

## **Evolution de la résistance électrique lors du vieillissement d'un composite SiC/PyC/[Si-B-C] sous conditions oxydantes**

### ***Electrical resistivity monitoring of a SiC/PyC/[Si-B-C] composite under oxidizing conditions***

**Coraline Simon<sup>1,2</sup>, Gérald Camus<sup>1</sup> et Francis Rebillat<sup>1</sup>**

1 : Laboratoire des Composites Thermostructuraux  
Université de Bordeaux et CNRS-SAFRAN-CEA  
3 allée de la Boétie, F-33600 Pessac  
e-mail : rebillat@lcts.u-bordeaux.fr et camus@lcts.u-bordeaux.fr

2 : Safran Ceramics  
Rue Toussaint Catros, F-33187 Le Haillan  
e-mail : simon@lcts.u-bordeaux.fr

### **Résumé**

L'introduction de Composites à Matrice Céramique en aéronautique civile nécessite une compréhension approfondie de leur comportement thermomécanique et le développement de techniques non-destructives permettant un suivi en temps réel de l'endommagement. A cet égard, un composite SiC<sub>f</sub>/PyC/[Si-B-C]<sub>m</sub> a été soumis à des essais de traction à température ambiante et des essais de vieillissement thermomécaniques avec une mesure en continu de sa résistance électrique. Il a été montré que l'interphase en pyrocarbone était le principal conducteur du courant dans ce composite. L'évolution de la résistance électrique en fonction des déformations a été modélisée et reliée analytiquement aux densités de fissuration et de décohésion, démontrant une corrélation de bonne qualité avec les résultats expérimentaux. Des essais de vieillissement effectués à 450°C ont mené à des augmentations de résistance bien plus élevées qu'à température ambiante, malgré des niveaux de contraintes fixées nettement plus bas. Cela a été relié à la dégradation de résistance par oxydation en plus de celle associée à l'usure mécanique. La présence d'humidité dans l'atmosphère amplifie l'oxydation de l'interphase et les augmentations de résistance. Le suivi d'endommagement par mesure de résistance électrique permet ainsi de quantifier efficacement l'état de dégradation de l'interphase, essentielles aux propriétés mécaniques du composite.

### **Abstract**

The introduction of Ceramic Matrix Composites parts in civil aeronautical engines requires a thorough understanding of their thermo-mechanical behavior and the development of non-destructive techniques enabling a real time monitoring of damage. In this respect, a SiC<sub>f</sub>/PyC/[Si-B-C]<sub>m</sub> composite was submitted to room temperature tensile tests and high temperature thermo-mechanical ageing tests with electrical resistance monitoring. It was shown that the pyrocarbon interphase was the main electrical conductor in this composite. The evolution of the electrical resistance as a function of strains was modeled using a network of resistances, and it was analytically related to the crack and debonding densities, demonstrating a positive correlation with experimental results. Ageing tests performed at 450°C with a maximum stress of 100 MPa led to much higher resistance increases than at room temperature, despite lower stresses. This was related to the degradation of the interphase by oxidation in addition to mechanical wear. It was shown that the presence of humidity in the atmosphere strongly amplifies the oxidation of the interphase and the resistance increase. The electrical resistance monitoring technique is thus proved to efficiently monitor the damage level of the interphase, which is essential to the mechanical properties of the composite.

**Mots Clés :** Composites à Matrice Céramique (CMC) ; Résistance électrique ; Modélisation électromécanique ; Vieillissement thermomécanique ; Atmosphère oxydante.

**Keywords :** Ceramic Matrix Composites (CMCs); Electrical resistivity; Electro-mechanical modeling; Thermo-mechanical ageing; Oxidizing environment

## 1. Introduction

Dans le cadre d'une introduction des composites à matrice céramique (CMC) dans l'aéronautique civile, il est primordial d'identifier les mécanismes complexes de dégradation de ces matériaux, ainsi que de développer des techniques efficaces de suivi d'endommagement, afin de pouvoir garantir les durées de vie exigées dans les conditions rencontrées en vol.

L'émission acoustique est une technique efficace pour quantifier la fissuration matricielle [1], et elle a été utilisée pour des estimations de durées de vie [2]. En revanche, avec cette technique, l'endommagement ne peut être enregistré que lorsqu'il est créé, et non par la suite de manière passive. De plus, très peu de signaux acoustiques sont enregistrés lors d'essais en fatigue statique.

La mesure de résistance électrique, déjà utilisée en tant que contrôle du taux de fibres rompues dans les composites à matrice organique [3], présente de nombreux atouts pour effectuer un suivi d'endommagement en temps réel sur CMC. En effet, si dans ces matériaux, les fibres sont conductrices, la matrice et l'interphase le sont également; les fissures matricielles vont donc engendrer une augmentation de résistance du composite, ce qui présente un grand intérêt étant donné l'importance de ce mécanisme de dégradation [4-6]. Il a été montré que le suivi d'endommagement par mesure de résistance électrique pouvait être efficace à la fois pour des composites élaborés par CVI (Chemical Vapor Infiltration) [4] et de type MI (Melt-Infiltration) [6], et que cette technique peut être adaptée à des essais à haute température [5].

Cependant, le composite qui fait l'objet de ce travail présente une interphase en pyrocarbone beaucoup plus conductrice électriquement que celle en nitrure de bore considérée dans les études préalablement citées. Les mécanismes d'endommagement mis en évidence pourront donc différer. De plus, très peu d'études ont porté sur l'application de la technique de suivi par résistance lors d'essais de fatigue à haute température sous atmosphère oxydante. Or, il est connu que le carbone est très sensible à l'oxydation. La résistance électrique de ce composite lors d'essais sous atmosphère oxydante pourrait ainsi traduire le niveau d'endommagement associé à l'oxydation.

## 2. Matériau et méthodes expérimentales

Des essais avec la charge orientée selon un des axes des fibres ont été effectués à température ambiante (traction) et à haute température (450°C, fatigue) sur un composite renforcé par des fibres SiC Nicalon NL207 conçu et élaboré par SAFRAN Ceramics. La préforme fibreuse est revêtue d'une interphase en pyrocarbone, la fraction volumique de fibres finale étant proche de 40%. La matrice est composée à la fois de SiC ex-polymère et de couches élaborées par CVI (infiltration chimique en phase vapeur) basée sur le système [Si-B-C], aux propriétés auto-cicatrisantes. Un «seal-coat» protecteur est enfin déposé sur la surface du composite.

Des éprouvettes haltères de 200 mm de long (Fig. 1) ont été équipées de talons en époxy renforcé par des fibres de verre afin d'isoler électriquement l'éprouvette du dispositif d'essai. Des extensomètres de 25 mm de longueur de jauge ont été utilisés pour mesurer les déformations, avec des couteaux spécifiques en alumine pour les essais à haute température. Les essais à température ambiante ont été effectués sur une machine de traction Instron 4505 à une vitesse de déplacement de 0.1 mm/min, et ceux à 450°C sous air ambiant sur une machine Instron 8501 associée à un four résistif. Les essais à haute température sous air humide ont nécessité un système de contrôle de gaz couplé à une machine Instron 8861 et un four à lampe : le mélange gazeux choisi est injecté dans un réservoir d'eau chauffée, et un système automatisé d'électrovannes permet d'obtenir en sortie la pression partielle d'eau sélectionnée (dans notre cas,  $P(\text{H}_2\text{O}) = 10 \text{ kPa}$ ,  $P(\text{O}_2) = 20 \text{ kPa}$ ,  $P(\text{N}_2) = 70 \text{ kPa}$ ).

La résistance électrique a été mesurée avec une méthode quatre points permettant de minimiser l'influence des résistances de contact. Les contacts électriques ont été élaborés avec de la colle conductrice à base de particules d'argent (CW). Pour les contacts externes, une encoche a été usinée dans la tranche de l'éprouvette afin de mettre en contact le fil avec le cœur du matériau, alors que pour les contacts internes, un anneau de laque d'argent a été déposé autour de l'éprouvette. Un

courant continu de 10mA a été envoyé à travers les contacts externes (AOIP PJ6301), et la différence de potentiel résultante était mesurée entre les électrodes internes (Agilent 34970A). La résistance électrique a été ainsi mesurée avec une précision de  $0,5\text{m}\Omega$ , la stabilité de la mesure ayant été vérifiée à  $450^\circ\text{C}$  sans charge durant 40h.

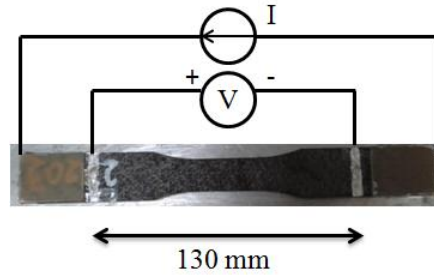


Fig. 1. Eprouvette haltère utilisée pour les essais de traction et représentation de la méthode quatre points de mesure de résistance électrique

### 3. Traction à température ambiante

#### 3.1 Résultats

Le comportement mécanique du matériau en traction cyclée à température ambiante est présenté sur la Fig.2a, l'évolution de la résistance électrique en fonction de la contrainte imposée lors du même essai étant présentée sur la Fig.2b. La résistance initiale de l'éprouvette testée était de  $1,615 \Omega \pm 0,5\text{m}\Omega$  (soit une résistivité de  $0,91 \Omega.\text{mm}$ ), et cette résistance a atteint  $2,297 \Omega$  juste avant la rupture finale (+42%). La résistance augmente lorsque la contrainte appliquée augmente, et diminue lors des décharges. La présence de résistances résiduelles peut être remarquée : à charge nulle, la résistance ne revient pas à sa valeur initiale, ce qui dénote la création d'endommagements permanents, et pourrait être utile dans des applications de type maintenance.

Pour des contraintes assez faibles, la résistance est identique à même contrainte lors de la décharge et la recharge. En revanche, lorsque les contraintes augmentent, des boucles d'hystérésis apparaissent, liées aux frottements aux interfaces du matériau. Lorsque la contrainte de début de décharge est atteinte à nouveau, la résistance est plus élevée qu'elle ne l'était avant la boucle, ce qui traduit une modification des contacts électriques durant le cycle de charge/décharge.

Cet essai a été répété avec une reproductibilité de bonne qualité à la fois en contrainte/déformation et en contrainte/ résistance.

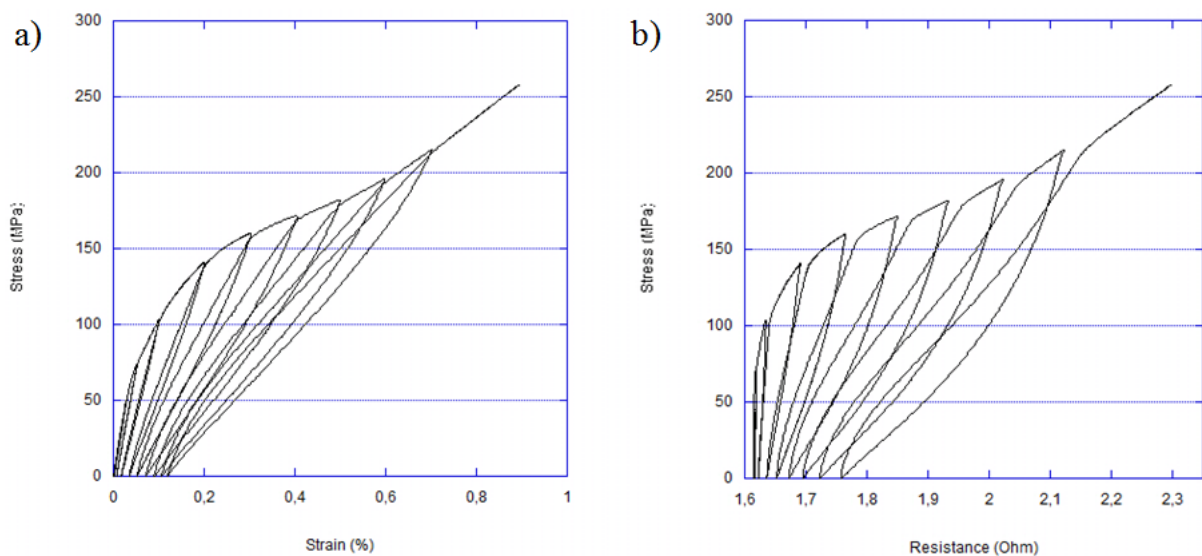


Fig.2. a) Comportement mécanique contrainte/déformation lors d'un essai de traction et b) comportement contrainte/résistance lors du même essai de traction

### 3.2 Discussion

La résistance électrique du composite est liée à la fois à la densité de fissuration matricielle, à l'état de décohésion des interfaces fibres/matrice et à l'ouverture des fissures. Au début de l'essai de traction, lorsque le composite a été soumis à des contraintes inférieures à 100 MPa, la résistance varie très peu avec la contrainte appliquée (+2% à 100 MPa). En effet, à 70 MPa, très peu de fissures ont été créées dans le matériau, et jusqu'à 100 MPa, elles restent principalement localisées dans le seal-coat externe et la matrice interfils. Ainsi, les ouvertures de fissures restent très limitées lors de l'application d'une charge, et la résistance varie peu. En revanche, lorsque le matériau a été soumis à des contraintes élevées, par exemple 200 MPa, le réseau de fissuration est très étendu, la densité de fissuration a augmenté, les interfaces se sont dégradées, et les ouvertures de fissures sont beaucoup plus importantes : au début de la recharge du dernier cycle, entre 0 et 100 MPa, la résistance augmente déjà de 10%.

Cette discussion a été étendue de manière analytique à travers le développement d'un modèle électro-mécanique. Il est tout d'abord indispensable de comprendre où circule le courant au sein du composite à l'architecture complexe. Pour cela, des échantillons des différents constituants élémentaires du matériau ont fait l'objet de mesures de résistance quatre points dont les résultats sont présentés dans le Tab. 1.

|  | Fibres NL207 | Interphase PyC       | SiC-CVD |
|--|--------------|----------------------|---------|
| Résistivité ( $\Omega.m$ ), valeurs mesurées                       | 9            | $1,5 \times 10^{-5}$ | 0.3     |
| Surface typique dans le composite relativement à la surface de PyC | 20           | 1                    | 20      |
| R/R(PyC) (ordre de grandeur)                                       | $10^4$       | 1                    | $10^3$  |

Tab. 1. Valeurs typiques de résistivité des différents constituants

En prenant en compte les différentes sections typiques de chaque constituant dans le composite, il apparaît que l'interphase en pyrocarbone présente une résistivité bien plus faible que les autres constituants (de trois ordres de grandeur). Ainsi, la majorité du courant transite par les interphases des fibres longitudinales (si le courant est envoyé dans l'axe longitudinal de l'éprouvette comme dans le cas présent, cf. Fig.1).

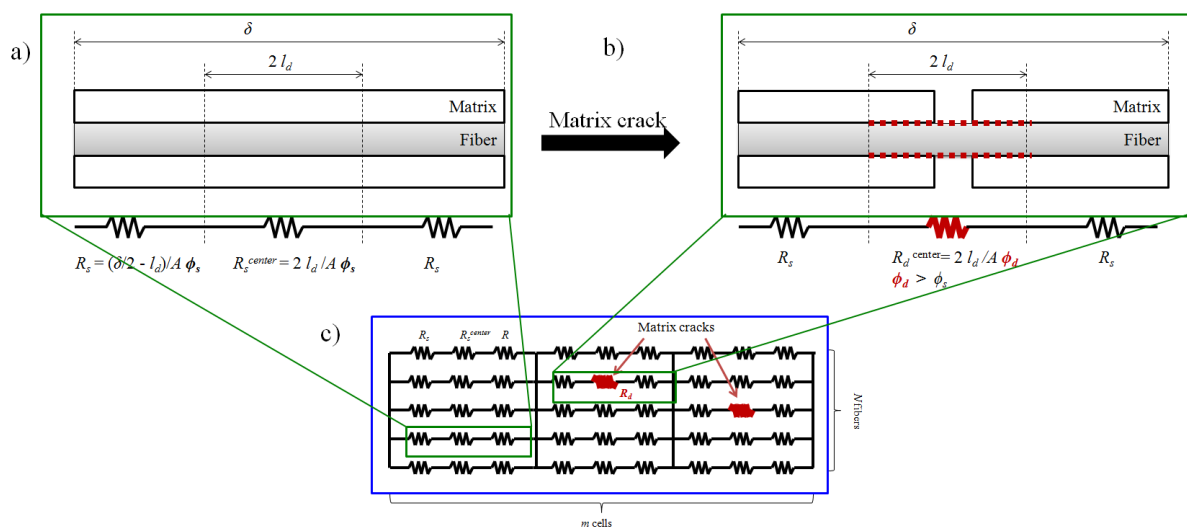


Fig. 3. a) Représentation d'un segment matrice/fibre sain avec une résistivité  $\phi_s$  uniforme, b) représentation d'un segment comprenant une fissure matricielle avec une résistivité  $\phi_d$  plus élevée dans la zone de décohésion liée à la fissure, c) modélisation d'un fil longitudinal avec certains segments sains et d'autres comportant des fissures matricielles (d'après [7]).

A partir de ce résultat, un modèle a été construit en représentant les fibres longitudinales par un réseau de résistances électriques comportant des cellules saines et d'autres présentant une fissure matricielle (Fig. 3). Les cellules saines sont affectées d'une résistivité  $\phi_s$  uniforme, alors que les cellules comportant une fissure présentent une résistivité  $\phi_d$  supérieure à  $\phi_s$  le long de la zone de décohésion (de longueur  $2l_d$ ), et une résistivité  $\phi_s$  dans la partie saine. L'influence de la densité de fissuration est évaluée en faisant évoluer le nombre de cellules fissurées dans le réseau ainsi mis en place.

Le calcul de la résistance globale de ce réseau de résistances élémentaires permet d'obtenir l'équation suivante mettant en jeu la déformation  $\varepsilon$ , la densité de fissuration  $\rho_c$ , la densité de décohésion  $L_d$ , et deux coefficients  $K$  et  $\alpha$  [7] :

$$\frac{\Delta R(\varepsilon)}{R_0} = (1 + \alpha\varepsilon)[K \cdot L_d(\varepsilon) \cdot \rho_c(\varepsilon) + 1] - 1 \quad (\text{Eq. 1})$$

Afin d'évaluer la représentativité de ce modèle électro-mécanique, les densités de fissuration  $\rho_c$  et de décohésion  $L_d$  ont été estimées à partir de la forme des boucles d'hystérésis en contrainte/déformation d'après les équations d'Hutchinson, avec une méthodologie décrite dans [7]. Ces valeurs ont permis d'estimer une évolution de résistance en fonction de la déformation à partir de (Eq.1) qui correspond très bien aux valeurs mesurées expérimentalement (Fig. 4).

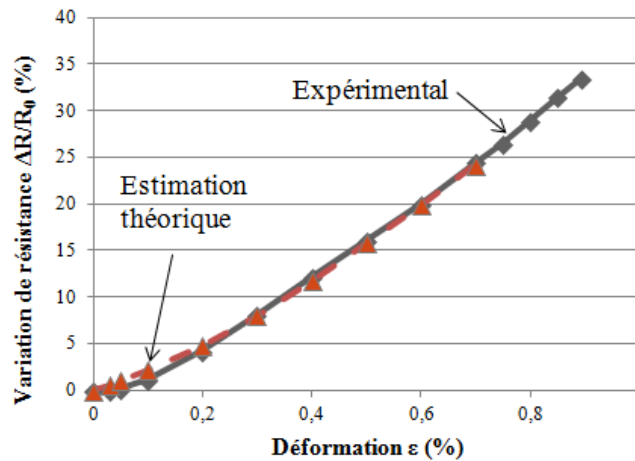


Fig. 4. Variations de résistances en fonction de la déformation lors d'une traction cyclée mesurées expérimentalement et estimées théoriquement

## 4. Essais de vieillissement thermomécanique

### 4.1 Résultats

Trois essais de vieillissement thermo-mécanique ont été effectués jusqu'à rupture, à une contrainte maximale de 100 MPa et à 450°C (température à laquelle l'auto-cicatrisation n'est pas efficace). Deux de ces essais ont été menés sous air ambiant, l'un à contrainte constante de 100 MPa (fatigue statique), et l'autre en fatigue cyclique à une fréquence de 1 Hz ( $R = 0,4$ ). Un troisième essai a été effectué en fatigue statique à 100 MPa, mais sous atmosphère contrôlée avec 10 kPa de  $H_2O$ . Les évolutions de résistance mesurées lors de ces trois essais sont présentées sur la Fig. 5.

Les augmentations de résistance à rupture sont dans tous les cas beaucoup plus importantes que pour l'essai de traction cyclée à température ambiante (+42% à rupture), bien que les contraintes appliquées ne dépassent pas 100 MPa lors de ces essais de vieillissement.

Des phases d'évolutions communes à toutes les conditions d'essais peuvent être remarquées, avec un début d'augmentation quasiment linéaire suivie d'une augmentation beaucoup plus rapide. Cependant, les durées en jeu et les niveaux d'augmentation de résistance dépendent fortement des

conditions d'essais. Les deux essais effectués sous air ambiant présentent des évolutions de résistance assez proches, légèrement supérieure pour la fatigue cyclique, avec toutefois une rupture prématurée pour ce dernier cas (373h en fatigue cyclique et 571h en fatigue statique). Il apparaît nettement que le passage d'air ambiant ( $P(\text{H}_2\text{O}) \approx 1\text{kPa}$ ) à air humide ( $P(\text{H}_2\text{O}) = 10\text{kPa}$ ) est beaucoup plus critique pour la durée de vie du matériau que le passage de fatigue statique à fatigue cyclique, le tout à iso-contrainte maximale. Une augmentation de résistance très importante de +213% est ainsi mesurée juste avant la rupture à 160h.

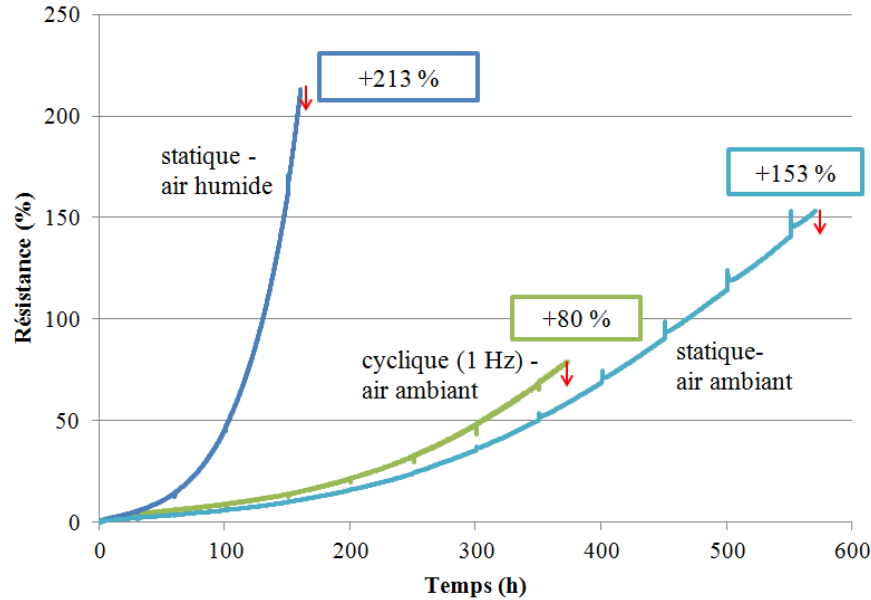


Fig. 5. Evolutions de résistance électrique lors d'essais de vieillissement thermomécanique sous différentes conditions

## 4.2 Discussion

Les augmentations de résistance beaucoup plus élevées lors des essais de vieillissement à haute température que lors de la traction à température ambiante, malgré des contraintes appliquées bien plus faibles, montrent que la densité de fissuration seule n'explique pas les augmentations de résistance électriques. Pour expliquer ce phénomène, le constat établi à partir du Tab. 1 doit être rappelé : l'interphase en pyrocarbone est le principal conducteur du courant dans le matériau considéré. Ainsi, une augmentation de résistance est associée à une dégradation de l'interphase. Cette dégradation peut être mécanique, avec une usure le long des décohésions proches des fissures, comme observé lors de l'essai à température ambiante, mais elle peut aussi être chimique avec une consommation par oxydation. En effet, dès  $400^\circ\text{C}$ , le carbone peut s'oxyder en réagissant avec l'oxygène pour former du  $\text{CO}_2$ . Cette oxydation active peut ainsi conduire à une consommation et à la récession des interphases.

Ainsi, lors d'un essai en fatigue statique, l'usure mécanique est très limitée et les augmentations de résistance mesurées sont principalement liées aux dégradations de résistance par oxydation. En revanche, pour un essai en fatigue cyclique à haute température, les dégradations chimiques et mécaniques de l'interphase sont combinées : ceci explique les augmentations de résistances légèrement supérieures de l'essai cyclique/air ambiant par rapport à l'essai statique/air ambiant.

La composition de l'atmosphère a une forte influence sur les cinétiques d'oxydation du pyrocarbone. En effet, la présence d'humidité amplifie notablement cette cinétique. Ceci explique les augmentations de résistance beaucoup plus importantes et rapides dans le cas statique sous air humide comparé à l'essai dans les mêmes conditions mécaniques mais sous air ambiant. Cette forte consommation des interphases liée aux augmentations de résistance élevées est confirmée par des observations microscopiques (Fig. 6), où un espace vide est visible entre fibre et matrice, là où se trouvait l'interphase. Un modèle d'évolution de résistance basé sur la propagation de l'oxydation des interphases au sein du matériau a été proposé [8].

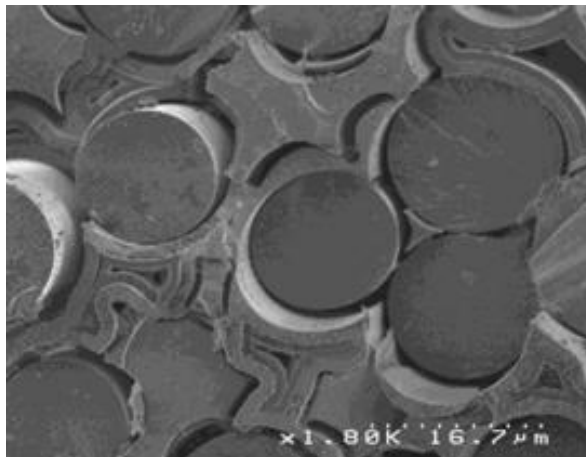


Fig. 6. Micrographie du faciès de rupture du composite après l'essai sous contrainte statique de 100 MPa et sous air humide (10 kPa), présentant une consommation importante des interphases

La technique de mesure de résistance électrique permet ainsi de suivre en temps réel l'état de dégradation de l'interphase, constituant critique pour les propriétés mécaniques du composite.

## 5. Conclusion

L'évolution de la résistance électrique d'un composite SiC/PyC/[Si-B-C] a été mesurée durant une traction cyclée à température ambiante et des essais de vieillissement thermo-mécaniques à 450°C sous différentes atmosphères. Il a été démontré que cette technique est efficace pour mesurer l'accumulation d'endommagement dans le matériau. Des mesures de résistivités sur constituants élémentaires ont montré que l'interphase en pyrocarbone était le principal conducteur de courant dans le composite considéré. Ce constat a permis de développer un modèle électromécanique reliant la résistance électrique du matériau à sa déformation et aux densités de fissuration et de décohésion.

Les essais de vieillissement à contrainte maximale de 100 MPa à 450°C ont mené à des augmentations de résistance bien plus importantes que pour des essais de traction jusqu'à rupture à température ambiante, jusqu'à +213% en fatigue statique sous air humide, malgré des contraintes appliquées bien plus faibles. Ce phénomène a été expliqué par la dégradation des interphases par oxydation en plus de l'usure mécanique. La présence d'humidité accélère sensiblement l'oxydation des interphases et les augmentations de résistance. Ainsi, la technique de mesure de résistance électrique permet de suivre en temps réel l'état de dégradation des interphases (mécanique ou chimique), qui sont essentielles pour maintenir les bonnes propriétés mécaniques du composite considéré.

## Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier SAFRAN Ceramics pour le financement de la thèse CIFRE attribuée à Coraline Simon, ainsi que Bruno Humez pour la réalisation des essais mécaniques.

## Références

- [1] G.N. MORSCHER, « Stress-dependant matrix cracking in 2D woven SiC-fiber reinforced melt-infiltrated SiC matrix composites ». *Composites Science and Technology*, Vol. 64, pp. 1311-1319, 2004.
- [2] E. MAILLET, N. GODIN, M. R'MILI, P. REYNAUD, J. LAMON, G. FANTOZZI, « Analysis of acoustic emission energy release during static fatigue tests at intermediate temperatures on ceramic matrix composites: towards rupture time prediction ». *Composites Science and Technology*, Vol. 72, pp.1001-1007, 2012.
- [3] X. WANG, D. D. L. CHUNG, « Fiber-breakage in polymer-matrix composites during static and fatigue loading, observed by electrical resistance measurement ». *Journal of Material Research*, Vol. 14, pp. 4224-9, 1999.
- [4] C. E. SMITH, G. N. MORSCHER, Z. XIA, « Monitoring damage accumulation in CMCs using electrical resistivity ». *Scripta Materialia*, Vol. 59, pp. 463-466, 2008.

- [5] C.E. SMITH, G.N. MORSCHER, Z. XIA, « Electrical resistance as a Nondestructive Evaluation Technique for SiC/SiC CMC under creep-rupture loading ». *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, Vol. 8, pp. 298-307, 2011.
- [6] G.N. MORSCHER, C. BAKER, C. SMITH, « Electrical Resistance of SiC Fiber reinforced SiC/Si Matrix Composites at Room Temperature during Tensile Testing ». *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, Vol. 11, pp. 263-272, 2014.
- [7] C. SIMON, F. REBILLAT, V. HERB, G. CAMUS, « Monitoring damage evolution of SiC/[Si-B-C] composites using electrical resistivity : Crack density-based electromechanical model ». *Acta Materialia*, Vol. 124, pp. 579-587, 2017.
- [8] C. SIMON, F. REBILLAT, G. CAMUS, « Monitoring electrical resistivity monitoring of SiC/SiC composites under oxidizing environments ». *Acta Materialia*, Vol. 132, pp. 586-597, 2017.