raisons technologiques. Pour cette raison, il présente une forte oxydation. Son analyse met en évidence la présence des deux types de rupture sur de larges zones (figure VI-32). En effet, une rupture de type fragile sans déchaussement fibre/matrice est identifiable (figure VI-32-D), alors que d'autres fibres présentent des déchaussements importants (figure VI-32-C). Le pas de fissuration relevé est proche de ceux des essais précédents (tableau VI-3). Enfin, de manière identique aux essais du chapitre V, figure 25), il est possible de remarquer des fils déchaussés sur de très fortes longueurs (figure VI-32-A et B). La localisation des décohésions est généralement au niveau des déviateurs de fissures intra matrice oxydées et comblées par de l'oxyde. Des déchaussements se produisent alors à l'échelle du fil complet, hors de sa gaine matricielle.

Les observations microscopiques des coupes polies transverses et longitudinales indiquent une multifissuration ainsi qu'une forte consommation des phases borées, synonyme de formation d'oxyde autocicatrisant (figure VI-33-A). Le recours au polissage ionique a permis d'éviter tout contact avec de l'eau et de limiter ainsi la volatilisation ou dissolution de l'oxyde, notamment  $B_2O_3$ .

La figure VI-34 révèle la présence d'oxyde (essentiellement de la silice) au sein de fissure intrafil transverse de composition  $56,5 \pm 0,8$  %at en O et  $43,5 \pm 0,2$  %at en Si.

Fc 156 MPa anisotherme oxyde liquide		
	Pas de fissuration	Ecart type
Seal coat ( $\mu\text{m}$ )	339	$\pm 180$
interfil ( $\mu\text{m}$ )	122	$\pm 72$
intrafilT ( $\mu\text{m}$ )	341	$\pm 167$
intrafil L ( $\mu\text{m}$ )	92	$\pm 55$

Tableau VI-3 : Pas de fissuration, (Fatigue cyclique  $\sigma^{\text{max}} = 156$  MPa anisotherme cyclage à partir de  $550^\circ\text{C}$ , sous air sec reconstitué)

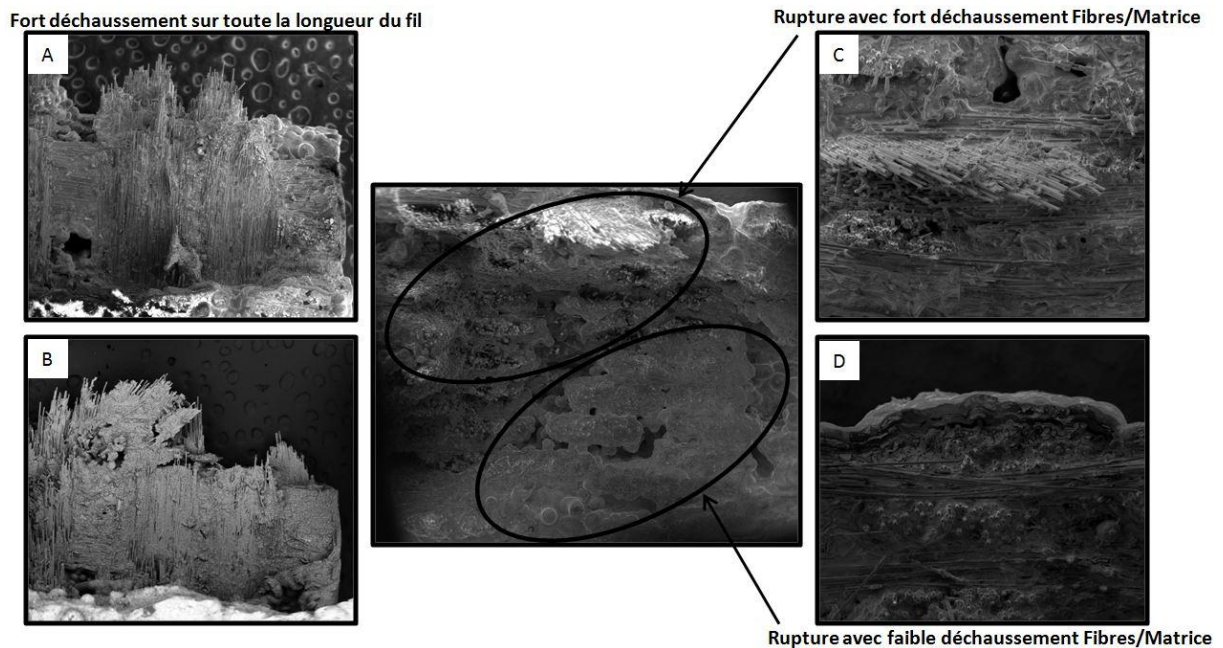


Figure VI-32 : (A et B) fort déchaussement sur une grande longueur d'un fil dans son ensemble, (C) rupture avec un fort déchaussement des fibres, (D) rupture avec un faible déchaussement des fibres, (Fatigue cyclique  $\sigma^{\text{max}} = 156$  MPa anisotherme cyclage à partir de  $550^\circ\text{C}$ , air sec reconstitué, Cerasep®A40C), clichés réalisés par microscopie électronique à balayage du facies de rupture

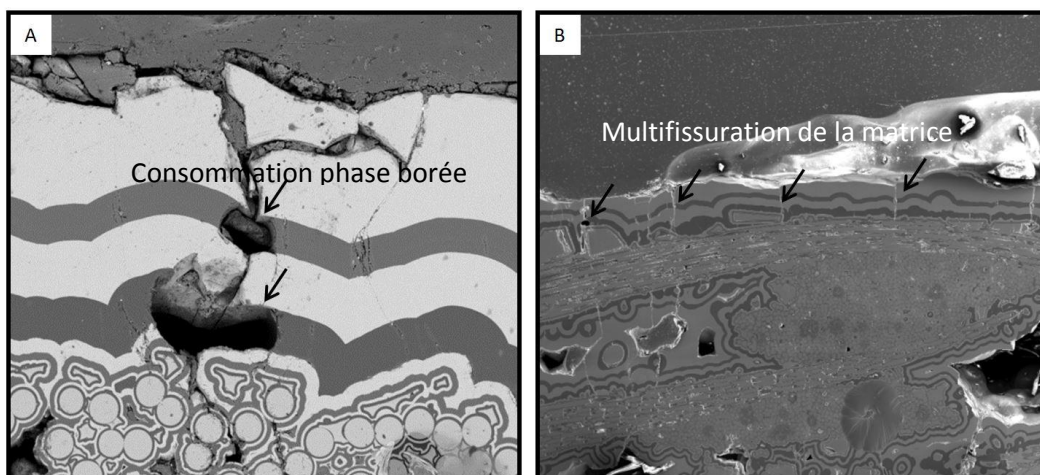


Figure VI-33 : Consommation des phases borées (A) et présence d'une multifissuration du matériau (B), (Fatigue cyclique  $\sigma^{\text{max}} = 156$  MPa anisotherme cyclage à partir de  $550^\circ\text{C}$ , air sec reconstitué, Cerasep®A40C), clichés réalisés par microscopie électronique à balayage du facies de rupture

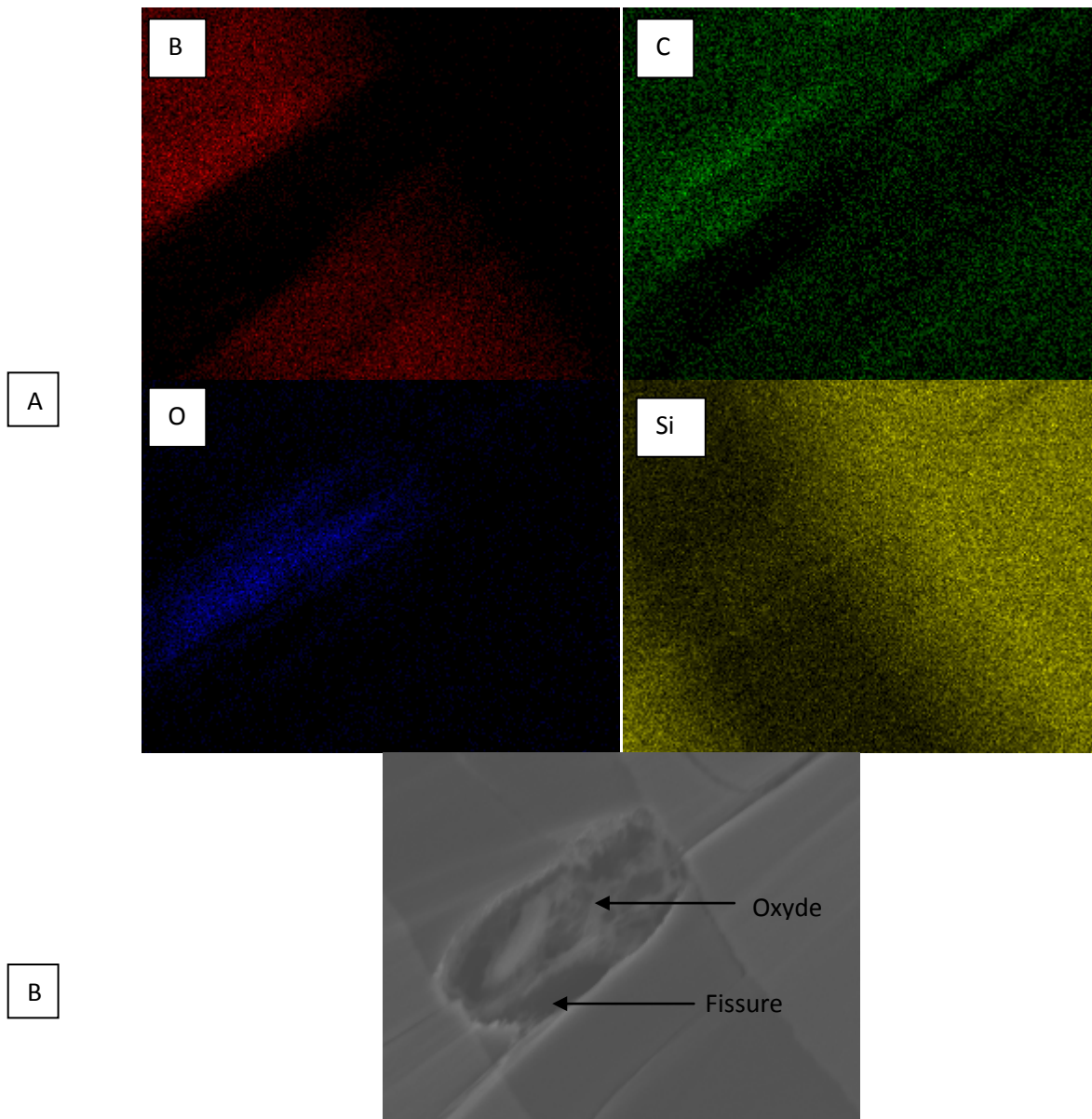


Figure VI-34 : (A) Cartographie des éléments B, C, O, Si par EDS, (B) zone d'une fissure où la cartographie a été effectuée, (Fatigue cyclique  $\sigma^{\max} = 156$  MPa anisotherme cyclage à partir de 550°C, air sec reconstitué, Cerasep®A40C), clichés réalisés par microscopie électronique à balayage du facies de rupture

### III.C) Conclusion

*Lorsque l'endommagement initial est suffisamment important (fissuration traversant l'ensemble du matériau, avec la présence de décohésion le long des fibres) la fatigue cyclique sous atmosphère oxydante couplée à une rampe thermique imposée entre 100°C et 800°C se révèle être critique pour le matériau en terme de durée de vie. En effet, en l'absence de rampe thermique, ou avec un endommagement localisé dans le seal-coat, la fatigue cyclique n'a pas entraîné la rupture du matériau (durées d'essai de 300h sans rupture).*

*La comparaison entre les trois essais ayant rompus permet de mettre en évidence la présence d'un couplage entre au moins deux phénomènes diminuant la résistance mécanique du matériau et donc sa durée de vie. L'absence de cyclage sur la gamme de température entre 100°C et 550°C a permis de tripler la durée d'essai. Ainsi, imposer un cyclage mécanique alors que l'oxyde est solide*

*semble critique pour le matériau, en conduisant à une usure mécanique (abrasion) des fibres par frottement avec l'oxyde solide. Une dégradation de la protection contre l'oxydation s'en suit alors qu'elle est essentielle au matériau dès que la température avoisine les 400°C. A l'usure mécanique vient donc s'ajouter une oxydation du matériau. Cette oxydation est (i) rendue possible suite à la destruction de la protection du fait de la fatigue cyclique à  $T \leq 400^\circ\text{C}$  et (ii) accélérée par un éventuel effet de cavitation et de mouvement de matière (oxyde liquide) avec  $\text{O}_2$  dissout en quantité plus importante en surface (se retrouvant propulsé à cœur du matériau), ce qui peut conduire à une augmentation de la quantité d'oxygène présent dans les fissures. Des deux phénomènes, l'oxydation semble être le plus prépondérant (étant donné que l'essai réalisé avec un cyclage uniquement quand l'oxyde est liquide a tout de même rompu), la fatigue cyclique n'étant qu'un paramètre d'accélération.*

#### **IV. Phénomène de cavitation**

La fatigue cyclique, entraînant l'alternance d'ouverture et de fermeture des fissures, peut de ce fait engendrer la rupture du film d'oxyde présent dans la fissure, si sa viscosité est suffisamment élevée. La rupture d'un film lubrifiant, ici l'oxyde, se manifeste par l'apparition, entre autres, de gaz dans les zones d'un film liquide en dépression. Ainsi, lorsque la pression au sein de l'oxyde est inférieure à la pression ambiante, de l'air provenant du milieu ambiant extérieur de la fissure peut s'introduire dans ses régions en dépression soit (i) sous la forme d'un filet d'air ou (ii) sous la forme de bulle [Frêne-1990]. Ce phénomène est plus classiquement nommé cavitation. L'oxyde, lors de la fatigue cyclique, subit donc des phases d'écrasement-arrachement périodiquement alternées. Pendant la phase d'écrasement (compression) une pression hydrodynamique est exercée au sein de l'oxyde qui peut conduire à son éjection (au moins partielle). Au contraire, durant la phase d'arrachement (traction), la pression au sein de l'oxyde doit chuter au-dessous de la pression ambiante, ce qui peut provoquer, dans certains cas, l'apparition de zones de rupture du film oxydant avec la formation de bulles d'air [Zarbane-2009]. Lors de la phase d'arrachement trois régimes sont identifiables [Parkins-1982] :

- Régime 1 : pas de rupture à chaque instant du cycle
- Régime 2 : formation de bulles à l'intérieur du film
- Régime 3 : apparition de bulles d'air provenant de l'atmosphère extérieure

Les deux derniers régimes dépendent essentiellement de la géométrie des surfaces de contact (i.e. ici les bords de fissure) de l'épaisseur moyenne du film (i.e. l'ouverture de fissure), de l'amplitude et de la fréquence des sollicitations.

Ainsi, l'oxyde présent entre deux lèvres d'une fissure soumis à de la fatigue cyclique peut être aisément considéré comme subissant un phénomène d'écrasement entre deux surfaces parallèles (figure VI-35). Les deux surfaces sont animées d'une vitesse  $V_{\text{sup}}$  et  $V_{\text{inf}}$  pour la surface supérieure et inférieure respectivement, selon l'axe  $\overrightarrow{O_y}$ . L'épaisseur de la couche d'oxyde, assimilée à l'ouverture de la fissure peut se mettre sous la forme  $\mathbf{H}(\mathbf{t}) = \mathbf{h}_a(\mathbf{t}) - \mathbf{h}_b(\mathbf{t})$  avec  $\mathbf{h}_a(\mathbf{t}) = \mathbf{h}_0 + \mathbf{h}_1 \sin(\mathbf{w}\mathbf{t})$  et  $\mathbf{h}_b = -\mathbf{h}_0 - \mathbf{h}_1 \sin(\mathbf{w}\mathbf{t})$ , où  $h_1$  est l'amplitude telle que  $h_1 < h_0$  et  $w$  la pulsation, les deux bords de fissure restant constamment parallèles.

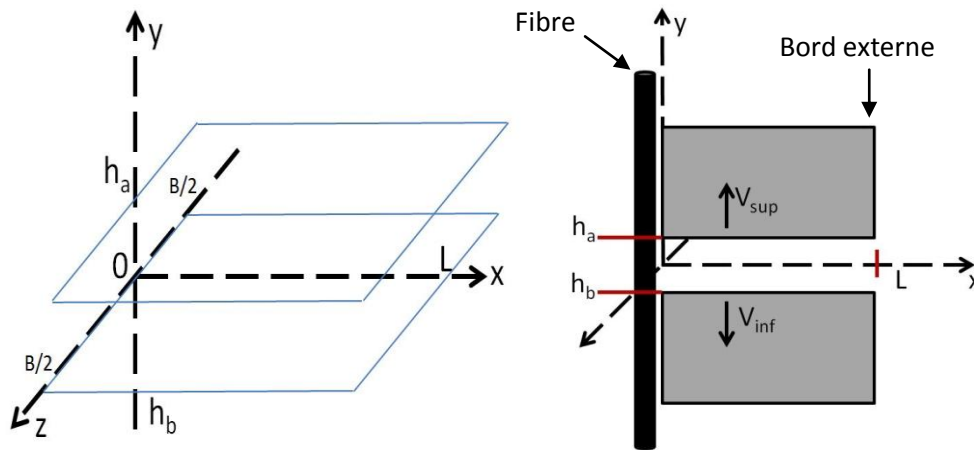


Figure VI-35 : Schématisation des bords de fissures par deux plaques parallèles de surface B\*L (extension latérale\*profondeur)

La vitesse d'ouverture et de fermeture de la fissure devient :

$$V(t) = \frac{dH(t)}{dt} = \frac{dh_a(t)}{dt} - \frac{dh_b(t)}{dt} = 2wh_1 \cos(wt) \quad (\text{Equation 1})$$

Il est possible d'écrire l'équation différentielle de Reynolds :

$$\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} = \frac{12\mu V}{H^3} \quad (\text{Equation 2})$$

dont la résolution conduit à 
$$p = \frac{6\mu V}{H^3} x^2 + C_1 x + C_2 \quad (\text{Equation 3})$$

Avec V la vitesse d'ouverture,  $\mu$  la viscosité dynamique (Pa.s) et p la pression (Pa)

Les conditions aux limites  $p = 0$  (hypothèse forte permettant de réaliser le calcul numérique par la suite) en fond de fissure ( $x=0$ ) et  $p = p_{atm}$  en bord de fissure ( $x = L$ ) permettent de déterminer les constantes  $C_1$  et  $C_2$ .

Ainsi la répartition de pression au sein de l'oxyde remplissant la fissure de profondeur L devient :

$$p = \frac{6\mu V}{H^3} x^2 + \left[ \frac{p_{atm}}{L} - \frac{6\mu V L}{H^3} \right] x \quad (\text{Equation 4})$$

La portance hydrodynamique W résultant de l'effet d'écrasement/arrachement s'écrit quant à elle :

$$W = \frac{p_{atm} B L}{2} - \frac{L^3 B \alpha \mu w}{4h_0^2} * \frac{\cos(wt)}{(1 + \alpha \sin(wt))^3} \quad (\text{Equation 5})$$

Avec  $\alpha = \frac{h_1}{h_0}$ ,  $0 < \alpha < 1$

Une résolution analytique a été effectuée, avec les paramètres suivants (tableau VI-4 et 5) :

$P_{atm}$ (Pa)	L ( $\mu\text{m}$ )	B ( $\mu\text{m}$ )	$\alpha$	$h_0$ ( $\mu\text{m}$ )	$h_1$ ( $\mu\text{m}$ )	f (Hz)
101325	40	10	0,61538	1,3	0,8	1

Tableau VI-4 : Paramètres utilisés pour la résolution analytique

Viscosité $\mu$ (Pa.s)		T (°C)				
		600	700	800	900	1000
% SiO <sub>2</sub>	0	3631	891	355	174	100
	10	10000	3162	1000	562	316
	20	56234	12589	5623	1778	1000
	30	562341	100000	6310		
	32.5			7943	3162	1778
	40	6309573	1000000			
	45	31622777	3162278	630957	56234	17783
	52.5	100000000	17782794	5623413	316228	100000

Tableau VI-5 : Viscosité de l'oxyde en fonction de la teneur en silice et de la température

La figure VI-36 montre l'évolution de la portance ( $W$ ) ( $W_{\text{moy}} = -0,018$  N,  $W_{\text{max}} = 180$  N et  $W_{\text{min}} = -180$  N) ainsi que celle de l'ouverture de fissure ( $H$ ) en fonction du temps. La portance peut être positive ou négative. Les conditions favorables au développement d'un phénomène de cavitation correspondent aux phases de pressions négatives au sein de l'oxyde. Lors du chargement suivant, la réouverture va « aspirer » de l'air extérieur (régime 3) et provoquer la cavitation. Par ailleurs, il existe un déphasage entre les extrema d'ouverture de fissure ( $H$ ) et les extrema de charge.

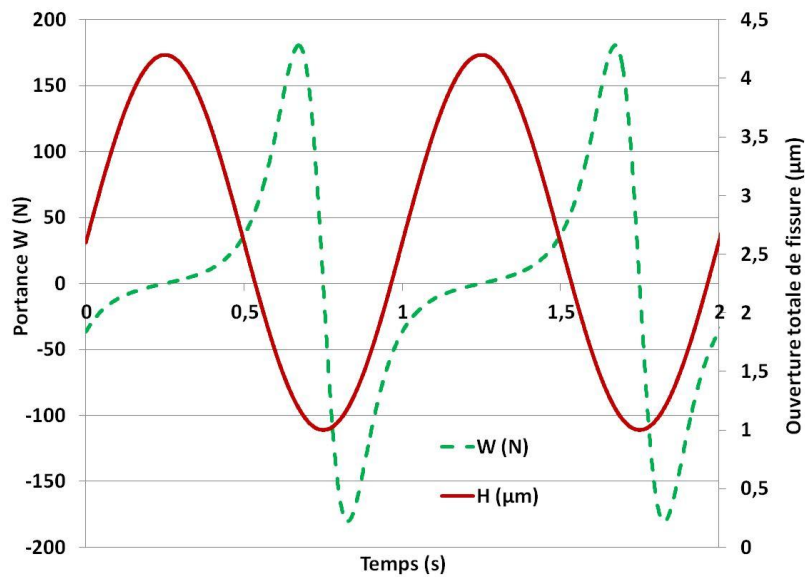


Figure VI-36 : Evolution de la portance  $W$  et de l'ouverture totale de la fissure en fonction du temps, simulation réalisée avec les paramètres du Tableau VI-4 et pour une viscosité de  $\mu = 10^8$  Pa.s (correspondant à un oxyde à 600°C avec 52.5% de SiO<sub>2</sub>)

La figure VI-37-A montre que la portance du film est proportionnelle à la fréquence des oscillations, ainsi qu'à la viscosité de l'oxyde. La portance est par contre inversement proportionnelle à l'épaisseur moyenne  $h_0$  du film d'oxyde. L'effet de la variation de  $h_0$  sur la portance devient considérable lorsque cette dernière est inférieure à 0.8  $\mu\text{m}$  (figure VI-37-B). Enfin, la figure VI-38 montre que pour une

fréquence donnée la portance augmente fortement lorsque l'amplitude ( $h_1$ ) augmente. A titre d'exemple, à 20 Hz, lorsque  $h_1$  triple, la portance augmente d'un facteur 450.

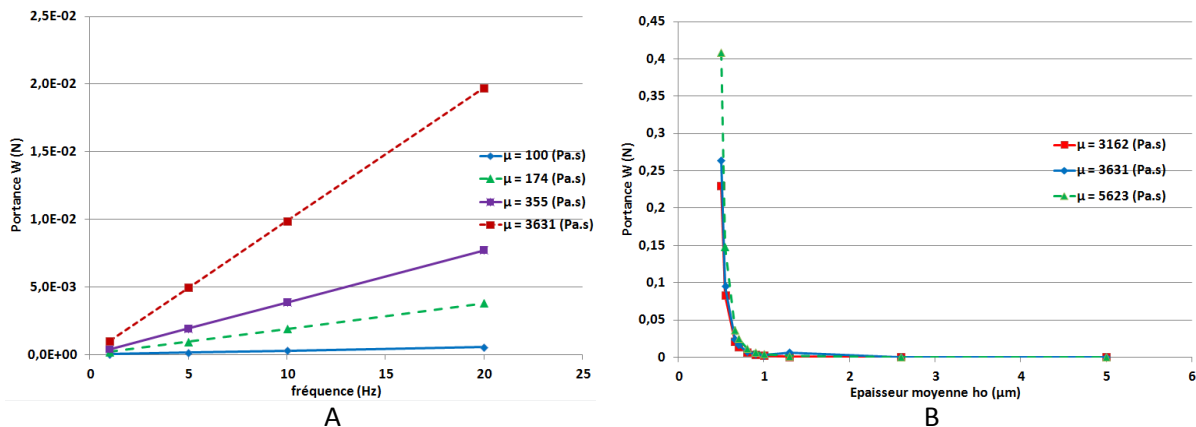


Figure VI-37 : Influence de la viscosité sur l'évolution de la portance en fonction de (A) la fréquence (paramètres fixés :  $h_0 = 1,3 \mu\text{m}$ ,  $h_1 = 0,4 \mu\text{m}$ ,  $L = 40 \mu\text{m}$  et  $B = 10 \mu\text{m}$ ) et (B) de l'épaisseur moyenne  $h_0$  (paramètres fixés :  $f = 1 \text{ Hz}$ ,  $h_1 = 0,4 \mu\text{m}$ ,  $L = 40 \mu\text{m}$  et  $B = 10 \mu\text{m}$ )

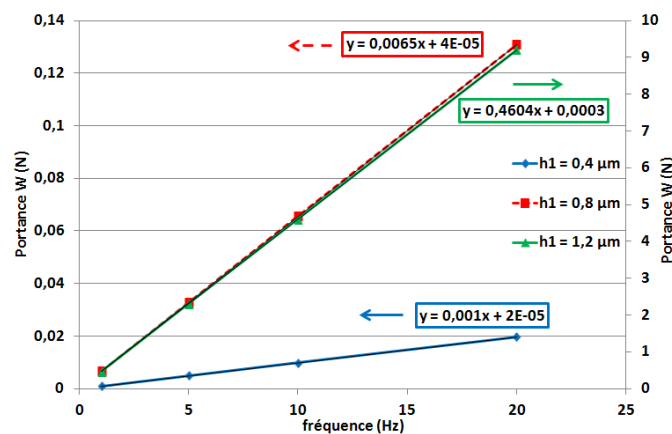


Figure VI-38 : Influence de la hauteur  $h_1$  sur l'évolution de la portance en fonction de la fréquence (paramètres fixés :  $\mu = 3631 \text{ Pa.s}$ ,  $h_0 = 1,3 \mu\text{m}$ ,  $L = 40 \mu\text{m}$  et  $B = 10 \mu\text{m}$ )

En conclusion, lors de l'ouverture de la fissure, l'air ambiant peut s'introduire à l'intérieur de la fissure via les lèvres de fissure. A l'inverse en phase de déchargement (de refermeture de la fissure) à haute température, une partie de cet air et de l'oxyde peut être expulsé vers l'extérieur, tandis que le reste est expulsé vers le fond de la fissure.

Ce phénomène de cavitation peut donc prendre place lorsque de la fatigue cyclique est imposée à haute température. Il est proportionnel à la viscosité de l'oxyde et à la fréquence des sollicitations, et augmente quand l'un de ces deux paramètres augmente et si les deux paramètres augmentent, l'effet est multiplicatif. Le facteur le plus influent est l'amplitude d'ouverture des fissures ( $h_1$ ) qui est directement proportionnelle à la contrainte de sollicitation. Une forte contrainte favorise la formation de fissures qui sont les zones préférentielles pour le phénomène de cavitation.

## V. Synthèse

La fatigue cyclique imposée au matériau, à une contrainte favorisant le développement d'un réseau de fissure dans son intégralité et pendant une rampe thermique, est préjudiciable à sa durée de vie.

La figure VI-39 regroupe l'ensemble des essais réalisés, avec en abscisse le nombre de cycle de fatigue subit par l'éprouvette et en ordonnée la contrainte appliquée. Dès lors qu'il y a un couplage entre cyclage thermique et fatigue cyclique, le matériau ne dépasse pas les 126000 cycles de fatigue, hormis dans le cas où la faiblesse de la contrainte appliquée impose un endommagement qui reste localisé au seal-coat. Cette diminution de la résistance du matériau peut provenir de divers facteurs, le couplage entre la fatigue cyclique, le cyclage thermique et la présence d'un oxyde évoluant en fonction de la température au cours de la rampe, entraînant une pluralité de phénomènes. Il a donc été nécessaire d'essayer d'isoler chacun de ces phénomènes afin de bien comprendre les mécanismes présents ainsi que leurs influences.

Il est à noter que l'essai de fatigue statique n'est pas représenté sur ce graphique mais avec une rupture intervenue au bout de 195h, le nombre de « cycle équivalent » (si de la fatigue cyclique avait été réalisée, soit 150h de fatigue cyclique à 1hz) est de 538 000. Cet essai se retrouve exactement entre celui ayant rompu après 100h et les deux essais isothermes. Cependant, cette notion « d'équivalence » est relative puisque les phénomènes présents ne sont plus les mêmes (usure, cavitation...).

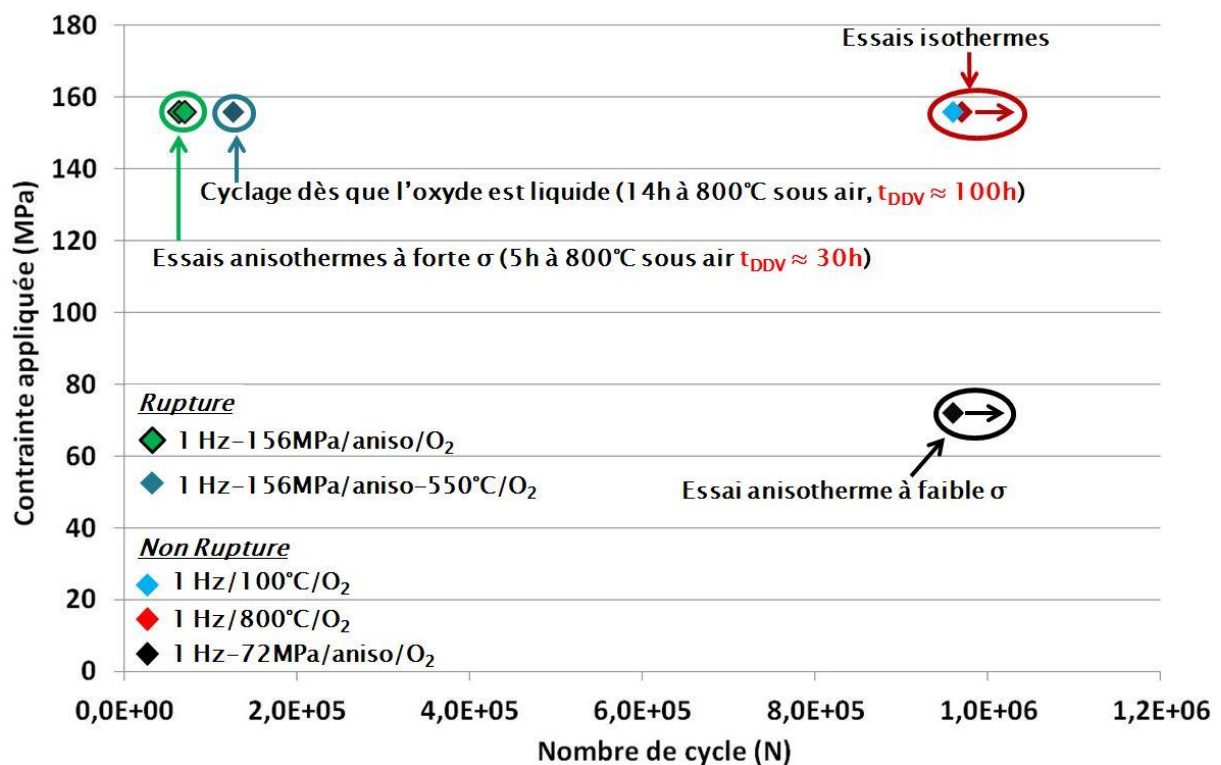


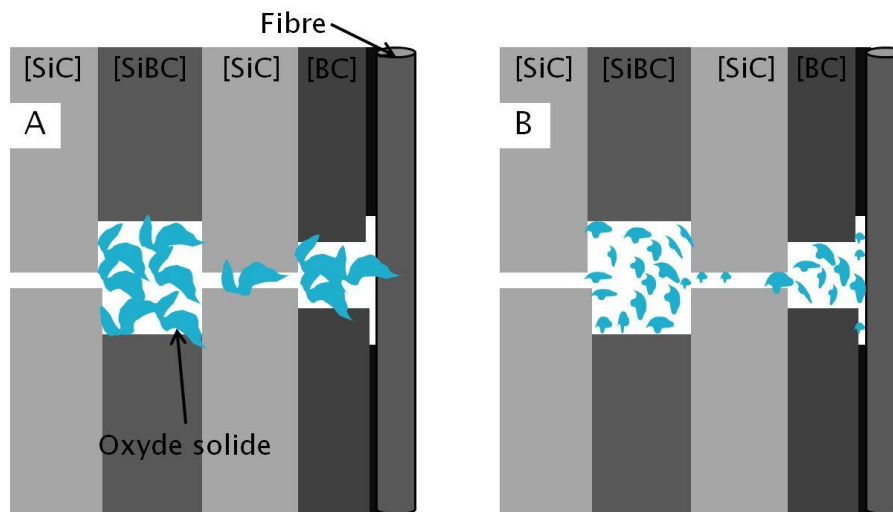
Figure VI-39 : Ensemble des essais de fatigue représenté en fonction de la contrainte appliquée et du nombre de cycle réalisé avant rupture ou jusqu'à la fin d'essai

Lorsque l'oxyde est solide (i.e. entre 100°C et 500°C), l'imposition de fatigue cyclique brise la couche oxydante formée favorisant ainsi la formation de grains d'oxyde solide. Ces grains, lorsqu'ils sont proches des fibres, peuvent alors user mécaniquement (par abrasion) l'interphase en pyrocarbone et/ou la fibre. Ce premier mécanisme, peut être considéré comme étant d'origine mécanique. Le second phénomène pouvant avoir lieu, prend place une fois que l'oxyde est devenu liquide (i.e. lorsque la température est supérieure à 500°C), il s'agit du phénomène de cavitation. Ce phénomène, certes d'origine mécanique, a une influence sur la chimie du matériau. En effet, il favorise la diffusion



d'oxygène à cœur et permet une oxydation accrue des interphases et des différentes couches matricielles.

Les deux essais conduits dans des conditions isothermes (à 100°C et 800°C) permettent de conclure sur l'influence intrinsèque des deux mécanismes précédemment évoqués. En effet, l'usure mécanique par des grains d'oxyde solide, formés lors du refroidissement à la suite du maintien sous charge à 800°C, lors de fatigue cyclique à 100°C n'a pas entraîné de rupture prématurée du matériau. L'hypothèse émise est un possible émoussement des grains au cours du temps, devenant de moins en moins abrasifs pour les interphases et les fibres (figure VI-40-B). Cette hypothèse est confortée par le comportement du matériau, puisque les cycles de caractérisation en décharge/recharge mettent en évidence une diminution de la raideur du matériau en début d'essai, caractéristique d'un affaiblissement des interfaces, puis une stabilisation au cours du temps.



**Figure VI-40 : (A) fissure avec présence de gros grains d'oxyde avec une forte rugosité, (B) fissure après émoussement de la rugosité des grains d'oxyde solide**

Lors de l'essai isotherme à 800°C, l'oxyde est liquide avec une faible viscosité. L'alternance d'ouverture et de fermeture des fissures n'entraîne pas de rupture prématurée du film d'oxyde. Le phénomène de cavitation, pouvant entraîner une augmentation d'oxygène en fond de fissure, est très dépendant de la contrainte appliquée mais aussi de la viscosité du matériau. Or, à 800°C, l'oxyde est peu visqueux ( $\mu \approx 5,6 \cdot 10^6$  Pa.s) et a une mouillabilité parfaite sur l'ensemble des constituants, ce qui limite fortement la mise en place de cavitation lors de l'essai.

L'augmentation de la durée de vie d'un facteur supérieur à trois lorsque la fatigue cyclique débute à 550°C (i.e. une fois que l'oxyde est redevenu fluide) met en évidence un rôle majeur de l'usure mécanique des interfaces F/M. En effet, il est possible de considérer que ce mécanisme est le seul qui n'a pas lieu par rapport aux essais ayant rompu au bout de 30h (avec la fatigue cyclique débutant dès 100°C). Cependant, l'oxyde, à cette température de 550°C, a une viscosité élevée (environ  $\mu > 10^8$  Pa.s), le phénomène de cavitation peut donc avoir lieu et augmenter la diffusion d'oxygène dans le matériau, à une température critique vis-à-vis de l'oxydation du carbone. De la fatigue cyclique imposée aux alentours de cette température semble donc critique pour le matériau.

Pour finir, l'essai de fatigue statique s'affranchit de ces deux phénomènes d'usure et de cavitation, puisqu'il n'y a pas l'alternance d'ouverture et de fermeture des fissures. Par contre, à la suite de la

caractérisation à basse température intervenant en fin de séquence, le bouchon d'oxyde solide formé dans la fissure lors du refroidissement s'endommage lors de la remise sous charge. La cicatrisation devient alors perméable à l'oxygène. Lors de la rampe en température suivante, quand celle-ci approche 400°C, l'oxygène peut donc diffuser au sein de la fissure sans que celle-ci ne soit bouchée par le verre autocicatrisant. Cela peut conduire à une oxydation accrue du matériau responsable de sa rupture au bout de 195h.

Les figures suivantes résument schématiquement la mise en place des divers phénomènes mis en évidence influençant plus ou moins la tenue mécanique du matériau.

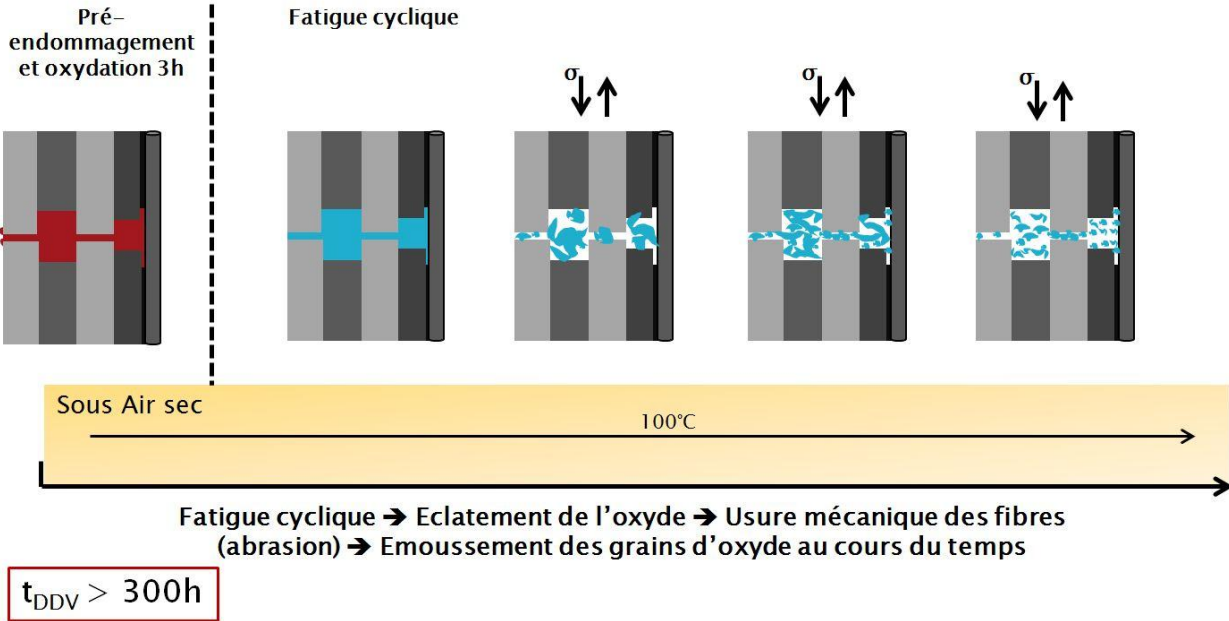


Figure VI-41 : Représentation schématique des phénomènes intervenant lors de l'essai de fatigue cyclique isotherme à 100°C

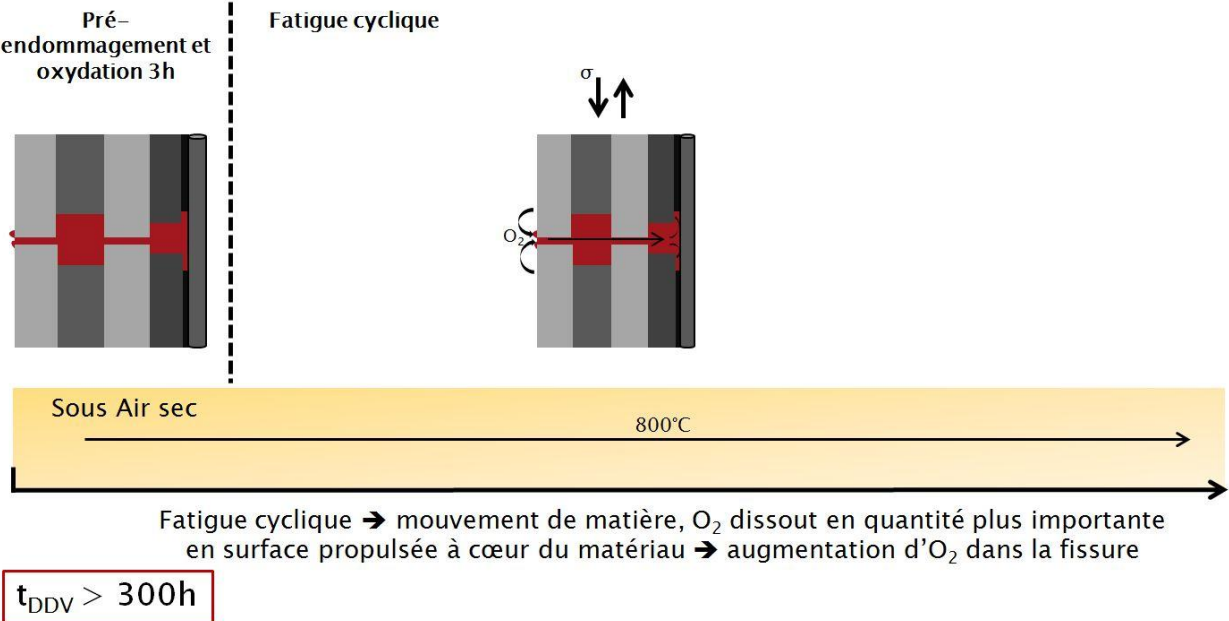


Figure VI-42 : Représentation schématique des phénomènes intervenant lors de l'essai de fatigue cyclique isotherme à 800°C

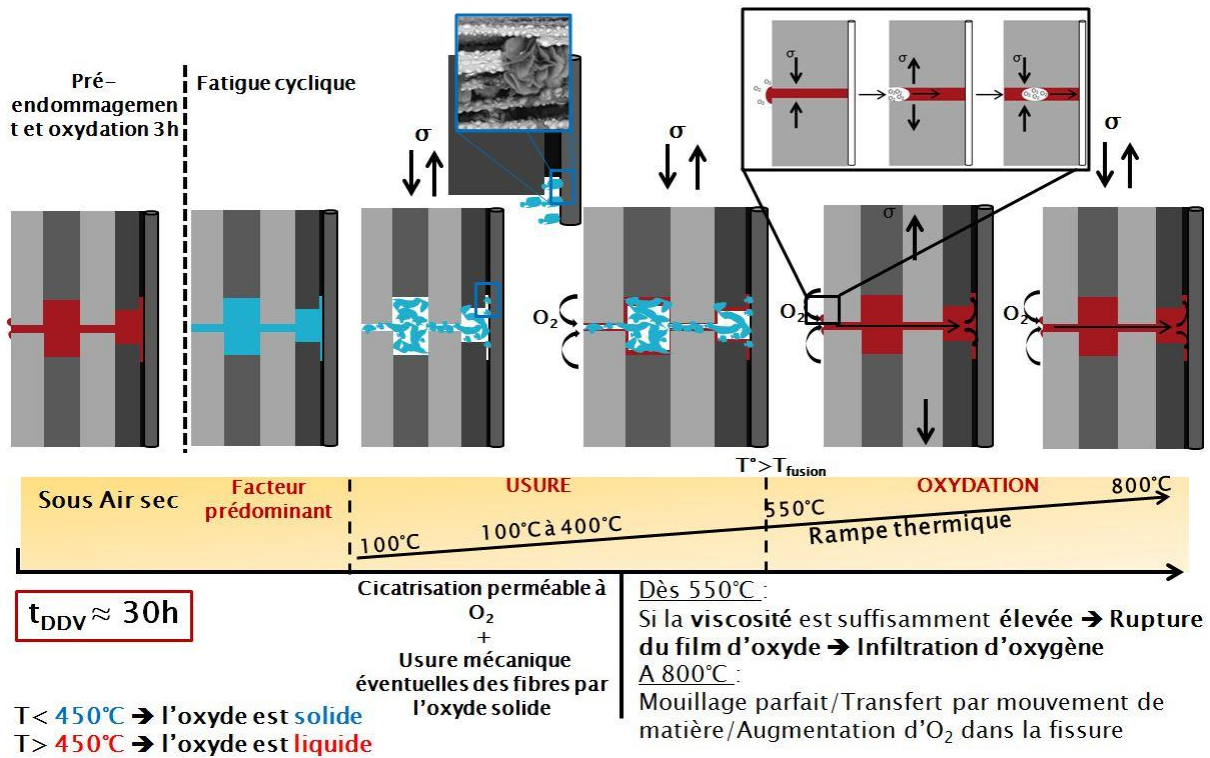


Figure VI-43 : Représentation schématique des phénomènes intervenant lors de l'essai de fatigue cyclique anisotherme

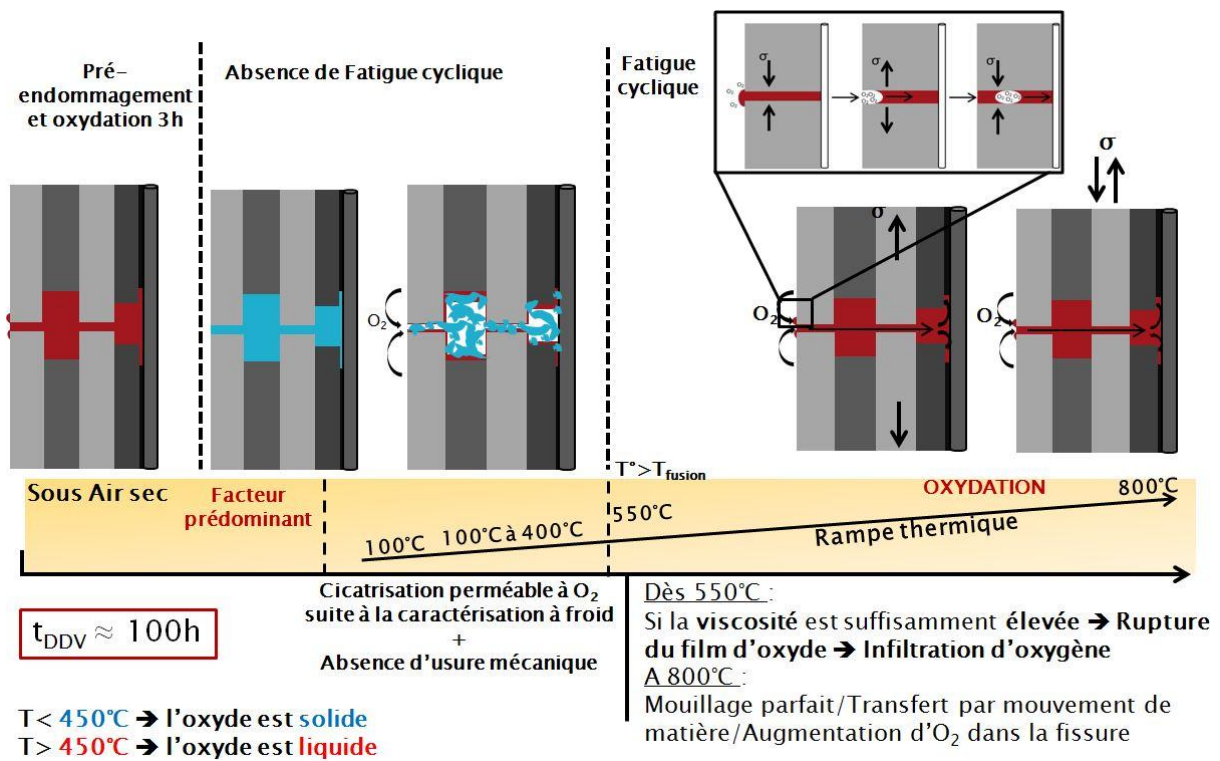


Figure VI-44 : Représentation schématique des phénomènes intervenant lors de l'essai de fatigue cyclique anisotherme avec la fatigue débutant dès 550°C

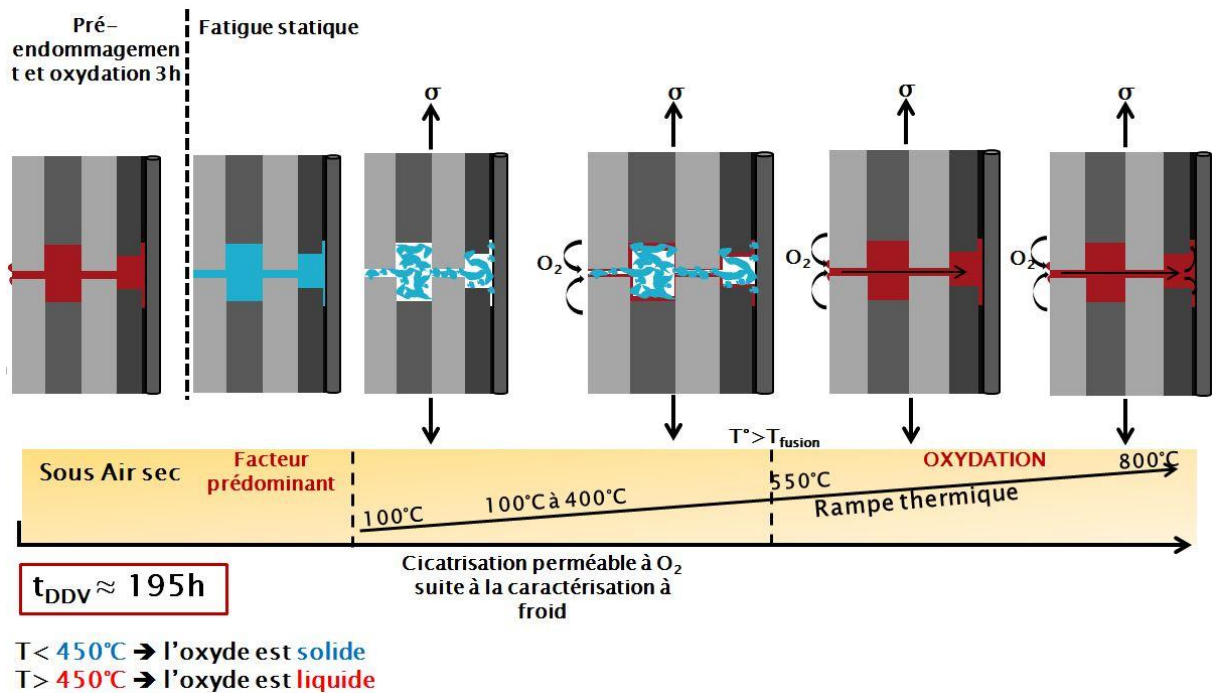


Figure VI-45 : Représentation schématique des phénomènes intervenant lors de l'essai de fatigue statique anisotherme

## Conclusion

La fatigue cyclique semble exacerber les phénomènes d'oxydation, surtout lors de l'interposition d'une rampe thermique avec un passage dans la fenêtre de température comprise entre 400°C et 600°C. En effet, une fois l'oxyde au sein du matériau, il a été montré que celui-ci pouvait venir reconstituer des liaisons interfaciales fortes. Or, le cyclage mécanique en présence de ces liaisons peut conduire à une usure des fibres voire éventuellement à leur rupture par frottement sur l'oxyde solide, expliquant ainsi la différence de durée de vie entre l'essai avec la fatigue cyclique imposée à partir de 100°C et celui où elle est imposée dès 550°C. De plus, l'alternance d'ouverture/fermeture des fissures empêche la formation d'un bouchon cicatrisant optimal et peut, par effet « piston », augmenter la quantité d'oxygène présent dans la fissure.

*Le phénomène prépondérant dans la ruine du matériau semble donc être l'oxydation et l'alternance entre oxyde solide/oxyde liquide. La fatigue cyclique semble jouer le rôle d'accélérateur répandant l'oxyde dans l'intégralité du matériau et usant les fibres lors du cyclage à basses températures.*



Synthèse, conclusions & perspectives



## Synthèse

L'ensemble des caractérisations réalisées a montré que la présence d'oxyde au sein du matériau a une influence directe sur son comportement mécanique à basse température.

Lorsque l'état d'endommagement favorise la formation d'un réseau de fissures généralisé à l'ensemble du matériau (fissures matricielles, inter et intra fils et décohésion fibre/matrice), le cyclage thermomécanique réalisé à 800°C sous atmosphère oxydante engendre un phénomène de rigidification. Deux cas sont possibles selon le type de cyclage réalisé :

- La contrainte maximale est supprimée à basse température

Le refroidissement du matériau sous charge entraîne la formation d'un bloc d'oxyde au sein des fissures qui empêche leur refermeture (scénario A, figure 1). Ceci est nettement visible grâce aux essais in-situ sous MEB et à la tomographie à rayon X. La matrice étant précontrainte en compression lors de la diminution de la charge, la liaison oxyde/bord de fissure est faible. Lorsque le matériau est à nouveau chargé, une décohésion entre l'oxyde solide et les bords de fissure apparaît dès que la contrainte dépasse celle du vieillissement précédent. Les glissements fibre/matrice étant rendus plus difficiles par la présence d'oxyde solide, le matériau présente une rigidification caractérisée par une augmentation de son module.

Avec l'augmentation du temps d'oxydation, les longueurs de décohésion sont de plus en plus importantes (i.e. l'interphase se volatilise). Lors du refroidissement, ces décohésions constituent une longueur sans glissement elle même de plus en plus importante et par conséquent une rigidification accrue du matériau. Ceci explique le fait que la hausse du module décrive une courbe pseudo-parabolique.

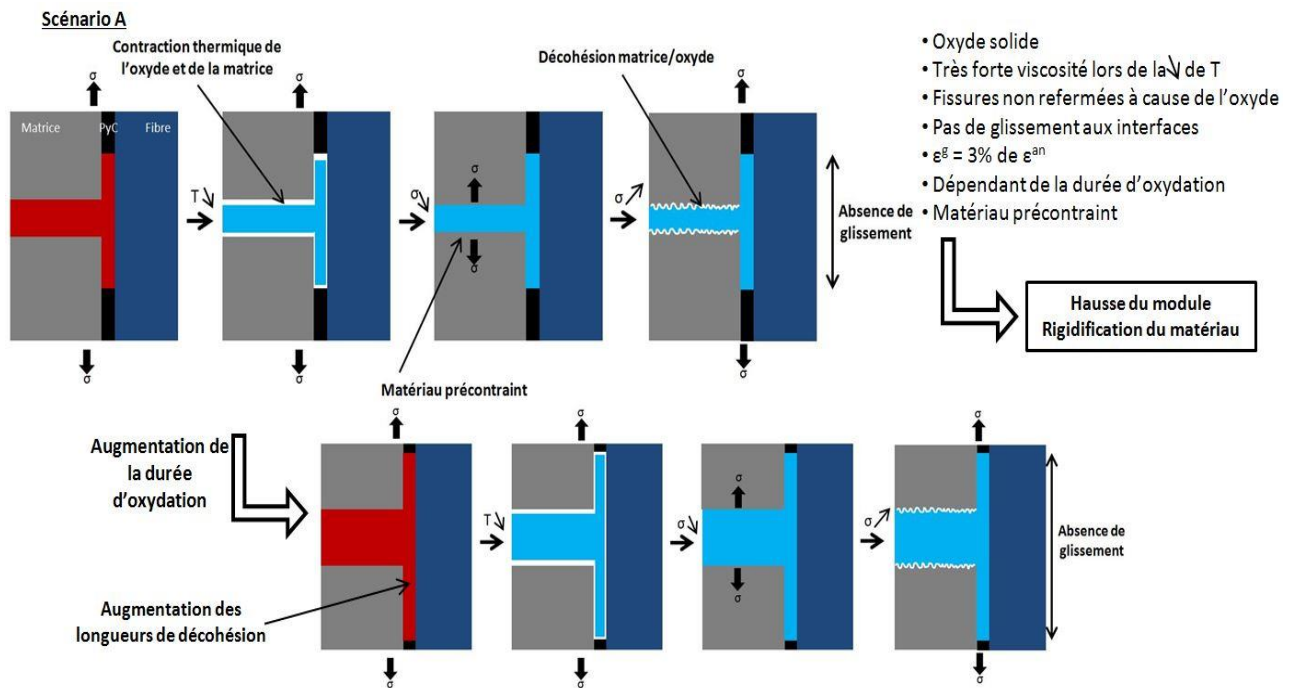


Figure 1 : Scénario envisagé du comportement du matériau lorsqu'un refroidissement est imposé alors que le matériau est encore sous charge



- La contrainte maximale est supprimée à haute température

Dans ce scénario B (figure 2), pour lequel la contrainte est supprimée alors que le matériau est encore à haute température (et donc que l'oxyde formé est encore liquide), le comportement du matériau est nettement différent. En effet, les essais in-situ montrent qu'une partie de l'oxyde présent dans la fissure alors qu'il est encore fluide peut être expulsé hors de celle-ci. La refermeture de la fissure n'est alors plus bloquée par l'oxyde solide comme dans le cas précédent. Par contre la fine épaisseur d'oxyde résiduel présent dans la fissure et solidifiée par le refroidissement entraîne de fortes liaisons interfaciales qu'il est nécessaire de "briser" lors de la remise sous charge du matériau. Le déchirement de cette fine couche d'oxyde est à l'origine de l'activité acoustique enregistrée lors de cette remise sous charge. La boucle de caractérisation plus ouverte que dans le cas précédent permet d'observer la présence de glissements une fois que cet arrachement interfacial est réalisé. De plus, la suppression de la charge alors que le matériau est encore à haute température place celui-ci dans un état initial identique quelle que soit la durée d'oxydation et la longueur de décohé-sion. Ceci explique l'indépendance observée de la hausse du module avec l'augmentation du temps d'oxydation.

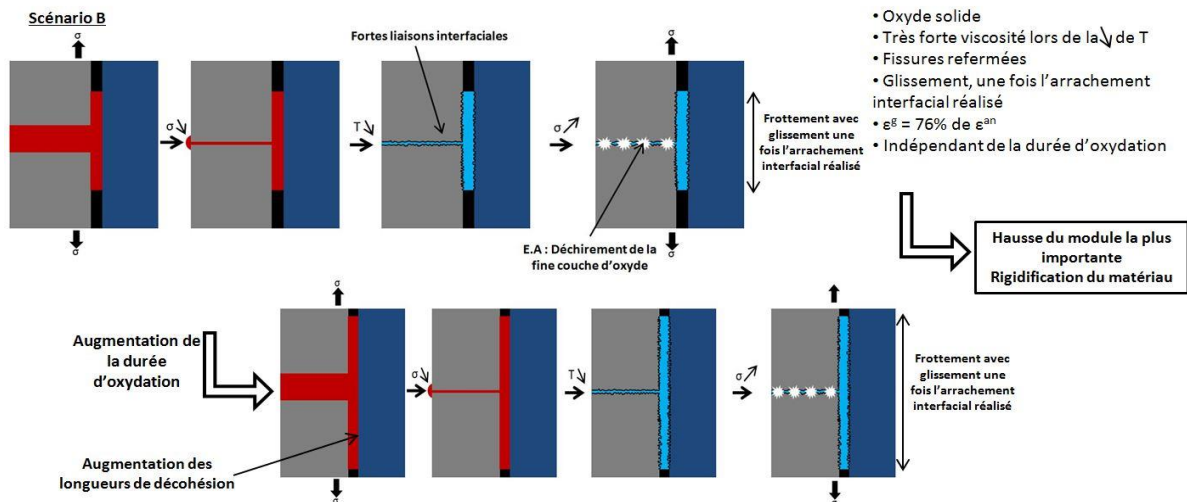


Figure 2 : Scénario envisagé du comportement du matériau lorsqu'un refroidissement est imposé après la diminution de la contrainte

Le type de cyclage réalisé engendre ainsi deux comportements distincts qui ne vont pas évoluer de la même façon au cours du temps mais qui conduisent tout deux à une rigidification du matériau lorsqu'il est sollicité à basse température.

Lorsque de la fatigue cyclique est réalisée simultanément à des rampes thermiques, la durée de vie du matériau diminue sensiblement (rampe thermique effectuée à la vitesse extrêmement lente 2°C/min pour une de cyclage mécanique de fréquence 1Hz). L'analyse des essais montre que l'alternance des états de l'oxyde, liquide/solide, liée au cyclage thermique peut engendrer une accélération de l'oxydation au sein du composite mais aussi de l'usure le long des surfaces frottantes entre les constituants. En effet, le refroidissement du matériau entraîne la solidification de l'oxyde. Lorsque la fatigue cyclique est effectuée à basse température (jusqu'à 400°C) cela brise le bouchon auto-cicatrisant formé par l'oxyde solide et conduit à deux conséquences : (i) l'oxyde solide use mécaniquement, par abrasion, les fibres et l'interphase et (ii) l'absence d'une cicatrisation optimale, quand les températures sont proches des 400/500°C, peut accélérer l'oxydation du matériau.

## Conclusion et perspectives

Les composites à matrice céramique auto-cicatrisante (SiC/[Si-B-C]) sont des matériaux très intéressants pour des applications aéronautiques. L'ajout de composés borés permet d'augmenter la plage d'utilisation de ces matériaux sous des environnements complexes ( $O_2/H_2O$ ) et des sollicitations thermomécaniques variées. Le principe auto-cicatrisant de ces matériaux, lié à la formation d'un verre borosilicaté ( $B_2O_3-SiO_2$ ) dès les basses températures, permet de venir combler les fissures et ralentir la diffusion des espèces oxydantes vers le renfort fibreux.

Ce travail s'inscrit dans la poursuite de la compréhension fine du comportement thermomécanique de ce matériau complexe, l'objectif étant de chercher à comprendre comment l'oxyde formé lors de l'exposition du matériau à des milieux oxydants peut influencer son comportement mécanique ultérieur. Les paramètres pris en compte pour ce travail ont donc été :

- L'état d'endommagement du matériau qui gouverne la localisation de l'oxyde.
- Les durées de maintien sous charge en condition oxydante qui influencent la quantité d'oxyde présente et les longueurs de décohesion.
- Le type de cyclage thermomécanique réalisé qui modifie l'état de l'oxyde présent dans la fissure.

L'isolement de l'influence de l'oxyde sur le comportement thermomécanique du matériau nécessite de connaître au préalable le comportement du matériau lors de sollicitations découplant les différents phénomènes thermomécaniques. Le travail a donc commencé par une analyse du comportement mécanique à température ambiante et atmosphère ambiante, afin de connaître le comportement « initial » du composite. Ces essais ont montré que le composite a **un comportement élastique endommageable** avec la présence de déformations résiduelles.

La mise en place d'une machine de traction, couplée à un tableau de gaz conçu et réalisé pour ces travaux de thèse, a permis d'effectuer des essais de traction à haute température sous une atmosphère contrôlée. Ainsi, **l'influence intrinsèque de la température** sur le comportement mécanique du matériau a pu être déterminée. Celle-ci est **négligeable sur l'allure globale du comportement mécanique** (à  $800^\circ C$ ). La réalisation de cycle thermique dans des conditions quasi-statique ou bien dynamique (trempe à l'eau) a montré qu'il existe **une fréquence**, certainement élevée, à partir de laquelle **le matériau s'endommage sous le seul effet de la fatigue thermique**.

Dans la suite du travail, un protocole expérimental a été mis en place et réalisé afin d'observer de manière précise l'influence de l'oxyde et de son état sur le comportement du matériau. Le domaine d'étude a été réduit à deux températures, et deux contraintes. Les températures de  **$800^\circ C$**  et de  **$400^\circ C$**  ont été retenues, la première permettant de se placer dans des conditions où le phénomène de volatilisation de l'oxyde dû à la présence d'humidité dans l'atmosphère (environ 1 kPa) est négligeable, la seconde, étant quant à elle inférieure à la température de début d'oxydation du matériau (ce qui permet de se placer dans des conditions non oxydantes). La première contrainte de **72 MPa** est située immédiatement à la suite du domaine élastique réversible du matériau : le réseau de fissures étant localisé au sein du sealcoat, aucune fissure n'arrive en contact des fibres. A l'inverse, la seconde contrainte choisie (**156 MPa**) favorise la présence d'un réseau de fissures généralisé à l'ensemble du matériau avec des fissures inter et intra fils ainsi que des décohesion fibres/matrice. La localisation de l'oxyde au sein du matériau étant gouvernée par le réseau de

fissure que l'oxyde va pouvoir combler, le suivi des essais avec deux réseaux de fissures bien distincts a donc permis d'observer l'influence de cette localisation de l'oxyde et de sa quantité.

Les différents essais réalisés ont permis de mettre en évidence un phénomène de rigidification (par rapport au module évalué à haute température) du matériau lorsque celui-ci est refroidi après être resté un certain temps dans des conditions favorisant la formation de verre autocicatrisant, et cela quel que soit son état d'endommagement. Par contre, selon le type de cyclage thermomécanique réalisé, l'origine de cette rigidification est variable :

- Si le refroidissement du matériau a lieu alors que la charge est encore appliquée, l'oxyde solide dans la fissure engendre :
  - o Un blocage de la refermeture de la fissure lors de la diminution de la charge.
  - o Une précontrainte du matériau (en compression pour la matrice en traction pour les fibres).
  - o Des liaisons interfaciales reconstituées et fortes.

Lors de la remise sous charge du matériau, il y a absence d'émission acoustique et le phénomène de rigidification est dépendant de la durée d'oxydation et donc de la propagation des longueurs de décohésion au cours du temps.

- Si le refroidissement a lieu après la diminution de la charge :
  - o L'oxyde liquide peut en partie être rejeté de la fissure lors de la diminution de la charge à haute température.
  - o La refermeture de la fissure n'est pas bloquée par l'oxyde.

Lors de la remise sous charge, une activité acoustique est enregistrée induite par la rupture de la fine couche d'oxyde solide présente dans la fissure. Par contre, la rigidification est indépendante de la durée d'oxydation, ainsi que de la propagation des longueurs de décohésion.

L'état d'endommagement du matériau, qui gouverne la propagation de l'oxyde au sein du matériau, influence directement le phénomène de rigidification. **Un endommagement important**, entraînant un réseau de fissures étendu à l'intégralité du matériau, conduit à un **phénomène de rigidification plus prononcé**.

Lors du refroidissement du matériau, l'état de l'oxyde (**sa viscosité et sa mouillabilité**) évolue fortement. Sa viscosité augmente et sa mouillabilité se dégrade (au-dessous de 800°C). Afin de mettre en évidence une influence sur le phénomène de rigidification du matériau, un nouveau protocole expérimental a été réalisé. Dans celui-ci, au lieu d'avoir un refroidissement direct entre la température d'étude et 100°C (température considérée comme proche de la température ambiante), le refroidissement a été effectué par palier de 100°C avec, à chaque palier, des caractérisations mécaniques.

Les résultats ont montré que l'accroissement de la viscosité de l'oxyde entraîne une rigidification du matériau qui s'observe par une hausse du module fourni par les caractérisations mécaniques. La rigidification du matériau est donc progressive et devient très importante dès que la température est

inférieure à 400°C, température de solidification de l'oxyde. Les tendances montrent que plus les durées de vieillissement à 800°C augmentent, plus le phénomène de rigidification débute tôt, c'est-à-dire pour des températures de plus en plus élevées (proches des 600°C).

L'oxyde, qui comble les fissures via le principe d'auto-cicatrisation, modifie le comportement mécanique du matériau lorsque celui-ci subit un refroidissement. Il devient plus visqueux et de ce fait renforce les liaisons interfaciales. Cependant, des essais de tractions résiduelles effectués sur des éprouvettes vieilles contenant de l'oxyde solide ont montré que ce phénomène de rigidification n'a au final que peu d'influence sur le comportement mécanique ultérieur du matériau. En effet, lorsque l'endommagement initial est suffisamment important pour permettre à l'oxyde de pénétrer au cœur du matériau, c'est-à-dire le long des interfaces, l'oxyde solide modifie **les cinétiques d'endommagement**, mais **ne modifie pas les valeurs de contrainte et déformation à rupture du composite**. La présence de l'oxyde solide empêchant la refermeture des fissures vient précontraindre le matériau (**avec une matrice en compression et des fibres en traction**) et augmenter ainsi son domaine élastique. A l'inverse, si l'endommagement ne permet pas le développement d'un réseau de fissure suffisamment important pour entraîner un phénomène de rigidification (accompagné d'un état global précontraint), **le comportement résiduel du matériau est très similaire à celui d'un matériau sain**.

Les caractérisations précédentes, ayant permis de visualiser l'effet de rigidification du matériau, ont été faites dans des conditions quasi-statiques. Or, le matériau est destiné à être utilisé pour la réalisation de pièces subissant également de la fatigue cyclique, qui va jouer un rôle primordial sur la répartition de l'oxyde. En effet, l'alternance rapide d'ouverture et de fermeture des fissures engendre des mouvements de matière au niveau de l'oxyde cicatrisant. Lorsque celui-ci est solide (i.e. à basse température), la fatigue cyclique brise l'oxyde présent dans les fissures et diminue l'étanchéité de la protection autocicatrisante lors du prochain passage à haute température. Quand l'oxyde est liquide (i.e. à haute température), la fatigue cyclique accélère la répartition de l'oxyde au sein du matériau, que cela soit vers le fond des fissures et des décohésions, ou bien vers l'extérieur avec le rejet d'une certaine quantité d'oxyde.

Les séries d'essais couplant fatigue cyclique et rampe thermique ont mis en évidence l'influence qu'a l'alternance rapide d'ouverture et de fermeture des fissures sur l'oxyde cicatrisant, qu'il soit solide ou liquide. La fatigue cyclique exacerbe les phénomènes d'oxydation, surtout lors de la réalisation de rampes thermiques avec un passage dans la gamme de température entre 400 et 600°C. Cette alternance d'ouverture/fermeture des fissures empêche la formation d'un bouchon cicatrisant optimal et peut augmenter la quantité d'oxygène présent dans la fissure par effet « piston ». **Le phénomène prépondérant dans la ruine du matériau reste l'oxydation et l'alternance entre oxyde solide/oxyde liquide. La fatigue cyclique joue le rôle d'accélérateur** pour reprendre l'oxyde dans l'intégralité du matériau et use les fibres lors du cyclage à basse température.

L'ensemble de ces caractérisations a certes été réalisée dans des conditions qui sont relativement éloignées des conditions que les pièces peuvent subir lors d'un cycle moteur, mais ceci était nécessaire afin de permettre une meilleure compréhension des divers phénomènes pouvant intervenir. Néanmoins, les pièces devant être fabriquées avec un tel matériau vont subir des cyclages thermiques autour de la température « **critique** » de 450°C, lors d'un vol court courrier. Ainsi, même

si durant le vol la température minimale est proche de 350°C, **le phénomène de rigidification** peut avoir lieu dès que l'endommagement est suffisamment important.

La première perspective de ce travail s'inscrit dans ce contexte avec la réalisation d'essai dans des conditions expérimentales plus proche d'un vrai cycle moteur (que cela soit en termes de température/fréquence/contrainte) sur des pièces technologiques et non plus sur des éprouvettes afin de bien visualiser l'influence du phénomène de rigidification lors de sollicitations thermomécaniques plus complexes : traction hors axes des fibres, gradient de température...

De nombreux modèles couplent mécanique et chimie pour simuler du mieux possible le comportement des composites à matrice céramique autocicatrisante (les modèles de Elen Hemon, Francis Rebillat ou encore Grégory Perrot) [Hemon-2013, Rebillat-2005, Rebillat-2014, Perrot-2015]. Mais actuellement aucun modèle ne prend en compte la modification du comportement du matériau induit par la solidification de l'oxyde. Ces travaux sont une première approche expérimentale pouvant servir à enrichir les modèles existants en incorporant cette notion de changement d'état de l'oxyde en fonction d'un cyclage thermique.

Enfin, ces travaux, qui ont nécessité la mise en place de protocoles expérimentaux complexes, peuvent servir de méthodologie transposable à d'autres matériaux susceptibles de former un oxyde vitreux, que cela soit par l'intermédiaire d'une matrice auto-cicatrisante ou lorsque l'interphase n'est plus en pyrocarbone mais en nitrure de bore (BN). En effet, dans ce dernier cas, l'oxyde se trouve directement en contact des fibres, ce qui peut entraîner un phénomène de rigidification plus important ou d'usure des interfaces lors de cyclages mécanique à une température inférieure à la température de fusion de l'oxyde (i.e. lorsque l'oxyde est solide).

## Références Bibliographique

### **Airbus-2015**

Airbus Global Market Forecast (GMF) « *Flying by Numbers* », 2015

### **Baste-1992**

S. Baste, R. El Guerjouma et B. Audoin « *Effect of Microcracking on the Macroscopic Behaviour of Ceramic Matrix Composites: Ultrasonic Evaluation of Anisotropic Damage* », *Mech. Mater.*, 14[1], pp. 15-31, 1992

### **Baste-1996**

S. Baste, R.E. Bouazzaoui et G. Camus « *Development of damage in a 2D woven C/SiC composite under mechanical loading: II. Ultrasonic characterization* » *Comb. Sci. Tech.*, 56, pp. 1363–1372, 1996

### **Berger-1998**

M.H. Berger, A.R. Bunsell et N. Hochet, « *Microstructure and high temperature mechanical behavior of new polymer derived SiC based fibers* », *Ceramic engineering and science proceedings*, 19, pp. 39-46, 1998

### **Bernstein-1988**

Bernstein J et Koger T.B, « *Carbon film oxidation - undercut kinetics* », *Journal of the Electrochemical Society*, 135, pp. 2086-2090, 1988

### **Bertrand-1998**

S. Bertrand, « *Amélioration de la durée de vie de composites SiC/SiC à interphases nanoséquencées (PyC/SiC)<sub>n</sub> et (BN/SiC)<sub>n</sub>* », Thèse université Bordeaux 1, N° 1927, 1998

### **Bodet-1996**

R. Bodet, N. Jiab et R. E. Tressler, « *Microstructural Instability and the Resultant Strength of Si-C-O (Nicalon) and Si-N-C-O (HPZ) Fibres* » *Journal of the European Ceramic Society*, 16, pp. 653-664, 1996

### **Boeing-2015**

Boeing, « *Perspectives de marché à 20 ans* », Communiqué de presse, 11 Juin 2015

### **Bouillon-2005**

E. Bouillon, C. Louchet, P. Spriet, G. Ojard, D. Feindel, C. Logan, K. Rogers, T. Arnold « *Post engine test characterization of self sealing ceramic matrix composites for nozzle seals in gaz turbine engines* », 29<sup>th</sup> International Conference on Advanced Ceramic and Composites, 2005

### **Brückner-1966**

V.R. Brückner, « *Physikalisch-chemische untersuchungen im system B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>* », *Glastechn. Ber.*, 39, pp. 283-293, 1966

### **Buchanan-1995**

R.M. Buchanan, F.E. Henn, N. Jiang et D.A. Stevenson, « *Permittivity and AC conductivity in Yttria-stabilised zirconia.* », *Applied Physics*, 515–, 1995

### **Bunsell-1999**

A. R. Bunsell et M. H. Berger, « *Fine ceramic fibers* » CRC Press, 1999

### **Bunsell-2006**

A. R. Bunsell et A. Piant, « *A review of the development of three generations of small diameter silicon carbide fibres* », *Journal of Materials Science*, 41, pp. 823-839, 2006

### **Carrère-1996**

P. Carrère, « *Comportement thermomécanique d'un composite de type SiC/SiC* », Thèse Université de Bordeaux 1, N° 1592, 1996

### **Caty-2016**

O. Caty, V. Mazars, R. Bertrand, S. Denneulin, G. Couegnat, G. Vignoles, « *Application of X-Ray computed micro-tomography to the study of damage, self healing and oxidation of thermostructural composite* », ECCM17 - 17th European Conference on Composite Materials, Munich, Germany, 26-30th June 2016

**Charles-1962**

R.J Charles et W.B. Hillig, « *The kinetics of glass failure by stress corrosion* », Symposium on Mechanical Strength of Glass and Ways of Improving It, Florence, Italy, pp. 511-527, 1962

**Chermant-1989**

J.L. Chermant « *Les céramiques thermomécaniques* », Paris : Les Presses du CNRS, 201p, 1989

**Chollon-2000**

G. Chollon, « *Oxidation behaviour of ceramic fibres from the Si-C-N-O system and related sub-systems* », J. Eur. Ceram. Soc., 20, pp. 1959-1974, 2000

**Chollon-2001**

G. CHOLLON, A. Guette, C. LABRUGERE, D.L. Jiang, J.L. Bruneel, M. Couzi, et al. « *Characterization of nearly stoichiometric SiC ceramic fibres* » J. Materials Science, pp. 2371–2381, 2001

**Christin-2002**

F. Christin, « *Design, Fabrication, and Application of Thermostructural Composites (TSC) like C/C, C/SiC, and SiC/SiC Composites* », Advanced Engineering Materials, 4, pp. 903–912, 2002

**Christin-2005**

F. Christin, « *A Global Approach to Fiber nD Q2 Architectures and Self-Sealing Matrices: From Research to Production* », Int. J. Appl. Ceram. Technol., 2, pp. 97–104, 2005

**Chupka-1956**

W. Chupka, M. Inghram et R. Porter, « *Mass spectrometric study of gaseous species in B-B2O3 system* », J. Phys. Chem., 25, pp. 498-501, 1956

**Collombet-1985**

F. Collombet, « *Modélisation de l'endommagement du béton sous compression triaxiale.* » Mémoire de D.E.A., Université de Paris 6, 1985.

**Courtois-1992**

Courtois C, « *Protection contre l'oxydation de composite Cf/SiCm par dépôt chimique en phase vapeur (TiB2, Si3N4)* », Thèse université de Limoges, N° 0179, 1992.

**Cutard-1993**

T. Cutard, « *Caractérisation ultrasonore à haute température et sous contrainte de traction de composites céramique-céramique.* » Thèse Université de Limoges, 1993

**Deal-1975**

B. E. Deal & A. S. Grove, « *General relationship for the thermal oxidation of silicon* », J.Appl. Pys., 36, pp. 3370-78, 1975

**De Bilbao-2010**

E. De Bilbao, E. Blond, C. Michel, T. Cutard, N. Schmitt, J. Poirier- « *Identification du module d'Young de matériaux réfractaires à base SiC* »- Matériaux 2010, Nantes, France, 2010

**Delcamp-2008**

A. Delcamp, « *Protection de fibres base SiC pour composite à matrice céramique* », Thèse Université de Bordeaux I, N° 3729 2008.

**De Melo-Loseille-2010**

O. DE MELO-LOSEILLE, « *Prévision de la durée de vie des composites à matrice céramique auto cicatrisante, en fatigue statique, à haute température ( $\leq 800^{\circ}\text{C}$ ).* » Thèse univerversité Bordeaux 1, N° 4010, 2010

**Dietrich-1991**

H. Dietrich, « *Carbon/carbon protected/protected* » Materials engineering, 108, pp. 34–35, 1991

**Droillard-1994**

C. Droillard, J. Lamon et X. Bourrat, « *Influence of interfacial failure Mode on the stress-Strain Behavior and Fracture Toughness of 2D SiC/SiC Composites with Multilayered interphases* » Fall Meeting, Materials Research Society, Boston, pp. 659-666, 1994

**Evans-1994**

A.G. Evans, E. Vagaggini et J-M. Domergue, « *Methodology for Relating the Tensile Constitutive Behavior of Ceramic-Matrix Composites to Constituent Properties* » J. Am. Ceram. Soc., 77, N° 6, pp. 1425-1435, 1994

**Evans-1995**

A.G. Evans, F.W. Zok et R.M. McMeeking, « *Fatigue of ceramic matrix composites.* » Acta Metallurgica materialia, 43[3], pp. 859-875, 1995

**Evans-1995 B**

A.G. Evans, E. Vagaggini et J-M. Domergue, « *Relationships between Hysteresis Measurements and the Constituent Properties of Ceramic Matrix Composites: I, Theory* » Journal of the American Ceramic Society, 78, pp 2709–2720, 1995

**Fahrenholtz-2005**

W. G. Fahrenholtz, « *The ZrB<sub>2</sub> Volatility Diagram* », Journal of the American Ceramic Society, 88[12], pp. 3509–3512, 2005

**Fantozzi-1997**

G. Fantozzi, P. Reynaud, A. Dalmaz et D. Rouby, « *Mechanical stiffening of ceramic matrix composites induced by cyclic fatigue* » Key Engineering Materials, 132-136, pp 1906-1909, 1997

**Farizy-2002**

G. Farizy, « *Mécanisme de fluage sous air de composite SiCf-SiBC, à matrice auto-cicatrisante* », Thèse université de Caen, 2002.

**Fergus-1990**

J.W. Fergus et L.W. Worell, « *The Oxidation of Chemically Vapor Deposited Silicon Carbide.* » Corrosion & Corrosive degradation of Ceramics, pp. 43–51, 1990

**Filipuzzi-1991**

L. Filipuzzi, « *Oxydation des composites SiCf/SiCm et de leur constituants : approche expérimentale, modélisation et influence sur le comportement mécanique* », thèse université Bordeaux 1, N° 593, 1991

**Flightpath2050-2011**

Flightpath 2050, « *Europe's Vision for Aviation* » Report of the High Level Group on Aviation Research, 2011

**Frêne-1990**

J. Frêne, D. Nicolas, B. Degueurce, D. Berthe, M. Godet, « *Lubrification hydrodynamique – Paliers et Butées* » Collection de la DER EDF, 1990

**Frety-1990**

N. Frety, M. Boussuge. « *Relationship between high temperature development of fibre-matrix interfaces and the mechanical behaviour of SiC-SiC composites* » Comp. Sci. & Tech., Vol. 37 - pp. 177-189, 1990

**Frety-1992**

N. Frety, R. Molins, M. Boussuge, « *Oxidizing ageing effects on SiC-SiC composites* », J. of Mat. Sci., 27, pp. 5084-5090, 1992

**Forio-2000**

P. Forio. « *Comportement thermomécanique et durée de vie d un composite SiC/SiC a matrice sequencee et autocicatrisante.* » thèse université Bordeaux 1, 2000

**Forio-2004**

P. Forio, F. Lavaire, et J. Lamon, « *Delayed Failure at Intermediate Temperatures (600°–700°C) in Air in Silicon Carbide Multifilament Tows* » J. Am. Ceram. Soc., 87, pp. 888–893, 2004

**Garitte-2007**

E. Garitte, « *Etude de l'oxydation/corrosion des composites céramiques* », Thèse université Bordeaux 1, N°3484, 2007

**Gauthier-2006**

W. Gauthier « *Rupture différée en fatigue statique, aux températures intermédiaires (<800°C), de fils et de fibres à bases de carbure de silicium* », Thèse université Bordeaux 1, N° 3303, 2006

**Gee-1991**

S.M. Gee, J.A. Little, « *Oxidation behaviour and protection of carbon carbon composites* », Journal of materials science, 26, pp. 1093-1100, 1991



**Gouadec-2001**

G. Gouadec, « *Analyse (micro)-mécanique et (nano)-structurale de solides hétérogènes par spectroscopie raman* » Thèse université de Rennes, N° 2493, 2001

**Goujard-1994**

S. Goujard, L. Vandenbulcke et H. Tawil, « *Oxydation behaviour of 2D and 3D C/SiC thermostructural materials protected by CVD polylayers coatings* », J.Mat.Science, 29, pp. 6212-6220, 1994

**Grente-2001**

K. Grente, « *Amélioration de la résistance à la corrosion à haute température de composites à matrice céramique élaborés par voie gazeuse* » Thèse université Bordeaux 1, N° 2784, 2004

**Grippon-2013**

E. Gripon- « *Endommagement et micro fissuration d'un composite a matrice céramique tisse 3D : approche multi-échelle et évaluation ultrasonore* », Thèse université Bordeaux 1, N° 4908, 2013

**Guillaumat-1994**

L. Guillaumat, « *Microfissuration des CMC : relation avec la microstructure et le comportement mécanique* », Thèse université Bordeaux 1, 1994

**Guiomar-1996**

N. Guiomar, « *Caracterisation physico-chimique et microstructurale de ceramiques sic issues de polymeres precurseurs-application a l'elaboration de composites a matrices céramiques* », Thèse 1996

**He-1994**

M. Y. HE, B.-X. Wu, A. G. Evans et J. W. Hutchinson, « *Inelastic strains due to matrix cracking in unidirectional fiber-reinforced composites* », Mechanics of Materials, 18, pp. 213-229, 1994

**Hemon-2013**

E. Hemon, « *Modèles multi-niveaux de prévision des durées de vie en fatigue des structures composites à matrice céramique pour usage en turbomachines aéronautiques* », thèse université Bordeaux 1, 2013

**Hetherington-1964**

G. Hetherington, K. H. Jack & J. C. Kennedy, « *The viscosity of vitreous silica* », Physics and Chemistry of Glasses, 5, pp. 130-136, 1964

**Holmes-1990**

J.W. Holmes et S.F. Shuler, « *Temperature rise during fatigue of fibre reinforced ceramics.* » Materials Science Letters, 9, pp. 1290-1291, 1990

**Holmes-1994**

J.W. Holmes, X. Wu, B.F. Sorensen, « *Frequency dependence of fatigue life and internal heating of a fiber-reinforced/ceramic-matrix composite.* », Journal of the American Ceramic Society, 77[12], pp. 3284-3286, 1994

**Huger-1992**

M. Huger, « *Oxydation et endommagement d'origine thermique, évalués par techniques ultrasonores à hautes températures de composites SiC/C/SiC non protégés* », Thèse Université de Limoges, 1992

**Jones-2000**

R.H. Jones, C.H. Henager Jr, C.A. Lewinsohn et C.F. Windisch JR. « *Stress-Corrosion Cracking of silicon Carbide Fiber/Silicon Carbide Composites* » Journal of the American Ceramic Society, 83, pp. 1999-2005, 2000

**Jones-2005**

R.H. Jones et C.H. Henager Jr. « *Subcritical crack growth processes in SiC/SiC ceramic matrix composites* », Journal of the European Ceramic Society, 25, pp. 1717-1722, 2005

**Kachanov-1958**

L.M. Kachanov « *Time of the rupture process under creep conditions* » - Izv Akad Nauk S.S.R. Otd Tech Nauk, 8, pp.26-31, 1958

**Kaflou-2006**

A. Kaflou « *Etude du comportement des interfaces et des interphases dans les composites à fibres et à matrices céramiques* », Thèse Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, N° 0018, 2006.

**Kim-1991**

H.E. Kim, A. J. Moorhead, « *Strength of Nicalon silicon carbide fibers exposed to high-temperature gaseous environments* », Journal of the American Ceramic Society, 74, p. 666-669, 1991

**Kotil-1990**

T. Kotil, J.W. Holmes et M. Comninou M. « *Origin of hysteresis observed during fatigue of ceramic composites.* », Journal of the American Ceramic Society, 73[7], pp. 1879-1883, 1990

**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, pp. 1503-1512, 1989

**Lamon-2001**

J. Lamon, « *A micromechanics-based approach to the mechanical behavior of brittle-matrix composites* », Composites Science and Technology, 61, pp. 2259-2272, 2001

**Lamouroux-1999**

F. Lamouroux, S. Bertrand, R. Pailler, R. Naslain, M. Cataldi, « *Oxidation-resistant carbon-fiber-reinforced ceramic-matrix composites* », Composites Science and Technology, 59, pp. 1073-1085, 1999

**Lamouroux-2001**

F. Lamouroux, E. Bouillon, J.C. Cavalier, P. Spriet, G. Habarou, « *An improved long life duration CMC for jet aircraft engine application* », High Temperature Ceramic-Matrix Composites IV, HT-CMC IV, Munich, Germany, pp. 783-788, 2001

**Lecoustumer-1993**

P. Lecoustumer, M. Monthieux, et A. Oberlin, « *Understanding Nicalon fiber* », Journal of the European Ceramic Society, 11, pp. 95-103, 1993.

**Lewinsohn-1998**

C.A. Lewinsohn, R.H. Jones, G.E. Youngblood, C.H. Henager Jr, « *Fiber creep rate and high-temperature properties of SiC/SiC composites* », Journal of Nuclear Materials, 258- 263, Part 2, pp. 1557-1561, 1998

**Mah-1984**

T. Mah, N.L. Hecht, A.P. Katz, H.M. Kim et D.E. McCullum, « *Thermal stability of SiC fibres (Nicalon)* » J.Mater.Sci., pp. 1191-1201, 1984

**Marshall-1992**

D.B. Marshall, « *Analysis of Fiber Debonding and Sliding Experiments in Brittle Matrix Composites* » - Acta. Metall. Mater., 40, pp. 427-42, 1992

**Martin-1998**

E. Martin, « *Microraman study of crystallographic defects in SiC crystals* », Solids-State Electronics, 42, pp. 2309-14, 1998

**Martin-2003**

X. Martin, « *Oxydation/Corrosion de matériaux composites (SiCf/SiBCm) à matrice auto-cicatrisante* », Thèse université Bordeaux 1, N° 2749, 2003

**Mazerat-2012**

S. Mazerat « *Fibres de renfort pour composites SiC/SiC : amélioration et corrélation de la durée de vie sous air à T<900°C avec la réactivité chimique* », Thèse Université de Bordeaux I, N° 4554, 2012.

**Mizuno-1996**

M. Mizuno, S. Zhu, Y. Nagano et al. « *Cyclic-fatigue behavior of SiC/SiC composites at room and high temperatures.* » Journal of the American Ceramic Society, 79, pp. 3065-3077, 1996,

**Moëvus-2007**

M. Moëvus, « *Mécanismes d'endommagement, émission acoustique et durées de vie en fatigue statique du composite SiC/[Si-B-C] aux températures intermédiaires (<800°C)* », Thèse université Bordeaux 1, N° 0114, 2007

**Morvan-1997**

J.-M. Morvan, « *Comportement anélastique des matériaux composites à matrice céramique* », Thèse université Bordeaux 1, N° 1797, 1997

**Napolitano-1965**

A. Napolitano, P.B. Macedo & E.G. Hawkins, « *Viscosity and density of boron trioxide* », J. Am. Ceram. Soc., 48, pp. 613-616, 1965

**Naslain-1995**

R. Naslain « *The concept of layered interphases in SiC/SiC* » High-temperature ceramic-matrix composites II: Manufacturing and materials development, 58, pp. 400, 1995

**Naslain-2004**

R.Naslain, A.Guette, F.Rebillat, R.Pailler, F.Langlais, X.Bourrat, « *Boron-bearing species in ceramic matrix composites for long-term aerospace applications* », Journal of solid State Chemistry, 177, pp. 449-456, 2004

**Norton-1961**

F. J. Norton, « *Permeation of gaseous oxygen through vitreous silica.* » Nature, 4789, pp.701, 1961

**Nualas-2013**

F. Nualas, « *Fonctionnement en oxydation de matériaux composites céramiques (CMC) dans des environnements aéronautiques* », Thèse université Bordeaux 1, N° 4956, 2013

**Olivier-1998**

C. Olivier, « *Elaboration et étude du comportement mécanique de composites unidirectionnels C/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.* » Thèse de Doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées, Université de Lyon, N° 0035, 1998

**Opila-1997**

Opila E.J et Hann R.E.Jr, « *Paralinear oxidation of CVD SiC in water vapor* », Journal of the American Ceramic Society, 80, pp. 197-205, 1997

**Opila-1999**

E. J. Opila, « *Variation of the oxidation rate of silicon carbide with water vapor pressure* », J. Am. Ceram. Soc., 82, pp. 625-36, 1999

**Pallier-2012**

C. Pallier, G.Chollon ,P. Weisbecker, F. Teyssandier, C. Gervais et F. Sirotti, « *Structural changes of CVDSi-B-C coatings under thermal annealing* », Surface & Coatings Technology, 215, pp. 178-185, 2012

**Papakonstantinou-2001**

C. Papakonstantinou, P. Balaguru, R. Lyon, « *Comparative study of high temperature composites* » Composite Part B, 32, pp.637-649, 2001

**Parkins-1982**

D.W. Parkins, W.T. Stanley, « *Characteristics of an Oil Squeeze Film* », Journal of Lubrication Technology, 104, pp. 497-503, 1982

**Pasquier-1997**

S. Pasquier, « *Comportement thermomécanique d'un composite de type SiC/SiC à interphase séquencée, effet de l'environnement* », Thèse université Bordeaux 1, N° 1727, 1997

**Penas-2002**

O. Penas, « *Etude de composites SiC/SiBC à matrice multiséquencée en fatigue cyclique à hautes températures sous air* », Thèse de L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, N°0086, 2002

**Perrot-2015**

G. Perrot, « *Modélisation du comportement des composites à matrice céramique auto-cicatrisante sous charge et atmosphère oxydante* » Thèse université Bordeaux 1, 2015

**Piquero-1995**

T. Piquero, « *B<sub>4</sub>C+SiC codeposition by RCVD on a graphite substrate* », J. Mat. Synthesis Processing, 3, pp. 231-245, 1995

**Pluvinage-1993**

P. Pluvinage, A. Parvizi-Majidi et T.W. Chout, « *High temperature behavior of 2D-woven and 3D braided SiC/SiC composites* » In A.R. Bunsell, A. Kelly, A. Massiah, Eds, Proc. of High Temperature Ceramic-Matrix Composites I, HT-CMC I, Abington Cambridge, England : Woodhead Pub, pp. 675-682, 1993

**Puyoo-2012**

G. Puyoo « *Augmentation de la durée de vie de composite à matrice céramique : rôle des fibres Si-C-O et des interphases B-C-N* », Thèse Université de Bordeaux I, N° 4497, 2012

**Quémard-2005**

L. Quémar, « *Corrosion à haute température et à haute pression de composites thermostructuraux à matrice séquencée SiCf/[Si,B,C]m* ». Thèse Université de Bordeaux 1, 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, pp. 2607-2616, 2001

**Rebillat-2002**

F. Rebillat, « *Oxydation/corrosion des composites à matrice céramique* », HDR de l'université Bordeaux 1, 2002

**Rebillat-2005**

F. Rebillat, « *Original 1D modeling of composites with complex architectures*», Procs. 5<sup>th</sup> Int. Conf on High Temperature Ceramix Matrix Composite (HT-CMC5) Seattle, WA, 315-320, 2005

**Rebillat-2014**

F. Rebillat, « *Advances in Self-Healing CMCS* », chapter 16, "Advances in Ceramic-Matrix Composites", edited by I.M. Low, Woodhead, serie in Composites Science and Engineering: Number 45, ISBN 978-0-85709-120-8, pp. 369-398, 2014

**Rebstock-1997**

K. Rebstock, M. Aparicio, A. Duran et W.D. Vogel, « *Reinfiltration Processes for polymer derived fiber reinforced ceramics* », Key Engineering Materials, vols. 127/31 pp. 287-294, 1997

**Reynaud-1993**

P. Reynaud, M. Bourgeon et G. Fantozzi, « *Modelling of temperature effect on the cyclic fatigue behaviour of ceramic matrix composites.* » Ceramic Bulletin, pp. 415-419, 1993

**Reynaud-1994**

P. Reynaud, P. Douby et G. Fantozzi, « *Effects interfacial evolutions on the mechanical behaviour of ceramic matrix composite during cyclic fatigue* », Scripta Metallurgica et Materialia, 31[8], pp. 1061-1066, 1994

**Reynaud-1996**

P. Reynaud « *Cyclic fatigue of ceramic-matrix composites at ambient and elevated temperatures* » Composites Science and Technology, Vol56 - pp. 809-814, 1996

**Reynaud-1998**

P. Reynaud, P. Douby et G. Fantozzi, « *Effects of temperature and of oxidation on the interfacial shear stress between fibres and matrix in ceramic-matrix composites* », Acta mafer. 46[7], pp. 2461-2469, 1998

**Reynaud-2009**

P. Reynaud, G. Fantozzi, « *Mechanical hysteresis in ceramic matrix composites*», Materials Science and Engineering, pp. 18–23, 2009.

**Riebling-1964**

E. F. Riebling, « *Structure of borosilicate and borogermanate melts at 1300°C ; viscosity and density study* », J. Am. Ceram. Soc., 47, pp. 478-482, 1964

**Rockett-1965**

T.J. Rockett, « *Phase relations in the system boron oxide-silica* », Journal of the American Ceramic Society, 48[2], pp. 75-80, 1965

**Rouby-1993**

D. Rouby et P. Reynaud, « *Fatigue behaviour related to interface modification during load cycling in ceramic-matrix fibre composites.* » Composites Science and Technology, 48, pp. 109-118, 1993

**Shuler-1993**

S.F. Shuler, J.W. Holmes, X. Wu "Influence of loading frequency on the room-temperature fatigue of a carbon-fiber/SiC-matrix composites", Journal of the American Ceramic Society, 76[9], pp. 2327-2336, 1993

**Simon-1984**

G. Simon, A.R. Bunsell, « Creep behavior and structural characterization at high temperatures of Nicalon SiC fibres. » Journal of Materials Science, 19, pp. 3658-3670, 1984

**Singhal-1976**

S. C. Singhal, « Effect of water vapor on the oxidation of hot-pressed silicon nitride and silicon carbide. » J. Amer Ceram Soc, 59[1-2], pp. 81-82, 1976

**Takeda-1998**

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, pp. 1771-1776, 2000

**Tedmon-1966**

C.S. Tedmon, « The effect of oxide volatilisation on the oxidation kinetics of Cr and Fe-Cr alloy », J. Electrochem. Soc., 113[8], pp. 766-68, 1966

**Thomas-1993**

W. Thomas, M.W. Kopp et J.M Sanchez, « Stress-strain behavior of Nicalon-fiber-reinforced calcium aluminosilicate composites under tensile fatigue conditions. » Journal of the American Ceramic Society, 76, pp. 2175-2179, 1993

**Tuinstra-1970**

F. Tuinstra et J.L. Koenig, « Characterization of graphite fiber surfaces with raman spectroscopy » J Comp. Mater, pp. 492–499, 1970

**Vagaggini-1995**

E. Vagaggini, J.M. Domergue et A.G. Evans « Relationships between hysteresis measurement and the constituent properties of ceramic matrix composites: I Theory » Journal of the American Ceramic Society, 78[10], pp. 2709-2720, 1995

**Vandenbulcke-1996**

L.Vandenbulcke et S.Goujard, « Multilayer systems based on B, B4C, SiC and SiBC for environmental composite protection », Progress in Adv. Mat. And Mechanics, Proceedings of the international conference on Adv. Mat., Peking university Press, 1996

**Viricelle-1997**

J.P. Viricelle, D.Bahloul-Hourlier et P. Goursat, « Oxidation Behaviour of a SiC Based Fiber », Key Engineering Materials, 127-131, pp. 203-201, 1997

**Viricelle-2001**

J.P. Viricelle, D. Bahloul-Hourlier et P. Goursat, « Oxidation behaviour of a multi-layered ceramic-matrix composite (SiC)<sub>f</sub>/C/(SiBC)<sub>m</sub> » Composites Sci & Technol, pp. 607–614, 2001

**Wery-2008**

S. Wery, « Etude de la réactivité de composite à matrice céramique à haute température », Thèse université Bordeaux 1, 2008

**Wiederhorn-1967**

S.M. Wiederhorn, « Influence of water vapor on crack propagation in Soda-lime glass », Journal of the American Ceramic Society, 50, pp. 407–414, 1967

**Wilshire-2000**

B. Wilshire et F. Carreno, « Deformation and damage processes during tensile creep of ceramic-fibre-reinforced ceramic-matrix composites. » Journal of the European Ceramic Society, 20, pp. 463-472, 2000

**Yun-1996**

H.M. Yun, J. Di Carlo, « Thermomechanical behavior of advanced SiC fiber Multifilament tows », Ceramic Engineering & Science Proceedings, 4, pp. 61-67, 1996

**Zarbane-2009**

K. Zarbane, « *Etude numérique et expérimentale du comportement d'un film lubrifiant soumis à un chargement périodique* », Thèse de l'université de Poitiers, tel-00403904, 2009

**Zhang-1998**

W.G. Zhang, « *The effect of nanoparticulate SiC upon the oxidation behavior of C-SiC-B<sub>4</sub>C composites* », Carbon, 36, pp. 1591-1595, 1998







## Résumé :

Les composites à fibres et matrice céramiques sont des matériaux structuraux utilisés pour des applications aéronautiques, c'est à dire subissant des contraintes mécaniques et thermiques, en milieux oxydants et corrosifs et à température élevée. La résistance à l'oxydation/corrosion de ces matériaux est liée à leur capacité à s'auto-protéger par la formation d'un oxyde nappant la surface et limitant l'accès de l'oxygène vers le cœur du matériau. Des matrices multi-séquencées auto-cicatrisantes constituées de phases borées ont ainsi été conçues. Elles engendrent la formation d'une phase protectrice borosilicatée par oxydation dès les basses températures (i.e. à partir de 450°C). Lors de leurs applications, les pièces seront soumises à des cyclages thermomécaniques venant modifier la diffusion d'O<sub>2</sub> à cœur, la répartition des oxydes liquides ainsi que leur état. La démarche expérimentale mise en place afin de caractériser l'influence de l'oxyde sur le comportement du matériau se dissocie en quatre parties : (i) identifier le comportement intrinsèque mécanique et thermique du matériau (à température ambiante, à haute température sous atmosphère neutre, en fatigue thermique), (ii) mettre en évidence une éventuelle interaction entre l'oxyde présent dans le matériau et le comportement mécanique macroscopique de ce dernier, (iii) déterminer si la viscosité de l'oxyde (très dépendante de la température) vient modifier les transferts de charge F/M et (iv) observer quel peut être le comportement du matériau lorsque de la fatigue cyclique est réalisée en même temps qu'une rampe thermique, l'alternance d'ouverture/fermeture des fissures pouvant altérer l'auto-cicatrisation du matériau.

**Mots clés :** Composite, Céramique, auto-cicatrisation

---

## Evolution of the behaviour of a self-healing matrix CMC under thermo cycling in an oxidizing atmosphere

### Abstract:

Composites made of Ceramic for both fibers and matrix aimed at being used in aerospace applications, that is to say, under mechanical stresses at high temperatures in oxidizing and corrosive environments. Resistance to oxidation/corrosion of these materials is linked to their ability to self-heal by creating an oxide phase limiting access of oxygen to the bulk of the material. Multi-sequenced self-healing matrices made of boron containing phases were thus designed to promote the formation of a protective borosilicate phase by oxidation at low temperatures (i.e. starting at about 450°C). Parts made of this material subjected to thermomechanical cycles which will possibly change the distribution of O<sub>2</sub> in the bulk as well as that of liquid oxides and their state. The experimental approach developed to characterize the influence of the oxide material behavior dissociates into four parts: (i) identify the intrinsic mechanical and thermal behavior of the material (at room temperature, in neutral atmosphere at high temperature in thermal fatigue), (ii) highlight a possible interaction between the oxide present in the material and the macroscopic mechanical behavior of the composite, (iii) determine if the viscosity of the oxide (very temperature dependent) modifies the charge transfer F/M and (iv) observe what may be the behavior of the material when the cyclic fatigue is performed in conjunction with a thermal ramp, alternating the opening/closing of cracks that could alter the self-healing material.

**Keywords:** composite, ceramics, self-healing behaviour

Laboratoire des composite thermostrostructuraux  
UMR 5801 CNRS-Safran-CEA-UB  
Domaine universitaire, 3 allée de la Boétie, 33600 PESSAC, France

