

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Ludovic QUÉMARD**

Ingénieur E.N.S.C.C.F.

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

**Corrosion à Haute Température et à Haute Pression de Composites
Thermostructuraux à Matrice Séquencée $\text{SiC}_f/[\text{Si,C,B}]_m$ et $\text{C}_f/[\text{Si,C,B}]_m$
pour Applications Aéronautiques**

Soutenue le 30 Septembre 2005

Après avis de :

MM.	C. BERNARD	Directeur de Recherche CNRS - LTPCM, Grenoble	Rapporteur
	G. FANTOZZI	Professeur à l'INSA de Lyon - GEMPPM	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

MM.	F. TEYSSANDIER	Directeur de Recherche CNRS - PROMES, Perpignan	Président
	C. BERNARD	Directeur de Recherche CNRS - LTPCM, Grenoble	
	G. FANTOZZI	Professeur à l'INSA de Lyon - GEMPPM	
	A. GUETTE	Professeur à l'Université Bordeaux 1 - LCTS	
	J. LAMON	Directeur de Recherche CNRS - LCTS, Bordeaux	
	F. REBILLAT	Maître de conférences à l'Université Bordeaux 1 - LCTS	
	M. CATALDI	Ingénieur R & D - Snecma Propulsion Solide, Bordeaux	
	H. TAWIL	Ingénieur R & D - Snecma Propulsion Solide, Bordeaux	

Avant - Propos

Cette étude a été menée au Laboratoire des Composites Thermostructuraux (UMR 5801 CNRS-SAFRAN-CEA-UB1) entre Octobre 2002 et Septembre 2005. Elle a bénéficié du support financier du CNRS et de Snecma Propulsion Solide (Groupe Safran).

Monsieur le Professeur Alain Guette, Directeur du LCTS, a dirigé cette étude. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour son aide et ses conseils avisés.

J'adresse de sincères remerciements à Monsieur le Professeur Roger Naslain, ancien Directeur du LCTS, qui m'a accueilli au sein du Laboratoire.

Monsieur Francis Rebillat, Maître de Conférences à l'Université Bordeaux 1, a fortement participé à l'encadrement de cette Thèse. Je tiens à l'assurer de ma profonde reconnaissance pour son soutien scientifique constant et sa grande disponibilité.

Monsieur Francis Teyssandier, Directeur de Recherche CNRS, m'a fait l'honneur d'accepter la présidence de mon Jury de Thèse. Je lui adresse mes sincères remerciements.

Messieurs Claude Bernard, Directeur de Recherche CNRS au LTPCM, et Gilbert Fantozzi, Professeur à l'INSA de Lyon, m'ont fait l'honneur d'évaluer ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je suis particulièrement sensible à l'intérêt que Monsieur François Christin, Responsable Recherche & Technologie des programmes Thermostructuraux à Snecma Propulsion Solide et Délégué Scientifique au LCTS, m'a témoigné au cours de ce travail.

Je remercie Caroline Louchet-Pouillier, Henri Tawil et Michel Cataldi, Ingénieurs Recherche et Développement à Snecma Propulsion Solide, qui ont suivi avec attention mon travail et ont contribué, par leurs discussions et précieux conseils, à faire progresser cette étude.

J'exprime également mes sincères remerciements à Monsieur Jacques Lamon, Directeur de Recherche CNRS au LCTS, pour avoir accepté de participer à mon Jury de Thèse et pour son aide dans l'interprétation des résultats mécaniques.

Je remercie tout ceux qui m'ont fait bénéficier de leur compétences techniques au LCTS et à Snecma Propulsion Solide :

- Gilles Bondieu, Technicien à Snecma Propulsion Solide, pour m'avoir aidé à surmonter les problèmes techniques qui ont jalonné la "longue" mise en place de l'installation de corrosion à haute température et à haute pression.

- Rémi Bouvier, Technicien à Snecma Propulsion Solide ainsi que Loic Vourey, Stagiaire Ingénieur, pour leur contribution à la réalisation des essais de corrosion à pression atmosphérique et pour leur constante bonne humeur.

- Bruno Humez, Assistant-Ingénieur au LCTS, ainsi que Pascal Ophèle et Francis Labarrière, Techniciens à Snecma Propulsion Solide, pour la réalisation des essais mécaniques et leurs conseils avisés.

- Gérard Falguières, Technicien à Snecma Propulsion Solide, dont "l'oeil expérimenté" a été mis plusieurs fois à contribution pour interpréter les images obtenues en Microscopie.

- Georges Chollon, Chargé de Recherche au LCTS, Eric Marteau, Technicien à Snecma Propulsion Solide et Muriel Alrivie, Technicienne au LCTS, pour m'avoir respectivement formé sur la Microspectrométrie Raman, la Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier et la Diffraction des Rayons X.

- Josette Forget, Florence Croizer et Christian Duhaut, secrétaires au LCTS, pour leur aide et leur sympathie.

- Georges Saquet et François Mollet, Techniciens au LCTS, pour leur constante disponibilité et leur grande polyvalence technique.

- Christian Pourteau puis Thierry Malard, ancien et nouveau Responsable informatique, pour leur assistance efficace.

Cette étude a également donné lieu à plusieurs collaborations externes. Ainsi, j'adresse mes remerciements à Christine Labruguère et à Michel Lahaye, Ingénieurs de Recherche au Centre de Caractérisation des Matériaux Avancés (CeCaMA), pour leur aide précieuse concernant l'analyse de la composition des oxydes. Je tiens également à exprimer ma gratitude à Alexandre Pisch et Claude Bernard du Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie Métallurgiques (LTPCM) pour leur aide concernant les études thermodynamiques des systèmes $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-Ar}$ et $\text{B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-Ar}$.

Je salue tous les Permanents, Thésards et Stagiaires que j'ai croisé au cours de ces trois années passées au LCTS et plus particulièrement les surfeurs et les joueurs de foot'. Un salut spécial à "Arno" et "Fred" pour les randonnées pyrénéennes "casse-cou" et les sorties sur les Quais Bordelais.

J'exprime toute ma reconnaissance et ma profonde gratitude à mes parents et à ma petite sœur pour m'avoir toujours soutenu et encouragé. J'en profite également pour saluer "Doudou", "Nico", "Guillom", "Bean" et les deux "Deds", Compagnons de la première heure que j'ai toujours plaisir à retrouver aux quatre coins de l'Hexagone et de l'Europe. Enfin, un immense Merci à mon "Petit Bout" pour son soutien quotidien et pour avoir franchi avec moi la ligne d'arrivée de ce marathon rédactionnel.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction générale	1
I. Les composites à matrice séquencée [Si,C,B]	4
I.1. La matrice séquencée [Si,C,B]	5
I.2.1. La couche de SiC	5
I.2.2. La couche de B ₄ C	9
I.2.3. La couche de Si-B-C	11
I.2. Le composite CERASEP [®] A410: SiC _f /[Si,C,B] _m	12
I.2.1. Les fibres Hi-Nicalon [®]	12
I.2.2. Elaboration du CERASEP [®] A410	13
I.2.3. Propriétés mécaniques du CERASEP [®] A410	14
I.2.4. Oxydation/corrosion et durée de vie du CERASEP [®] A410	16
I.2.5. Oxydation/corrosion et durée de vie des composites SiC _f /SiC _f	18
I.3. Le composite SEPCARBINOX [®] A500: C _f /[Si,C,B] _m	20
I.3.1. Les fibres carbone ex-PAN	20
I.3.2. Elaboration du SEPCARBINOX [®] A500	21
I.3.3. Propriétés mécaniques du SEPCARBINOX [®] A500	22
I.3.4. Oxydation/corrosion et durée de vie du SEPCARBINOX [®] A500	23
I.3.5. Oxydation/corrosion et durée de vie des composites C _f /SiC _m	24
II. Techniques expérimentales	26
II.1. Les matériaux de l'étude	27
II.1.1. Le CERASEP [®] A410 (SiC _f /[Si,C,B] _m)	27
II.1.2. Le SEPCARBINOX [®] A500 (C _f /[Si,C,B] _m)	29
II.1.3. Les dépôts céramiques de référence en SiC, B ₄ C et Si-B-C	29
II.1.4. Les composites de référence SiC _f /SiC _m et C _f /SiC _m	30
II.2. Les essais de corrosion	30
II.2.1. Les bancs de vieillissement à pression atmosphérique	30
II.2.2. Le banc d'essai de corrosion à haute pression	32
II.2.3. Les conditions opératoires	33
II.2.4. Le déroulement des essais de corrosion	34
II.3. Les caractérisations post-vieillessement	34
II.3.1. Les essais mécaniques	34
II.3.2. Les observations morphologiques	36
II.3.3. Les analyses physico-chimiques qualitatives	37
II.3.4. Les analyses physico-chimiques semi-quantitatives	38

III. Études théoriques	39
III.1. Calculs thermodynamiques	40
III.1.1. Volatilisation du B_2O_3	40
III.1.2. Volatilisation de SiO_2	40
III.2. Approche théorique de la récession du SiC	41
III.2.1. Description du modèle proposé	41
III.2.2. Validation expérimentale et limites de la nouvelle approche théorique	43
III.2.3. Applications de la nouvelle approche théorique	45
III.3. Approche théorique de la récession du B_4C	47
III.3.1. Description du modèle proposé	47
III.3.2. Validation expérimentale de la nouvelle approche théorique	48
III.3.3. Applications de la nouvelle approche théorique	49
III.4. Bilan des études théoriques	52
IV. Durée de vie du SEPCARBINOX[®] A500	54
IV.1. Durée de vie du SEPCARBINOX [®] A500 à 600°C	55
IV.1.1. Propriétés mécaniques post-vieillessement	55
IV.1.2. Variations de masse	59
IV.1.3. Observations morphologiques	62
IV.1.4. Analyses physico-chimiques	66
IV.2. Durée de vie du SEPCARBINOX [®] A500 à 1200°C	69
IV.2.1. Propriétés mécaniques post-vieillessement	69
IV.2.2. Variations de masse	73
IV.2.3. Observations morphologiques	77
IV.2.4. Analyses physico-chimiques	81
IV.3. Bilan - Discussion : Durée de vie du SEPCARBINOX [®] A500	84
IV.3.1. Influence de la pression totale (P_{Tot})	84
IV.3.2. Influence du rapport P_{H_2O}/P_{O_2}	87
IV.3.3. Influence de P_{O_2} à P_{H_2O} constant	89
IV.3.4. Initiation et propagation de la corrosion	90
IV.3.5. Influence de l'épaisseur du revêtement externe	91
IV.3.6. Représentativité des essais à P_a	92

V. Durée de vie du CERASEP® A410	94
V.1. Durée de vie du CERASEP® A410 à 600°C	95
V.1.1. Propriétés mécaniques post-vieillessement	95
V.1.2. Variations de masse	95
V.1.3. Observations morphologiques	96
V.1.4. Analyses physico-chimiques	99
V.2. Durée de vie du CERASEP® A410 à 1200°C	100
V.2.1. Propriétés mécaniques post-vieillessement	100
V.2.2. Variations de masse	100
V.2.3. Observations morphologiques	102
V.2.4. Analyses physico-chimiques	103
V.3. Bilan - Discussion : Durée de vie du CERASEP® A410	106
V.3.1. Influence de la pression totale (P_{Tot})	106
V.3.2. Influence du rapport P_{H_2O}/P_{O_2}	106
V.3.3. Initiation et propagation de la corrosion	107
V.3.4. Dissolution des fibres Hi-Nicalon®	108
V.3.5. Influence de l'état d'endommagement du matériau avant vieillissement	109
V.3.6. Représentativité des essais à P_a	110
Conclusion générale	111
Liste des articles publiés et des projets de publication	120
Références Bibliographiques	B1 - B11

Annexes	A1 - A105
Annexe 1 Development of an original design of high temperature - high pressure furnace	A1
Annexe 2 Thermodynamic study of $B_2O_{3(l)}$ reactivity in $H_2O_{(g)}/N_{2(g)}/O_{2(g)}$ atmospheres at high pressure and high temperature	A7
Annexe 3 Etude de la tenue en atmosphère corrosive du SiC CVD à haute température et à haute pression	A13
Annexe 4 Prévision de la vitesse de récession d'un carbure	A22
Annexe 5 Interpolation des épaisseurs expérimentales de SiO_2 - MATLAB	A31
Annexe 6 Récapitulatif des données mécaniques post-vieillessement sur SEPCARBINOX [®] A500	A32
Annexe 7 Self-Healing Mechanisms of a SiC Fiber Reinforced Multi-Layered Ceramic Matrix Composite in High Pressure Steam Environments	A33
Annexe 8 Degradation Mechanisms of a SiC Fiber Reinforced Self-Sealing Matrix Composite in Simulated Combustor Environments	A68

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'introduction de matériaux céramiques comme éléments de structure des parties chaudes des moteurs aéronautiques répond à deux principaux besoins [Naslain, 2003 et Christin, 2001]. Le premier est l'augmentation des températures de combustion pour atteindre des rendements moteur plus élevés et une réduction des émissions gazeuses polluantes (NO_x , CO ,...). Le second est un gain de masse significatif en raison (i) de la faible densité des matériaux céramiques par rapport aux super-alliages actuellement utilisés et (ii) de la simplification du système de refroidissement nécessaire.

Le carbure de silicium (SiC) est une céramique monolithique qui possède de remarquables propriétés. En effet, il est réfractaire, dur, résistant au fluage et offre une contrainte à rupture élevée associée à une faible densité [Chermant, 1989]. De plus, la formation d'une couche de silice protectrice à sa surface (oxydation passive), lui offre une importante résistance à l'oxydation jusqu'à 1500°C . Néanmoins, la fragilité du SiC exclut son utilisation comme élément de structure des parties chaudes des moteurs aéronautiques.

Les composites à matrice céramiques (CMCs) base SiC de type $\text{SiC}_f/\text{SiC}_m$ ou C_f/SiC_m sont constitués d'une matrice en SiC respectivement renforcée par des fibres de SiC et de carbone [Chawla, 1993]. Contrairement à une céramique monolithique, ces composites adoptent un comportement mécanique non-fragile. En effet, l'utilisation d'une interphase [Naslain, 1985 et Naslain, 1997], déposée sur les fibres lors de l'élaboration du matériau, permet d'optimiser la liaison fibre-matrice et confère au composite un comportement endommageable non-linéaire. L'interphase est une fine couche d'un matériau qui possède une faible contrainte de cisaillement tel que le Pyrocarbone (PyC) ou le nitrure de bore (BN) [Rebillat, 1998 et Le Gallet, 2001]. Son principal rôle est d'arrêter ou de dévier les micro-fissures créées dans la matrice lors d'une sollicitation mécanique. Ainsi, l'interphase protège les fibres fragiles d'une fissuration précoce qui est susceptible d'entraîner la ruine prématurée du composite.

Le principal rôle de la matrice de SiC est de protéger le renfort fibreux et l'interphase contre les environnements oxydants [Naslain, 2004_a]. En effet, les fibres de carbone et le PyC peuvent s'oxyder dès une température inférieure à 500°C en présence de O_2 [Filipuzzi, 1991]. Pour des températures supérieures à 1000°C , l'oxydation de la matrice le long des micro-fissures créées par une sollicitation thermomécanique, permet de consommer O_2 avant qu'il n'atteigne le renfort et l'interphase [Lamouroux, 1992]. En outre, la formation de silice dans ces micro-fissures est un obstacle à la diffusion de O_2 à cœur du matériau [Letombe, 2003]. Néanmoins, à des températures inférieures à 1000°C , la vitesse de formation de SiO_2 est trop lente pour assurer une protection efficace du renfort et de l'interphase. Ainsi, leur oxydation conduit à la ruine prématurée du composite [Luthra, 1997 et Lamouroux, 2001].

Pour étendre le domaine des températures d'utilisation en dessous de 1000°C et accroître la durée de vie en service des composites base SiC, une matrice séquencée dans le système [Si,C,B] a été développée [Goujard, 1994_a ; Goujard, 1994_b et Vandembulcke, 1996]. Elle est constituée d'une juxtaposition de couches de SiC, de B_4C et d'un mélange SiC- B_4C noté Si-B-C. Ces séquences sont déposées par un processus d'infiltration chimique en phase vapeur (CVI) mis au point par Snecma Propulsion Solide (Le Haillan, 33) [Bouillon, 2004]. L'incorporation de phases borées au sein de la matrice permet, via leur oxydation, la formation d'un oxyde dès une température inférieure à 600°C [Naslain, 2004_b et Viricelle, 1997].

Cependant, en plus de O_2 , les ambiances des moteurs d'avions contiennent également de la vapeur d'eau, produit de combustion des hydrocarbures [Jacobson, 1993]. Or, en présence de $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$, les volatilisations du B_2O_3 et de SiO_2 , respectivement en dessous de 600°C sous forme d'espèces

$H_xB_yO_z$ (g) [Jacobson, 1999_b, Jacobson, 2001 et Martin, 2003] et dès 1100-1200°C sous forme d'espèces $H_xSi_yO_z$ (g) [Opila, 1994], sont susceptibles de réduire l'efficacité de la protection des composites. En outre, les environnements dans les moteurs aéronautiques se caractérisent par des vitesses de gaz élevées (jusqu'à 100 m.s⁻¹) et des pressions totales importantes (jusqu'à 3 MPa) qui peuvent accroître le processus de volatilisation des oxydes [Opila, 2003].

Le but de cette étude était d'identifier et de comprendre les phénomènes physico-chimiques qui gouvernent la corrosion de deux matériaux composites thermostructuraux à matrice séquencée, dans des environnements représentatifs des conditions de corrosion des moteurs aéronautiques. La principale originalité de ces travaux a été l'étude expérimentale et théorique de l'influence de la pression totale sur les mécanismes de protection de ces matériaux dans des environnements humides, à température intermédiaire (600°C) et à haute température (1200°C).

Les études expérimentales ont été principalement menées sur les matériaux composites à matrice séquencée CERASEP[®]A410 (SiC_f/[Si,C,B]_m) et SEPCARBINOX[®]A500 (C_f/[Si,C,B]_m), élaborés par Snecma Propulsion Solide (Le Haillan, 33). Ces derniers sont constitués d'une matrice céramique séquencée appartenant au système [Si,C,B] qui est respectivement renforcée par des fibres de SiC et de carbone. Par ailleurs, des essais de corrosion ont été également réalisés sur des matériaux modèles tels que des dépôts de SiC, de B₄C et de Si-B-C ainsi que sur des composites de référence de type SiC_f/SiC_m et C_f/SiC_m.

Ce mémoire est présenté sous la forme d'une synthèse en français des principaux résultats dont certains sont détaillés dans 4 articles et 2 projets de publications rédigés en anglais et placés à la suite. Les articles et les projets de publication viennent donc en soutien de la synthèse et concernent l'étude du comportement en corrosion du CERASEP[®] A410, l'étude thermodynamique de la volatilisation des oxydes SiO₂ et B₂O₃, le développement d'un modèle analytique de prévision de la consommation des carbures de la matrice et la description d'une installation innovante de corrosion à haute pression.

Le mémoire débute avec la présentation des constituants des matériaux CERASEP[®]A410 et SEPCARBINOX[®]A500. Ainsi, est d'abord réalisé un état des lieux du comportement en corrosion des différentes couches de la matrice, de l'interphase et des différentes fibres. Ensuite, la méthode d'élaboration, la morphologie, les propriétés mécaniques et un bilan des résultats de durée de vie de chacun des matériaux sont détaillés. Enfin, une synthèse des résultats de durée de vie des composites thermostructuraux base SiC, concurrents des matériaux étudiés, est présentée.

Cette thèse a nécessité la mise en place de plusieurs installations de corrosion dont les principes de fonctionnement seront décrits. Ainsi, un appareillage innovant permettant de réaliser des vieillissements à haute température et à haute pression dans des ambiances contrôlées Air/H₂O_(g) [Quémard, 2004_a] ainsi que trois bancs de vieillissements à pression atmosphérique et à haute température, fonctionnant avec des ambiances contrôlées N₂/O₂/H₂O_(g), ont été installés. Les matériaux vieillis pendant des durées atteignant un millier d'heures sont caractérisés à partir de la mesure de leurs variations de masse, d'observations morphologiques (microscopie optique et microscopie électronique à balayage) et d'essais mécaniques post-vieillessement à température ambiante. Les procédures employées pour les essais de corrosion et pour les essais mécaniques seront détaillées. En outre, des analyses physico-chimiques variées ont été menées sur les oxydes formés afin de caractériser leur nature structurale et leur composition (Microspectrométrie Raman, Diffraction des Rayons X, Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier, Spectroscopie de

Photons X, Microsonde Electronique et Spectroscopie d'Electrons Auger). Les intérêts respectifs des différentes techniques de caractérisation employées seront évoqués.

Le mémoire traite des différents travaux théoriques menés pour prévoir les vitesses de volatilisation des oxydes et de récession des carbures dans les environnements des moteurs aéronautiques. Ainsi, des études thermodynamiques sur la volatilisation des oxydes B_2O_3 et SiO_2 en présence de vapeur d'eau, à haute température et à haute pression ont été réalisées à partir de calculs effectués avec le programme CHEMSAGE [Quémard, 2004_b].

Les calculs thermodynamiques ont permis de proposer une nouvelle approche théorique, basée sur les équations de diffusion de Stephan-Maxwell, qui permet de prévoir l'ordre de grandeur de la vitesse de récession du SiC et du B_4C dans les ambiances des moteurs aéronautiques [Quémard, 2005]. Elle a été validée par comparaison des résultats théoriques avec des données expérimentales issues de la littérature et d'essais réalisés dans le cadre de ces travaux. Le modèle a également permis, entre autre, de mettre en évidence et d'expliquer l'influence de la pression totale sur la volatilisation des oxydes.

La partie principale du mémoire est consacrée à la présentation et à la discussion des résultats expérimentaux obtenus sur les matériaux CERASEP[®]A410 et SEPCARBINOX[®]A500. Ceux-ci sont les variations de masse, les propriétés mécaniques post-vieillissement à température ambiante (contrainte et déformation à rupture, déformation résiduelle, ouverture des cycles de charge-décharge et module sécant), les observations morphologiques et les analyses physico-chimiques des oxydes formés.

Sur la base de ces données et de leurs corrélations, des mécanismes d'initiation et de propagation de la corrosion sont proposés. En outre, les influences des différents paramètres environnementaux tels que la température, la pression totale, la durée de vieillissement et les pressions partielles de O_2 et H_2O sont mises en évidence et discutées. L'étude est complétée par la présentation des variations massiques et des analyses physico-chimiques des matériaux de référence tels que les dépôts de SiC, de B_4C et de Si-B-C ainsi que les composites SiC_f/SiC_m et C_f/SiC_m .

I. LES COMPOSITES À MATRICE SÉQUENCÉE [Si,C,B]

Synthèse

La nature et le comportement en corrosion des différents constituants des matériaux à matrice séquencée [Si,C,B], CERASEP[®]A410 et SEPCARBINOX[®]A500 sont décrits. Ainsi, des bilans sur l'oxydation du SiC, du B₄C et du Si-B-C ainsi que sur la volatilisation des oxydes SiO₂ et B₂O₃ sont présentés. Les effets de la température, de la pression totale, de la teneur en vapeur d'eau et de la vitesse des gaz sur les vitesses des processus physico-chimiques sont abordés. Les tenues à l'oxydation de l'interphase en PyC et des fibres de carbone ex-PAN et Hi-Nicalon[®] sont également évoquées. Les méthodes d'élaboration, les morphologies, les propriétés mécaniques et des bilans des résultats de durée de vie en atmosphère oxydante et corrosive du CERASEP[®]A410 et du SEPCARBINOX[®]A500 sont détaillés. Enfin, une synthèse des résultats de durée de vie des composites thermostructuraux de type C_f/SiC_m et SiC_f/SiC_m, concurrents des matériaux à matrice séquencée [Si,C,B], est présentée.

I.1. La matrice séquencée [Si,C,B]	5
I.2.1. La couche de SiC	5
I.2.2. La couche de B ₄ C	9
I.2.3. La couche de Si-B-C	11
I.2. Le composite CERASEP[®]A410: SiC_f/[Si,C,B]_m	12
I.2.1. Les fibres Hi-Nicalon [®]	12
I.2.2. Elaboration du CERASEP [®] A410	13
I.2.3. Propriétés mécaniques du CERASEP [®] A410	14
I.2.4. Oxydation/corrosion et durée de vie du CERASEP [®] A410	16
I.2.5. Oxydation/corrosion et durée de vie des composites SiC _f /SiC _f	18
I.3. Le composite SEPCARBINOX[®]A500: C_f/[Si,C,B]_m	20
I.3.1. Les fibres carbone ex-PAN	20
I.3.2. Elaboration du SEPCARBINOX [®] A500	21
I.3.3. Propriétés mécaniques du SEPCARBINOX [®] A500	22
I.3.4. Oxydation/corrosion et durée de vie du SEPCARBINOX [®] A500	23
I.3.5. Oxydation/corrosion et durée de vie des composites C _f /SiC _m	24

La recherche de performance en terme de durée de vie et de protection contre les environnements agressifs, a conduit Snecma Propulsion Solide au développement de la matrice séquencée appartenant au système [Si,C,B]. Cette matrice peut être renforcée par des fibres en carbure de silicium ou en carbone donnant ainsi naissance à deux familles de matériau: les CERASEP® A410 ($\text{SiC}_f/[\text{Si,C,B}]_m$) et les SEPCARBINOX® A500 ($\text{C}_f/[\text{Si,C,B}]_m$).

I.1. La matrice séquencée [Si,C,B]

La matrice [Si,C,B] [Goujard, 1994_a ; Goujard, 1994_b et Vandembulcke, 1996] est constituée d'un séquençage de couches céramiques en SiC, B_4C et d'un mélange SiC- B_4C noté Si-B-C qui sont déposées par le biais d'une succession d'infiltrations chimiques en phase vapeur (CVI).

La matrice séquencée permet de (i) consommer l'oxygène par oxydation de ses constituants à haute température et (ii) limiter son accès vers le renfort fibreux et l'interphase en comblant les microfissures matricielles par une phase oxyde dite cicatrisante. Le séquençage de la matrice lui permet de produire cette phase oxyde dans une large gamme de température. En effet, jusqu'à 800°C, l'oxyde B_2O_3 produit par oxydation des couches en B_4C et en Si-B-C, assure la protection. Au dessus de 1000-1100°C, SiO_2 , majoritairement produit par l'oxydation des couches en SiC, devient la phase cicatrisante principale. Entre 800 et 1100°C, la protection est assurée par un oxyde mixte SiO_2 - B_2O_3 .

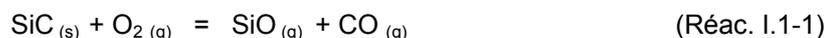
Le principal phénomène limitant la cicatrisation matricielle est la volatilisation des oxydes en présence de vapeur d'eau sous forme d'espèces gazeuses hydroxydes. Ce processus est à considérer car la vapeur d'eau est un produit de la combustion des hydrocarbures à l'intérieur des moteurs aéronautiques et sa fraction molaire dans les gaz de combustion peut atteindre 13%. La volatilisation des oxydes peut retarder la cicatrisation des microfissures matricielles, conduire à la récession de la matrice et ainsi empêcher une protection efficace du renfort fibreux et/ou de l'interphase.

Le second intérêt de la matrice [Si,C,B] réside dans son architecture séquencée qui va permettre de dévier les fissures en son sein et donc d'empêcher leur propagation catastrophique jusqu'aux fibres. En outre, les déviations permettent d'allonger les chemins d'accès des espèces oxydantes vers le renfort fibreux, diminuant ainsi la quantité d'espèces oxydantes susceptible de l'atteindre.

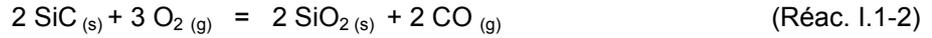
I.1.1. La couche de SiC

Les couches matricielles de SiC sont de type SiC_β . Le SiC_β est parfaitement cristallisé (cubique) et se caractérise en Microspectrométrie Raman (MSR) par deux pics à 980 et 780 cm^{-1} qui sont respectivement attribués aux modes de vibrations longitudinal optique (LO) et transversal optique (TO) [Martin 1998].

L'oxydation significative du SiC sous air sec débute à partir de 1000°C. A plus haute température et en dessous de $P_{\text{O}_2} = 100$ Pa, le régime d'oxydation peut être actif (Réac. I.1-1):



Au dessus de $P_{O_2} = 100$ Pa, le régime d'oxydation est passif et conduit à la formation d'une couche de silice dense protectrice selon la réaction (Réac. I.1-2):



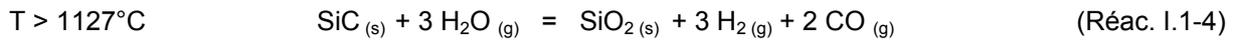
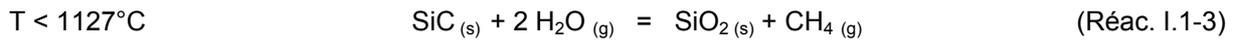
L'oxydation du SiC, caractérisée par les vitesses k'_p ($\mu\text{m}^2_{\text{SiO}_2} \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$) ou k_p ($\text{mg}^2_{\text{SiO}_2} \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$), suit alors une loi parabolique dont l'étape limitante est la diffusion de O_2 à travers la couche de SiO_2 :

$$x^2 = k'_p \cdot t \quad (\text{Rel. I.1-1})$$

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = k_p \cdot t \quad (\text{Rel. I.1-1bis})$$

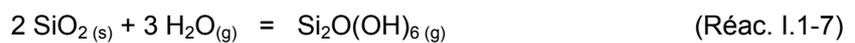
avec x : épaisseur d'oxyde (μm), $\frac{\Delta m}{S}$: variation de masse spécifique ($\text{mg}_{\text{SiO}_2} \cdot \text{cm}^{-2}$) et t : durée d'oxydation (h).

En présence de $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$, la vitesse d'oxydation du SiC augmente d'un facteur 5 à 20 par comparaison avec une ambiance air sec [Opila, 1999]. $\text{O}_{2(g)}$ et $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ interviendraient simultanément comme espèces réactives principales et la réaction de formation de l'oxyde, qui dépend de la température, suit une loi parabolique:



L'augmentation de la vitesse parabolique de formation d'oxyde k_p est attribuée à (i) la plus grande solubilité de $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ dans $\text{SiO}_{2(s)}$ par rapport à $\text{O}_{2(g)}$, (ii) la création de liaisons Si-OH par réaction de $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ avec SiO_2 qui entraînent une diminution de la viscosité de l'oxyde et de sa densité. Une perméation plus importante de $\text{O}_{2(g)}$ et $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ est alors attendue. L'étape limitante de l'oxydation serait la diffusion des molécules $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ et des ions OH^- à travers la couche d'oxyde [Opila, 1999].

En présence de $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$, SiO_2 peut se volatiliser significativement à partir de $1100\text{-}1200^\circ\text{C}$ sous forme d'espèces $\text{H}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ dont principalement $\text{Si}(\text{OH})_4_{(g)}$ [Cheng, 1979 ; Hashimoto, 1992 ; Hildenbrand, 1994 ; Opila_a, 1997 et Opila_b, 1997]:



La volatilisation conduit à une consommation de l'oxyde qui peut être décrite par une constante linéaire de volatilisation k'_l ($\mu\text{m}_{\text{SiO}_2} \cdot \text{h}^{-1}$) ou k_l ($\text{mg}_{\text{SiO}_2} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$). Elle augmente de façon significative avec

l'accroissement de la température, de P_{H_2O} et de la vitesse des gaz corrosifs. Le processus de volatilisation limite la croissance de SiO_2 (Figure I.1-1) qui est alors décrite par un modèle parabolique faisant intervenir la constante parabolique d'oxydation k'_p ($\mu m^2_{SiO_2} \cdot h^{-1}$) et la constante linéaire de volatilisation k'_l ($\mu m_{SiO_2} \cdot h^{-1}$) [Tedmon, 1966 et Opila, 1997]:

$$t = \frac{k'_p}{2k'_l{}^2} \left[-\frac{2k'_l \cdot x}{k'_p} - \ln \left(1 - \frac{2k'_l \cdot x}{k'_p} \right) \right] \quad (\text{Rel. I.1-2})$$

avec x : épaisseur d'oxyde (μm) et t : durée d'oxydation (h)

A la fin du régime transitoire, dont la durée est fonction des conditions de corrosion (température, pression totale, vitesse des gaz,...), les vitesses d'oxydation et de volatilisation s'égalent et la récession du SiC s'amorce puis reste stable dans le temps. En conditions réelles de combustion, la durée du régime transitoire est négligeable et la récession du SiC peut alors être décrite par une vitesse linéaire k'_r ($\mu m_{SiC} \cdot h^{-1}$) directement proportionnelle à k'_l :

$$k'_r = k'_l \cdot \frac{M_{SiC} \cdot \rho_{SiO_2}}{M_{SiO_2} \cdot \rho_{SiC}} \quad (\text{Rel. I.1-3})$$

avec M_{SiC} : masse molaire de SiC (= 40 $g \cdot mol^{-1}$), M_{SiO_2} : masse molaire de SiO_2 (= 60 $g \cdot mol^{-1}$), ρ_{SiO_2} : masse volumique de SiO_2 (= 2,3 $g \cdot cm^{-3}$) et ρ_{SiC} : masse volumique du SiC (= 3,2 $g \cdot cm^{-3}$).

La récession du SiC peut également être traduite en terme de variations de masse au moyen des vitesses d'oxydation et de volatilisation k_p ($mg^2_{SiO_2} \cdot cm^{-4} \cdot h^{-1}$) et k_l ($mg_{SiO_2} \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$). Ces dernières traduisent les variations massiques correspondant respectivement à un gain de masse par oxydation $\frac{\Delta m_1}{S}$ ($mg_{SiO_2} \cdot cm^{-2}$) (Rel. I.1-4) et à une perte de masse par volatilisation $\frac{\Delta m_2}{S}$ ($mg_{SiC} \cdot cm^{-2}$):

$$t = \frac{\alpha^2 \cdot k_p}{2 \cdot k_l^2} \left[-\frac{2 \cdot k_l \cdot \frac{\Delta m_1}{S}}{\alpha \cdot k_p} - \ln \left(1 - \frac{2 \cdot k_l \cdot \frac{\Delta m_1}{S}}{\alpha \cdot k_p} \right) \right] \quad (\text{Rel. I.1-4})$$

$$\frac{\Delta m_2}{S} = -k_r \cdot t = -\frac{M_{SiC}}{M_{SiO_2}} \cdot k_l \cdot t = -\frac{M_{SiC}}{M_{SiO_2}} \cdot \left(\frac{k_p}{2 \cdot \frac{\Delta m_1^{\max}}{S}} \right) \cdot t \quad (\text{Rel. I.1-5})$$

avec: $\alpha = \frac{M_{SiO_2}}{M_{SiO_2} - M_{SiC}}$, k_r : vitesse de récession du SiC ($mg_{SiC} \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$) et $\frac{\Delta m_1^{\max}}{S}$: masse de silice maximale résiduelle protectrice.

L'addition des deux contributions $\frac{\Delta m_1}{S}$ et $\frac{\Delta m_2}{S}$ permet d'obtenir la variation de masse globale expérimentale $\frac{\Delta m_{\text{exp}}}{S}$ ($mg \cdot cm^{-2}$) du système (Figure I.1-1).

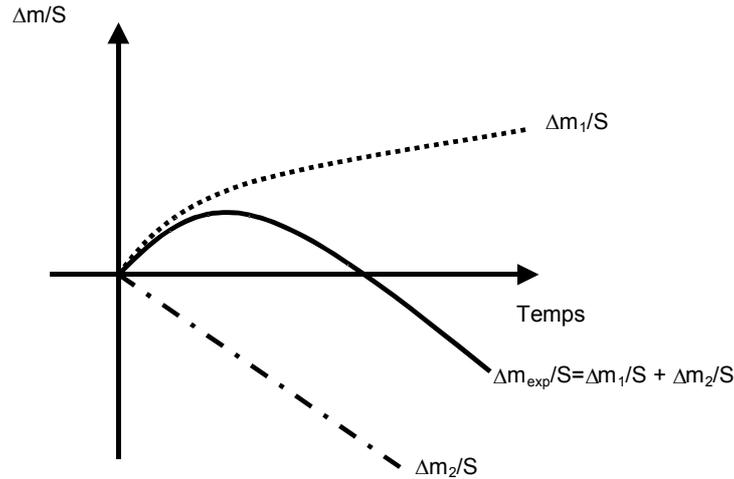


Figure I.1-1: Description schématique de la décomposition de la variation de masse expérimentale à l'aide du modèle para-linéaire [Tedmon, 1966].

La vitesse de volatilisation de SiO_2 augmente avec la vitesse des gaz corrosifs. Ainsi, entre 1200°C et 1400°C , à P_a et dans un environnement $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ (50/50), la volatilisation n'a été observée que pour une vitesse de gaz supérieure ou égale à $4,4 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ [Opila_b, 1997 et Smialek, 1999]. Des vieillissements réalisés dans des atmosphères de combustion générées par un brûleur haute température - haute pression (HPBR : High Pressure Burner Rig, NASA, E.U.) [Robinson, 1999] ainsi que dans une installation haute température - haute vitesse (HVBR : High Velocity Burner Rig, CRIEPI, Japon) [Yuri, 2000], confirment la nette influence de la vitesse dans la gamme $15 - 250 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Les études dans le HPBR et le HVBR ont également permis de mettre en évidence une influence significative de la pression totale sur la récession du SiC. Ainsi, des vieillissements de plusieurs dizaines d'heures menés entre 1200°C et 1400°C , à des pressions totales comprises entre 0,6 et 1,5 MPa, dans des ambiances de combustion avec une vitesse de gaz de 15 à $20 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ et pendant plusieurs dizaines d'heures, montrent une augmentation significative de la récession du SiC avec l'accroissement de la pression totale [Robinson, 1999]. Ce phénomène est expliqué en considérant que l'élévation de pression entraîne une augmentation de $P_{\text{H}_2\text{O}}$ qui favorise la volatilisation de SiO_2 . Ceci est confirmé à P_a [Opila, 1997] où la volatilisation dans un environnement $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ n'a été observée que pour une $P_{\text{H}_2\text{O}}$ supérieure ou égale à 50 kPa.

Un modèle simple, qui considère une couche limite de diffusion au sein de laquelle la diffusion des espèces gazeuses ne dépend que de leur gradient de concentration (1^{ère} loi de Fick), permet de prévoir la vitesse de volatilisation de l'oxyde Cr_2O_3 [Graham et al, 1970]. Ce modèle a été adapté au système SiC - SiO_2 - $\text{Si}(\text{OH})_4$. A partir de régressions linéaires issues des résultats d'essai de corrosion dans le HPBR, l'expression de k_1 ($\mu\text{m}_{\text{SiO}_2}\cdot\text{h}^{-1}$) est alors réduite à une forme simple semi-empirique [Opila, 2003]:

$$k_1^{1316^\circ\text{C}} = 0,36 \cdot \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{tot}}^{1/2}} \cdot v^{1/2} \quad (\text{Rel. I.1-6})$$

avec P_{tot} : pression totale (atm), $P_{\text{H}_2\text{O}}$: pression partielle de $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ (atm) et v : vitesse des gaz ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$).

La relation semi-empirique (Rel. I.1-6) fait apparaître les influences respectives des différents paramètres de l'atmosphère corrosive que sont la vitesse des gaz corrosifs, la pression totale et la teneur en vapeur d'eau.

Les vieillissements menés dans le HVBR [Yuri, 2000] ont également permis de déterminer la dépendance de k_l ($\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$) à 1500°C vis à vis des paramètres d'un environnement $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ (Rel. I.1-7). La relation (Rel. I.1-7) fait apparaître des ordres partiels très proches de ceux déterminés précédemment pour v et $P_{\text{H}_2\text{O}}$ (Rel. I.1-6). L'ordre apparent négatif associé à P_{O_2} a également été mis en évidence au LCTS [Avril, 2005] et serait lié à une cristallisation de la couche de SiO_2 .

$$k_1 \alpha \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^{1,9} \cdot P_{\text{tot}}^{0,3}}{P_{\text{O}_2}^{0,6}} \cdot v^{0,6} \quad (\text{Rel. I.1-7})$$

avec P_{tot} : pression totale (atm), $P_{\text{H}_2\text{O}}$: pression partielle de $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ (atm), P_{O_2} : pression partielle de O_2 (atm) et v : vitesse des gaz ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$).

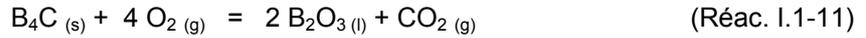
En conditions de combustion pauvre, les gaz contiennent des proportions de O_2 et $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ respectivement de l'ordre de 2-10 % et 8-12 % [Robinson, 1997]. Dans ce type d'environnement, la relation (Rel. I.1-6) permet de prévoir la vitesse de récession du SiC à un facteur 2 à 5 près. Par contre, en conditions de combustion riche, la proportion de O_2 est quasi nulle et celle de $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ atteint 13% [Robinson, 1997]. La relation (Rel. I.1-6) sous-estime alors largement la vitesse de récession du SiC [Fox, 2000]. Ceci serait attribué au fait que sous atmosphère réductrice, un nombre important d'espèces gazeuses interviennent lors du processus de volatilisation de SiO_2 et ces dernières ne sont pas prises en compte par le modèle ($\text{SiO}(\text{OH})_2$ (g), $\text{SiO}(\text{OH})_{(g)}$, ...).

Des vieillissements de plusieurs centaines d'heures à 1200°C et à 1 MPa, dans une ambiance quasi-statique ($v = 5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$) Air/ H_2O (85/15) ont mis en évidence une importante récession du SiC CVD associée à une faible volatilisation de SiO_2 [More, 2000; Ferber, 2000 et Tortorelli, 2003]. Il semble que la récession soit ici le résultat d'une oxydation du SiC CVD en SiO_2 poreuse, cristallisée et non protectrice dont l'épaisseur croît au cours du temps. Dans ce cas, la relation (Rel. I.1-6) n'est plus valable et conduit à une sous-estimation de la récession d'un facteur 50 environ. La porosité de la silice est attribuée à de forts dégagements gazeux (CO et CO_2), provoqués par une vitesse d'oxydation du SiC très importante, en accord avec les pressions partielles élevées de O_2 et $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$. La faible volatilisation de SiO_2 est due à la très faible vitesse des gaz. La cristallisation dès 1200°C est à relier à la présence d'impuretés alcalines dans l'enceinte de vieillissement.

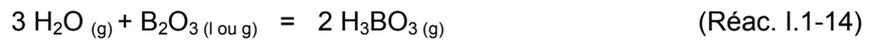
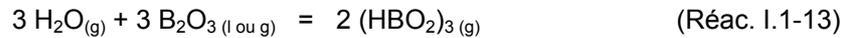
I.1.2. La couche de B_4C

Les couches de B_4C se caractérisent en Microspectrométrie Raman (MSR) par deux larges bandes respectivement dans les domaines $900\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$ et $400\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$ qui témoignent d'une structure très peu ordonnée. La cristallisation de dépôts plans de B_4C est observée sous $\text{Ar}_{(g)}$ à partir de 1300°C après un traitement thermique de 10 heures [Martin 2003]. En effet, en MSR, deux pics apparaissent alors respectivement à 481 et 534 cm^{-1} . Ils sont caractéristiques des chaînes C-B-C qui lient les icosaèdres B_{11}C [Tallant, 1989 ; Conde, 2000 et Martin 2003] et témoignent de la présence de B_4C cristallisé. En outre, une graphitisation du carbone (carbone libre ségrégué suite à la cristallisation de B_4C) est révélée par la présence de deux pics à 1334 et 1579 cm^{-1} [Tuinstra, 1970 ; Lespade, 1984 et Chollon, 2001].

L'oxydation de B_4C débute significativement sous air sec dès $600^\circ C$ suivant (Réac. I.1-11) [Viricelle 1997 et Martin 2003]. Comme pour celle du SiC (§ I.1.1.), l'oxydation peut être décrite par une loi parabolique et caractérisée par une vitesse parabolique d'oxydation k_p ($mg^2_{B_2O_3} \cdot cm^{-4} \cdot h^{-1}$) (Rel. I.1-1). L'oxydation de B_4C s'accompagne d'une augmentation de volume de l'ordre de 280 % et assure donc à l'oxyde d'excellentes propriétés de cicatrisation matricielle dès les températures intermédiaires. Par ailleurs, B_2O_3 peut se volatiliser sous air sec et au dessus de $900-1000^\circ C$ selon (Réac. I.1-12):



Le principal inconvénient de l'oxyde cicatrisant B_2O_3 demeure son extrême sensibilité vis à vis de $H_2O_{(g)}$ qui réduit considérablement son efficacité dans son rôle protecteur. La volatilisation en atmosphère humide est beaucoup plus importante que sous air sec et doit être considérée dès $600^\circ C$ selon 3 réactions distinctes :



D'après des calculs thermodynamiques réalisées à l'aide du programme CHEMSAGE [Martin, 2003], $H_3B_3O_6_{(g)}$ et $H_3BO_3_{(g)}$ sont les espèces gazeuses prédominantes à pression atmosphérique entre 600 et $1000^\circ C$. Au dessus de $1100^\circ C$, la volatilisation est essentiellement gouvernée par la réaction (Réac. I.1-15) et $HBO_2_{(g)}$ devient majoritaire dans la phase gazeuse.

Comme dans le cas de SiO_2 (§ I.1.1.), la volatilisation de B_2O_3 en atmosphère humide peut être décrite par une vitesse linéaire de consommation de l'oxyde k_l ($mg_{B_2O_3} \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$ ou $\mu m_{B_2O_3} \cdot h^{-1}$) [Viricelle, 1997 et Martin, 2003]. D'après des études par ATG (Analyse Thermogravimétrique), k_l augmente avec (i) la température, (ii) la pression partielle de vapeur d'eau et (iii) la vitesse du mélange gazeux $N_2/O_2/H_2O$ (Figure I.1-2).

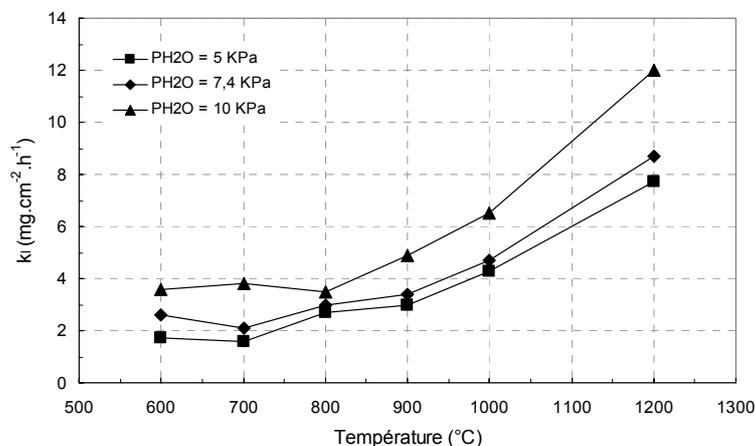


Figure I.1-2: Evolutions de la constante linéaire de volatilisation de B_2O_3 obtenues par ATG sous $N_2/O_2/H_2O_{(g)}$ ($P_{O_2} = 20$ kPa), à P_a et pour une vitesse de gaz de $0,2$ $cm \cdot s^{-1}$ [Martin, 2003].

A 600°C et pour une vitesse de gaz de $0,2 \text{ cm.s}^{-1}$, un régime d'oxydation actif de B_4C est observé pour une $P_{\text{H}_2\text{O}}$ et une P_{O_2} respectivement comprise entre 4 - 20 kPa et 0 - 20 kPa [Martin, 2003]. Au dessus de 600°C, le domaine passif s'agrandit et un modèle paralinéaire (k_p-k_i), similaire à celui décrit pour du SiC (§ I.1.1.) et prenant en compte simultanément la formation et la volatilisation de B_2O_3 , décrit alors correctement la croissance de la couche d'oxyde au cours du temps (Rel. I.1-2).

Il semble que 600°C soit une température critique car elle correspond à une vitesse de formation de B_2O_3 lente et à une vitesse de volatilisation élevée. Comme pour le SiC, les phénomènes d'oxydation de B_4C et de volatilisation de B_2O_3 sont simultanés et peuvent conduire à une récession du carbure de bore qui est favorisée par l'augmentation de $P_{\text{H}_2\text{O}}$ (Tableau I.1-1).

$\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	75/20/5	70/20/10	65/20/15	60/20/20	80/10/10	35/60/5
vitesse de récession ($\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$)	0,09	0,24	0,30	0,28	0,11	0,10
vitesse de récession ($\mu\text{m.h}^{-1}$)	0,34	0,95	1,19	1,11	0,43	0,40

Tableau I.1-1 : Vitesses de récession des dépôts plans de B_4C sous $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ à 600°C [Martin, 2003].

I.1.3. La couche de Si-B-C

La structure des couches matricielles Si-B-C a déjà été étudiée en microscopie électronique à transmission (MET) et peut être décrite comme un mélange de nanocristaux de SiC_β entourés par une phase amorphe de B_4C [Carrere, 1996 et Farizy, 2002]. Ces couches se caractérisent en Microspectrométrie Raman (MSR) par une large bande dans le domaine $350\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$ attribuée à la phase amorphe B_4C , ainsi que par deux pics à 1334 et 1579 cm^{-1} qui témoignent de la présence de carbone libre [Tuinstra, 1970 ; Lespade, 1984 et Chollon, 2001]. Un traitement thermique de 10 heures sous $\text{Ar}_{(\text{g})}$ à 1300°C permet de cristalliser la phase B_4C (pics à 481 et 534 cm^{-1} en MSR) et d'aller vers une graphitisation plus complète du carbone libre se traduisant par un affinement des pics à 1334 et 1579 cm^{-1} [Martin, 2003].

De par leur composition, les couches Si-B-C peuvent conduire à la formation d'oxydes dans une large gamme de températures, notamment pour des températures plus basses que celles rencontrées pour du SiC [Vandenbulcke, 1996 et Martin, 2003]. Ainsi, l'oxydation de dépôts plans de Si-B-C sous $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ débute significativement dès 600°C selon les réactions (Réac. I.1-2) et (Réac. I.1-11) mais elle est nettement plus lente que celle de B_4C [Viricelle, 1997 et Martin, 2003]. L'oxyde formé est un mélange de SiO_2 et de B_2O_3 dont les proportions varient en fonction (i) de la température, (ii) de la durée de vieillissement, (iii) de la pression partielle de vapeur d'eau et (iv) de la vitesse des gaz corrosifs. La formation de SiO_2 à 600°C est due à la taille nanométrique des cristaux de SiC dont la réactivité sous atmosphère oxydante est inversement proportionnelle au carré de leur rayon [Zhang, 1998].

La présence de SiO_2 au sein de l'oxyde B_2O_3 semble limiter le phénomène de volatilisation des éléments borés [Martin, 2003]. La vitesse de récession des dépôts plans Si-B-C à P_a et en atmosphère humide est ainsi nettement plus faible que celle du B_4C . Le vieillissement des films borosilicatés en atmosphère humide finit néanmoins par conduire à des films avec des teneurs en

B_2O_3 faibles au bout d'une durée variant avec la température considérée. La volatilisation de B_2O_3 en atmosphère humide serait gouvernée par la diffusion des éléments borés au sein du film borosilicaté [Martin, 2003]. A l'inverse, les réactions interfaciales à la périphérie du film borosilicaté et le transport des espèces gazeuses $H_xB_yO_z(g)$ sont des processus rapides. La diffusion des composants borés au sein du film borosilicaté est d'autant plus lente que la teneur en B_2O_3 est faible. Une zone de déplétion en élément boré est également constatée à la surface externe du film borosilicaté. En première approximation, la croissance de cette zone au cours du temps serait décrite par une loi parabolique [Martin, 2003].

I.2. Le composite CERASEP[®] A410: $SiC_r/[Si,C,B]_m$

Le CERASEP[®]A410 est élaboré par Snecma Propulsion Solide. Il est constitué de fibres continues en SiC de type Hi-Nicalon[®] (Nippon Carbon, Japon) et de la matrice séquencée [Si,C,B] qui a été précédemment décrite (§ I.1.).

I.2.1. Les fibres Hi-Nicalon[®]

La fibre Hi-Nicalon[®], dont le diamètre moyen est de 14,5 μm , est constituée de cristaux de SiC_β dont le diamètre varie de 2 à 15 nm ainsi que de carbone turbostratique sous forme d'empilements de 5 à 8 couches de 2 à 3 nm. La fibre Hi-Nicalon[®] est pauvre en oxygène et sa composition est, en pourcentage atomique, de 43,3 % de silicium, 55,7 % de carbone et 1,0 % d'oxygène [Farizy, 2002]. La densité de la fibre Hi-Nicalon[®] est de 2,74 et elle possède une résistance à la traction de 2,6 GPa associée à un module d'élasticité à T_a de 250 GPa et une déformation longitudinale à rupture de 1 % [Narisawa, 2001].

A pression atmosphérique (P_a), sous air sec, pour une température inférieure à 1500°C et une P_{O_2} suffisante (i. e. $P_{O_2} > 10-250$ Pa à 1500°C), le régime d'oxydation d'une fibre Hi-Nicalon[®] (notée $SiC_{1.38}O_{0.01}$) est passif. Il correspond à la formation d'une couche protectrice de SiO_2 selon les équations (Réac. I.2-1), (Réac. I.2-2) et (Réac. I.2-3) [Shimoo, 1994 et Ichikawa, 1995]. Pour une faible P_{O_2} , le régime d'oxydation est actif et conduit à la formation de $SiO(g)$.



A P_a et vers 1400-1500°C, une cristallisation du SiC sous forme de SiC_β accompagnée de la formation de carbone libre entraîne la dégradation de la fibre Hi-Nicalon[®] (Réac. I.2-4):



avec: $b+c+d = 1,38.a$, $d+e = 0,01.a$, $b+e = a$.

Comme dans le cas du SiC CVD (§ I.1.1), l'oxydation des fibres Hi-Nicalon[®] sous air sec, contrôlée entre 1000 et 1400°C par la diffusion de O₂ à travers la couche de SiO₂, suit une loi parabolique. L'oxydation est décrite par une vitesse parabolique k_p ($\mu\text{m}^2_{\text{SiO}_2} \cdot \text{h}^{-1}$) [Louchet, 2001 et Le Gallet, 2003]. A une température inférieure à la température de cristallisation de SiO₂, k_p est directement proportionnelle à P_{O_2} portée à la puissance "n" (Tableau I.2-1).

Température (°C)	1000	1200	1400
k_p ($\mu\text{m}^2_{\text{SiO}_2} \cdot \text{h}^{-1}$)	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$12,2 \cdot 10^{-3}$
n	0,9	1,1	0,6

Tableau I.2-1: Valeurs des vitesses d'oxydation k_p des fibres Hi-Nicalon[®] sous N₂/O_{2(g)} (80/20) et de l'ordre partiel associé à P_{O₂} à différentes températures [Louchet, 2001 et Le Gallet, 2003].

A P_a, entre 1000°C et 1400°C, le régime d'oxydation diffusionnel est caractérisé par une énergie d'activation moyenne de 92 kJ.mol⁻¹, correspondant à un mode de diffusion principalement moléculaire de O_{2(g)} à travers SiO_{2(s)} [Takeda, 2000 et Le Gallet, 2003]. SiO₂ est amorphe jusqu'à une température de l'ordre de 1300°C puis cristallise sous forme de cristobalite à partir de 1400°C [Shimoo, 1994 ; Chollon, 1995 et Le gallet 2003]. En présence d'impuretés alcalines et de vapeur d'eau, la cristallisation de SiO₂ peut débuter dès 1200°C [Opila, 1995, More, 2000 et Louchet, 2001].

De façon similaire au SiC (§ I.1.1.), la vitesse de formation d'une couche de silice en surface des fibres Hi-Nicalon[®] sous atmosphère humide N₂/O₂/H₂O_(g) (60-75/20/5-20), à P_a, est 10 fois plus élevée que sous air sec mais reste correctement décrite par une loi parabolique. Les énergies d'activation obtenues sous N₂/O₂/H₂O_(g) avec P_{H₂O} = 10 et 20 kPa sont respectivement de 88 et 60 kJ.mol⁻¹. Ces valeurs sont très proches de l'énergie d'activation caractérisant la diffusion moléculaire de H₂O_(g) dans SiO₂ qui a été évaluée à 75 kJ.mol⁻¹ [Moulson, 1961 ; Doremus, 1969 et Deal, 1965]. A partir de 1100°C, la volatilisation de la silice sous atmosphère humide peut intervenir et conduire à la récession des fibres Hi-Nicalon[®].

I.2.2. Elaboration du CERASEP[®]A410

Les fibres Hi-Nicalon[®] sont regroupées sous forme de fils tissés entre eux afin d'obtenir la préforme fibreuse. La liaison entre les tissus est assurée par différents points de liage, répartis régulièrement à travers la structure (texture multi-couche). La décohésion entre les différents fils est ainsi minimisée et le délaminage limité.

Une fine interphase en Pyrocarbone (PyC) est déposée sur les fibres Hi-Nicalon[®] par infiltration chimique en phase vapeur (CVI). Au contact de la fibre, cette couche présente une structure globalement isotrope de rubans de carbone sur une épaisseur de 15 nm [Farizy, 2002]. Au contraire, plus proche de la matrice, le PyC présente une structure très anisotrope où les rubans de carbone sont parallèles à l'interface. Cette orientation particulière permet la déviation des microfissures et limite donc leur propagation dans les fibres. Enfin, une bonne cohésion de la couche de PyC est observée à l'interface fibre-interphase comme à l'interface interphase-matrice [Farizy, 2002].

Après le dépôt de l'interphase en PyC, la matrice séquencée [Si,C,B] est elle même déposée par le biais d'une succession d'infiltrations chimiques en phase vapeur (CVI) au cours de deux cycles distincts. Celles-ci conduisent à l'obtention d'un séquençage de couches de SiC, de B₄C et d'un

mélange ternaire Si-B-C qui ont été précédemment décrites (§ I.1.). Les éprouvettes sont usinées entre les deux cycles d'infiltration afin de ne pas laisser sans revêtement les faces usinées.

Le CERASEP[®]A410 est constitué de fils transversaux et longitudinaux respectivement parallèles et perpendiculaires à l'axe d'observation, d'une matrice séquencée, de larges porosités appelées macroporosités (inter-strates), de plus petites nommées microporosités (intra-fils) et d'un revêtement de surface aussi connu sous le nom de seal-coat (Figure I.2-1).

Le taux de porosité du matériau est de $13 \pm 1\%$, son taux volumique de fibres est de 34% et sa densité est égale à $2,25 \pm 0,05$ (données Snecma Propulsion Solide).

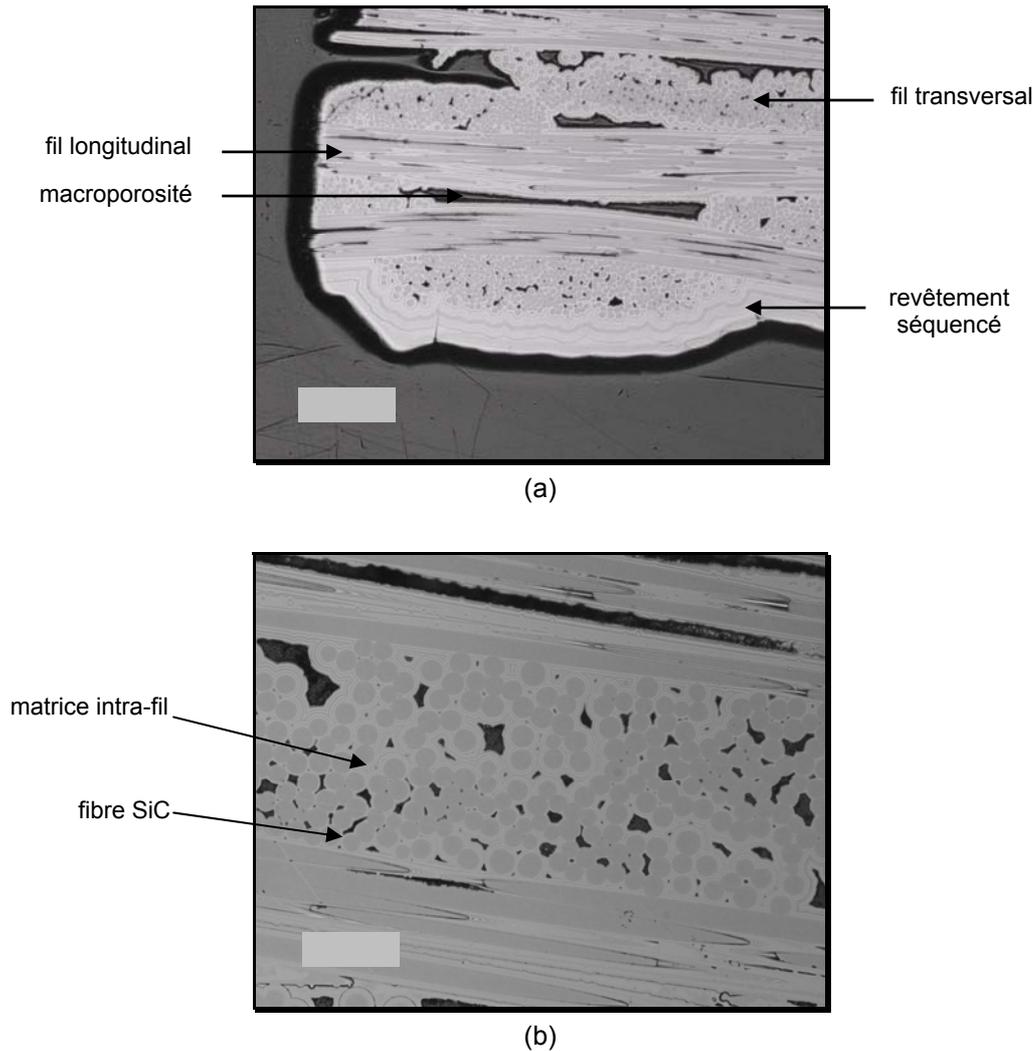


Figure I.2-1 : Micrographie optique d'une coupe transversale d'un composite CERASEP[®]A410 (a) et détail d'un fil transversal (b)

I.2.3. Propriétés mécaniques du CERASEP[®] A410

Fibres et matrice présentent chacun un comportement linéaire jusqu'à la rupture, mais la déformation ultime de la matrice est inférieure à celle des fibres. Le seuil de linéarité du composite correspond à l'apparition d'une fissuration matricielle perpendiculaire à la direction du renfort, lui même orienté suivant la direction de sollicitation. Au delà de ce point, le composite adopte un comportement non linéaire étroitement lié au couplage fibre-matrice c'est à dire à l'interphase.

La liaison fibre-matrice ne doit pas être trop forte (transfert de charge fibre-matrice important) afin d'éviter que les fissures amorcées dans la matrice ne se propagent à travers les fibres, mais soient plutôt déviées dans l'interphase. La décohésion interfaciale permet la multifissuration de la matrice et le glissement avec frottement de la fibre dans la gaine matricielle. Elle contribue aussi à l'augmentation du travail à rupture en mettant en jeu des surfaces (création et frottement) plus importantes que la section de la fibre. Ce sont ces mécanismes qui sont à l'origine de l'augmentation de la ténacité du composite et qui lui confèrent un comportement endommageable bien que les constituants élémentaires soient fragiles. Au cours de l'endommagement de la matrice par multifissuration, la rigidité du composite diminue et les phénomènes interfaciaux sont mis en évidence par l'existence de boucles d'hystérésis lors de tests en fatigue cyclique (Figure I.2-2). Le CERASEP®A410 possède, en traction à T_a , une contrainte à rupture moyenne de 315 MPa, une déformation à rupture moyenne de 0,5 % et un module d'élasticité de 220 GPa [Bouillon, 2002_a].

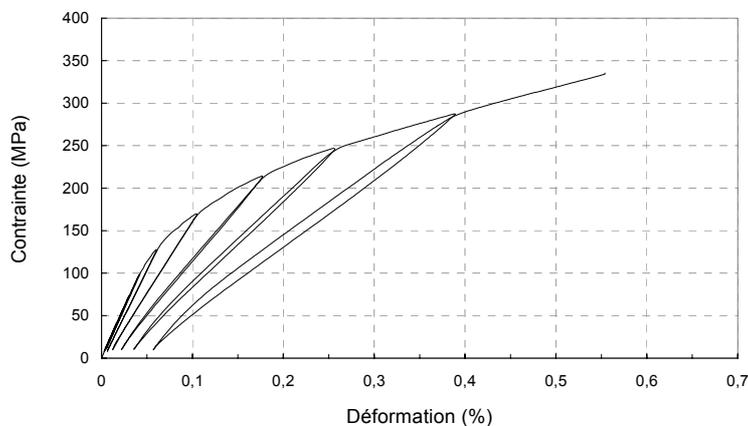


Figure I.2-2 : Courbe de comportement du CERASEP®A410 en traction avec cycles de charge - décharge à T_a .

Dans le cas d'une sollicitation thermomécanique, plusieurs types de microfissures peuvent apparaître et coexister au sein de la phase matricielle. Ce sont des microfissures inter-fil s'initiant au niveau des macropores, des microfissures intra-fil et des microfissures au sein du revêtement externe (Figure I.2-3). Ces fissures, dont l'ouverture peut atteindre une dizaine de micromètres lors d'un essai de fluage à 1200°C [Farizy, 2002], vont faciliter la diffusion des gaz corrosifs à cœur des matériaux.

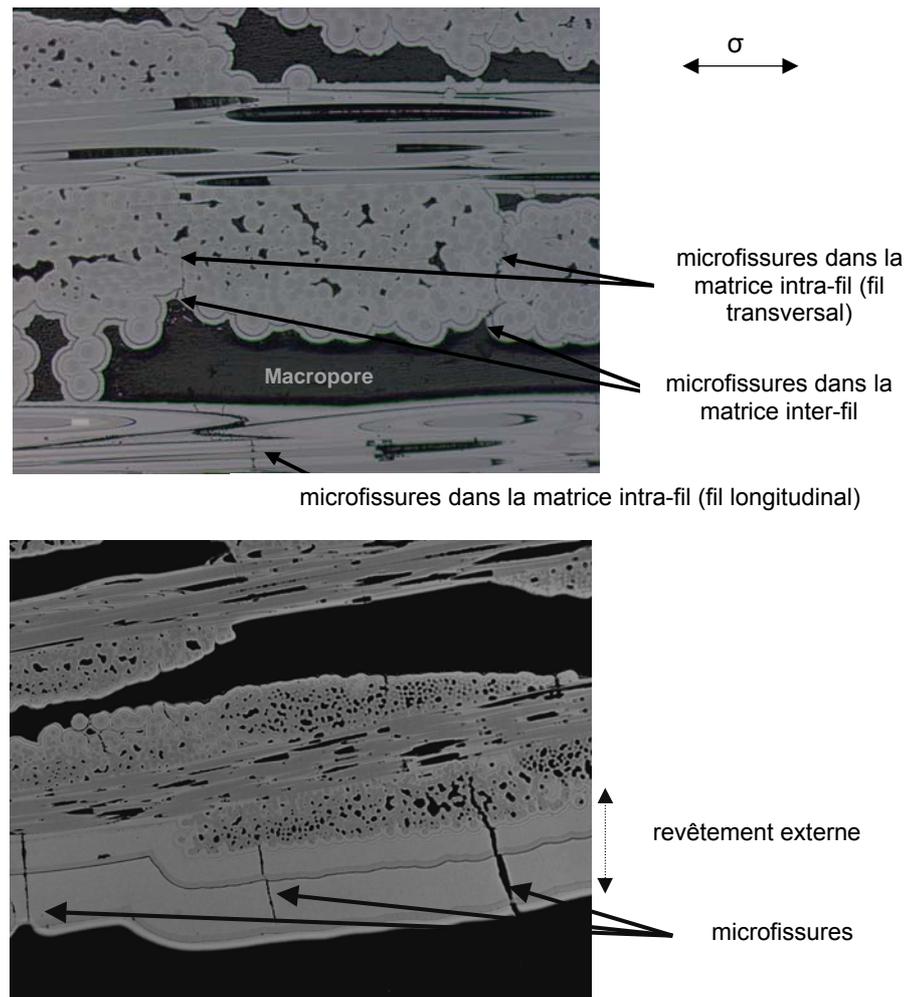


Figure I.2-3 : Micrographies optiques montrant les différents types de microfissures existant après une sollicitation thermo-mécanique au sein d'un composite CERASEP® A410 (haut) et au niveau de son revêtement externe (bas) [Carrère, 1996 ; Forio, 2000 et Martin, 2003].

I.2.4. Oxydation/corrosion et durée de vie du CERASEP® A410

La durée de vie du CERASEP® A410 est directement fonction de la capacité de sa matrice à protéger le renfort fibreux et l'interphase par comblement des microfissures par une phase oxyde ou par consommation des espèces gazeuses oxydantes et corrosives le long de ces microfissures. Ces comportements dépendent de l'environnement (température, pressions partielles en oxygène et vapeur d'eau, vitesse des gaz, durée ...) qui influence l'oxydation de chaque séquence de la matrice et la volatilisation des oxydes formés. Ainsi, des études antérieures [Viricelle, 2001 et Martin, 2003] montrent que la protection à P_a entre 600 et 900°C et dans des environnements humides est assuré par du B_2O_3 provenant de l'oxydation du B_4C . Au delà de 900°C, la volatilisation de B_2O_3 en présence de $H_2O_{(g)}$ est très importante mais les deux autres constituants matriciels, que sont SiC et Si-B-C, peuvent assurer la cicatrization par formation d'un borosilicate. L'efficacité de la protection est également susceptible d'être influencée par la densité et l'ouverture des microfissures matricielles.

Comparé aux générations précédentes de composites à base SiC tels que le CERASEP® A300 (SiC_f/SiC_m avec fibres Nicalon®) ou le CERASEP® A400 ($SiC_f/[Si,C,B]_m$ avec fibres Nicalon®), le CERASEP® A410 permet d'obtenir un gain significatif en terme de durée de vie. Son fort potentiel est démontré sous air et à P_a pour des températures comprises entre 600 et 1400°C [Bouillon, 2002_a].

Ainsi, des tests en fatigue cyclique à 600°C et 0,25 Hz ne conduisent pas à la rupture des éprouvettes sollicitées à 170 MPa (largement supérieure à la limite élastique du matériau) même après 1000 heures d'essai. Ceci a été attribuée à la cicatrization matricielle par formation de B_2O_3 qui protège efficacement l'interphase de PyC. A 1200°C, une durée de vie de plusieurs centaines d'heures est atteinte et elle ne chute qu'à partir de 1400°C, en accord avec la stabilité thermique de la fibre Hi-Nicalon [Bouillon, 2002_a].

Dans des environnements humides, à P_a et à 1200°C, la durée de vie du CERASEP®A410 reste proche de celle sous air sec et demeure donc satisfaisante. Ainsi, des tests en fatigue cyclique sous 160 MPa dans des environnements Air/ $H_2O_{(g)}$ (90/10) [Martin, 2003] et sous 115 - 155 MPa dans des environnements Air/ $H_2O_{(g)}$ (10/90) [Bouillon, 2002_b] conduisent à des durées de vie respectives satisfaisantes de l'ordre de 700 et 300 heures. Ceci démontre qu'en dépit de la volatilisation de SiO_2 (§ I.1.1.) mais surtout de celle de B_2O_3 (§ I.1.2.), la quantité d'oxyde produit reste suffisante pour protéger efficacement l'interphase et le renfort fibreux. Toutefois, des analyses post-essais mettent en évidence l'amorçage d'une dissolution partielle et localisée des fibres Hi-Nicalon® en contact avec le borosilicate cicatrisant [Martin, 2003]. Ce phénomène est attribué à une réaction de dissolution du SiC dans B_2O_3 qui a déjà été observé dans d'autres composites à base SiC dont la matrice et/ou l'interphase contient des éléments borés (§ I.2.5.).

Contrairement à 1200°C, une baisse significative de l'efficacité du processus de cicatrization matricielle est observée à 600°C et à P_a suite à des tests en fatigue cyclique à 200 MPa et 0,25 Hz, dans des ambiances Air/ $H_2O_{(g)}$ (90/10) [Martin, 2003]. En effet, dans ce type d'environnement, les composites présentent des durées de vie inférieures à 35 heures. Ce comportement a été expliqué par l'absence d'oxydation des couches en SiC à 600°C et par l'affaiblissement du rôle joué par les couches de B_4C . En effet, sous atmosphère humide, la vitesse de volatilisation de B_2O_3 peut égaler celle de formation conduisant ainsi à la récession du carbure (§ I.1.1.). Par ailleurs, la vitesse d'oxydation de la couche Si-B-C ne serait pas suffisante pour assurer à elle seule la cicatrization matricielle. Enfin, le cyclage mécanique retarderait le colmatage des fissures en étalant l'oxyde produit [Martin, 2003].

Des volets de tuyère fabriqués en CERASEP®A410 ont présenté des résultats très satisfaisants lors de tests réalisés sur des bancs d'essai moteur (turbines des avions de combat F-15 Eagle et F-16 Falcon) de Pratt & Whitney (West Palm Beach, U.S.A.) et de l'U.S. Air Force (Arnold Base, Tennessee, U.S.A.) [Bouillon, 2002_b ; Bouillon, 2003 ; Bouillon, 2004 et Zawada, 2004]. Le programme de test utilisé (Robust Accelerated Mission Test) permet d'exposer les matériaux aux conditions de service les plus sévères. Les volets ont été placés à différents endroits de la tuyère et près de 5000 cycles ont été accumulés, totalisant 1300 heures d'essai dont une centaine en condition de post-combustion. Bien que la durée d'essai soit supérieure à celle des spécifications techniques, les analyses post-essai n'ont révélé aucune dégradation interne du matériau. Ceci a été confirmé par des essais mécaniques résiduels en traction monotone à T_a qui n'ont montré aucun abatement significatif des propriétés mécaniques à rupture (déformation et contrainte). Il a seulement été observé une érosion du revêtement externe qui s'est stabilisée après les 180 premières heures d'essai et qui a été attribuée à des vortex modifiant la distribution locale des contraintes thermiques en surface des volets.

Dans des conditions de tests similaires, les volets en composite S200® $SiC_f/SiNC_m$ (U.S.A.) ont vu 15% de leurs fils de surface disparaître ainsi que 30% supplémentaire être délaminés [Zawada, 2004]. En outre, la contrainte à rupture d'éprouvettes usinées dans ces volets, présente des chutes de

37 et 25% lors de tests post-vieillessement, respectivement en traction monotone et en flexion à T_a [Zawada, 2004]. La cause de telles dégradations n'a pas été déterminée mais, la comparaison avec les résultats du CERASEP[®]A410 met en évidence l'efficacité de la matrice séquencée [Si,C,B] pour protéger les composites base SiC dans des environnements à température intermédiaire (< 1000°C), où la génération de silice est limitée.

I.2.5. Oxydation/corrosion et durée de vie des composites SiC_f/SiC_m

Deux grandes familles de composites SiC_f/SiC_m ont fait l'objet d'études pour décrire leur résistance à la corrosion à haute température. Ce sont les Enhanced SiC_f/SiC_m et les Melt Infiltrated SiC_f/SiC-Si_m aussi notés SiC_f/SiC_m MI. Ces matériaux ont été développés dans le cadre des programmes américains High Speed Civil Transport / Enabling Propulsion Material (HSCT/EPM) et Ultra Efficient Engines Technologies (UEET) pilotés par NASA avec ses partenaires General Electric et Pratt & Whitney. Les Enhanced SiC_f/SiC_m et les SiC_f/SiC_m MI possèdent une couche finale en SiC d'épaisseur variable (60 à 300 µm) mais leurs matrices sont différentes. Ainsi, celle des Enhanced SiC_f/SiC_m est déposée par infiltration chimique en phase vapeur (CVI), contient une dispersion de particules borées et sa porosité est comprise entre 10 et 15 %. A l'opposé, la matrice des SiC_f/SiC_m MI a une porosité quasi nulle et est obtenue après une infiltration partielle de SiC CVI suivie d'une densification par du Si fondu chargé de particules de SiC. La teneur volumique résiduelle en Si est alors comprise entre 5 et 15%.

Des essais de vieillissements de longues durées (3000 à 5000 heures) ont été réalisés par Solar Turbine dans une turbine terrestre de génération d'électricité de type "CENTAUR". Des liners de chambre de combustion en Enhanced Hi-Nicalon[®]/PyC/SiC_m et Enhanced Hi-Nicalon[®]/BN/SiC_m ont été exposés dans un mélange Air/H₂O_(g) (85/15) entre 1010 et 1260°C et à 1 MPa [Miriyyala, 1999 et Miriyyala, 2000]. Ces études ont été menées dans le cadre du programme américain Ceramics for Stationary Gas Turbines (CSGT), supporté par le U.S. Department of Energy (DOE). Les dégradations observées, externes et internes, sont significatives et localisées dans les parties les plus chaudes. Ainsi, une récession importante du SiC (jusqu'à 80% de l'épaisseur de la couche finale) est observée en surface. En outre, des décohésions fibre-matrice et une consommation du renfort fibreux sont mises en évidence et jugées responsables d'une diminution de 30 à 50% de la contrainte à rupture résiduelle à T_a . A haute température, B₂O₃ est connu pour être un fondant (utilisé dans l'industrie verrière et la soudure) et la consommation des fibres Hi-Nicalon[®] serait attribuée à la dissolution du SiC dans la phase oxyde.

Des essais similaires réalisés sur Hi-Nicalon[®]/BN/SiC-Si_m MI ont montré une récession de surface équivalente mais des dégradations internes moindres [Miriyyala, 2000]. Ceci est attribué à la plus faible porosité des SiC_f/SiC_m MI qui limite les phénomènes de diffusion internes, et également à la teneur plus faible en éléments borés qui entraîne une consommation plus réduite des fibres Hi-Nicalon[®].

Dans le cadre des programmes High Speed Research/Enabling Propulsion Material (HSR/EPM) et UEET, des liners de chambre de combustion en composites SiC/SiC MI avec des fibres Sylramic[®] ont été exposés pendant 200 heures à très haute température dans un brûleur haute pression (HPBR, NASA) [Robinson, 2003]. Ces vieillissements ont conduit à des dégradations très importantes des matériaux. Ainsi, à 1450°C et 0,6 MPa, avec des gaz de combustion contenant 10% de vapeur d'eau et s'écoulant à 42 m.s⁻¹, de nombreux fils situés à proximité de la surface chaude des liners ont été entièrement consommés.

Des dégradations internes significatives ont également été obtenues sur composites Hi-Nicalon®/BN/SiC-Si_m MI et enhanced Hi-Nicalon®/BN/ SiC_m exposés dans une ambiance Air/H₂O_(g) (85/15) quasi statique ($v = 5 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$), à 1200°C et 1 MPa [More_b, 2000 et More, 2001]. Les vieillissements de 2000 heures avec des cycles de 500 heures ont été réalisés dans le four à haute température et à haute pression (Keiser Rig) de l'Oak Ridge National Laboratory (ORNL). Ces études entrent dans le cadre du programme américain CSGT et ont confirmé que le phénomène majeur de dégradation interne est la consommation des fibres en SiC par réaction avec B₂O₃, lui-même formé par oxydation de la matrice. Ces travaux ont également montré que dans un environnement humide à haute pression, une très faible vitesse de gaz peut modifier le processus de récession du revêtement de surface en SiC (§ I.1.1.) alors qu'une forte vitesse n'influencerait pas les phénomènes de corrosion interne. En effet, des états de dégradation interne similaires ont été obtenus dans le four haute pression du ORNL et dans une turbine de génération d'électricité "CENTAUR 50S" fabriquée par Solar Turbine [More_b, 2000].

La réaction de dissolution du SiC dans B₂O₃ peut intervenir à plus basse température et est à l'origine de la dégradation des interphases BN des composites Hi-Nicalon®/CVI-BN/MI-SiC [Ogbuji, 1998 ; Ogbuji, 1999 et Ogbuji, 2000]. Ainsi, des éprouvettes avec des faces non revêtues et exposées pendant 150 heures entre 600 et 900°C dans des ambiances O₂/H₂O_(g) (90/10) s'écoulant à 100 m.s⁻¹ (Mach 0,3), voient leur contrainte et leur déformation à rupture diminuer de plus de 50 % lors d'essais de traction monotone à température ambiante. Ces abattements sont attribués à la présence de ponts de SiO₂ qui augmentent la force de la liaison interfaciale fibre/matrice et ainsi fragilisent le composite. La réaction suivante de dissolution du SiC dans B₂O₃ produit par oxydation de l'interphase serait à l'origine de ces dégradations :



Sous environnement humide, le borosilicate ainsi formé (Réac. I.2-5) tend à s'appauvrir préférentiellement en B₂O₃ pour finalement aboutir à des pontages de SiO₂ entre les fibres.

Des expositions dans des conditions similaires de composites Sylramic®-iBN/ CVI-BN/MI-SiC ne conduisent pas à de tels abattements de leurs propriétés mécaniques résiduelles à température ambiante [Yun, 2002]. Ceci est directement relié à la nature des fibres car contrairement aux fibres Hi-Nicalon®, les fibres Sylramic®-iBN n'ont pas de film de carbone en surface (sursaturation en carbone en fin d'élaboration) mais un film de BN qui est moins réactif que le carbone vis-à-vis de O₂. Ceci limite l'accès de l'oxygène en surface de la fibre Sylramic®-iBN et explique que cette dernière soit moins sensible à la dégradation interfaciale que la fibre Hi-Nicalon®. En effet, l'oxydation de l'interphase BN et la réaction de dissolution du SiC dans B₂O₃ sont alors minimisées.

A P_a, Entre 550 et 750°C, des essais de durée de vie en atmosphère très humide (jusqu'à 60% de vapeur d'eau) ont été réalisés sur les composites Sylramic®-iBN/ CVI-BN/MI-SiC [La Rochelle, 2003]. Ces travaux montrent que la durée de vie à un niveau de contrainte donné décroît avec l'augmentation de la température et de P_{H₂O}. Ainsi, une durée de vie d'au moins 100 h n'est obtenue à 550°C et sous air sec, que pour un niveau de contrainte inférieur ou égal à 75% de la contrainte à rupture du matériau, en traction monotone à T_a. A 750°C et sous Air/H₂O (40/60), le niveau de contrainte maximum qui permet de dépasser 100 h correspond à 49% de la contrainte à rupture à T_a. La réduction de la durée de vie est attribuée à des décohésions fibre-matrice entraînées par l'oxydation de l'interphase BN et la volatilisation simultanée du B₂O₃ ainsi formé. Cette récession du BN serait alors amplifiée par les augmentations de la température et de P_{H₂O}.

La teneur significative en silicium libre dans la matrice des composites $\text{SiC}_f/\text{SiC}_m$ MI peut entraîner à haute température une dégradation importante du renfort fibreux. Ainsi, des expositions sous air sec, à pression atmosphérique et 1400°C , de composites Sylramic-iBN/CVI-BN/MI-SiC pendant 100 à 500 heures conduisent à des attaques chimiques du renfort, suite à la diffusion du silicium libre fondu de la matrice jusqu'à la surface des fibres [Bhatt, 2003]. Ce phénomène se traduit par une diminution significative des propriétés mécaniques à rupture du composite, mesurées en traction monotone à T_a .

I.3. Le composite SEPCARBINOX[®]A500: $\text{C}_f/[\text{Si,C,B}]_m$

Le SEPCARBINOX[®]A500 est élaboré par Snecma Propulsion Solide. Il est constitué de fibres continues en carbone de type ex-PAN et de la matrice séquencée [Si,C,B], identique à celle précédemment décrite (§ I.1.).

I.3.1. Les fibres de carbone ex-PAN

La fibre ex-PAN, d'un diamètre moyen de $8 \mu\text{m}$, est constituée de plans de carbone peu étendus et orientés parallèlement à son axe, lui conférant ainsi une texture anisotrope. La densité de la fibre ex-PAN est de 1,76 et elle possède à T_a une résistance à la traction de 3,8 GPa, un module d'Young à T_a de 220 GPa avec une déformation longitudinale totale de 1,5% [Schott, 2004].

L'oxydation des fibres ex-PAN sous $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ débute dès une température inférieure à 500°C avec O_2 comme espèce oxydante principale:



Le rapport des espèces produites $\text{CO}/\text{CO}_{2(g)}$ augmente avec la température et la diminution de la pression partielle de O_2 [Du et al, 1991]. Des études par ATG à partir de vieillissements de fibres réalisés à 600°C , sous air et dans un mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}_{(g)}$ (20/80) ont montré que les cinétiques d'oxydation sont 25 fois plus rapides sous air que dans le milieu humide [Verrilli, 2004]. En effet, $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ viendrait s'adsorber en bord des plans de graphène, saturant ainsi les sites actifs sans oxyder le carbone [Schott, 2004]. L'écart entre le pouvoir oxydant de $\text{O}_{2(g)}$ et de $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ tend néanmoins à se réduire avec l'augmentation de la température. Ainsi, à 1200°C , l'écart entre les vitesses d'oxydation sous air sec et sous air humide n'est plus que de 20 % [Verrilli, 2004].

L'oxydation de la fibre ex-PAN est un phénomène interfacial, favorisé par l'augmentation de la température. Elle se traduit par une consommation de carbone caractérisée par une vitesse d'oxydation v_{ox} ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$):

$$v_{\text{ox}} = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot P_{\text{O}_2}^n \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^m \quad (\text{Rel. I.3-1})$$

avec E_a : énergie d'activation apparente de la réaction ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), T : température (K), k_0 : constante cinétique ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$), R : constante des gaz parfaits ($\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$), P_{O_2} et $P_{\text{H}_2\text{O}}$: pressions partielles en O_2 et $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ (Pa), n et m : ordres partiels respectivement associés à O_2 et $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$.

Les valeurs de E_a dans le domaine réactionnel (cinétique d'oxydation non limitée par la diffusion de O_2 vers la fibre) sont de l'ordre de 140 - 180 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [Lamouroux, 1992 et travaux internes LCTS]. Entre 500 et 700 °C, la valeur de "n" est comprise entre 0,5 et 0,85 en fonction des études considérées [Cheng et al, 1986; Smith, 1991; Filipuzzi, 1991]. Pour des températures comprises entre 800°C et 1500°C, "n" est proche de 1 [Filipuzzi, 1991].

Il existe 3 modes majeurs de dégradation des fibres carbone [Lamouroux, 1994_a et Lamouroux, 1994_b]. Ainsi, en dessous de 500°C, l'oxydation des fibres carbone est contrôlée par les réactions chimiques en surface. Au delà de 750°C, les cinétiques d'oxydation dépendent du transport des espèces oxydantes jusqu'à la surface des fibres et du départ des produits de réaction vers le milieu ambiant à travers une couche limite de diffusion. Entre 500 et 750°C, l'oxydation est soumise simultanément à un contrôle réactionnel et diffusionnel.

I.3.2. Elaboration du SEPCARBINOX[®]A500

Les fibres ex-PAN sont regroupées sous forme de fils, tissés entre eux afin d'obtenir la préforme fibreuse. La liaison entre les différents tissus est assurée par des points de liage, répartis régulièrement dans la structure (texture multi-couche). La décohésion entre les différents fils est ainsi minimisée et le délaminage limité.

Après le dépôt d'une interphase de fine épaisseur sur les fibres, la matrice séquencée est elle-même déposée par le biais d'une succession d'infiltrations chimiques en phase vapeur (CVI) au cours de deux cycles distincts. Celles-ci conduisent à l'obtention d'un séquençage de couches de SiC, de B_4C et d'un mélange ternaire Si-B-C qui ont été précédemment décrites (§ I.1.). Les éprouvettes sont usinées entre les deux cycles d'infiltration afin de ne pas laisser sans revêtement les faces usinées.

Le SEPCARBINOX[®]A500 est constitué de fils transversaux et longitudinaux respectivement parallèles et perpendiculaires à l'axe d'observation, d'une matrice séquencée, de larges porosités appelées macroporosités, de plus petites nommées microporosités et d'un revêtement de surface aussi connu sous le nom de seal-coat (Figure I.3-1). Le taux de porosité du matériau est de $10 \pm 1\%$, son taux volumique de fibres est de 44% et sa densité est égale à $2 \pm 0,1$ (données Snecma Propulsion Solide).

La différence de nature et donc de coefficient thermique d'expansion (CTE) entre la fibre de carbone et la matrice céramique entraîne une fissuration naturelle du composite. En effet, à la fin de son élaboration, le refroidissement entraîne une relaxation des contraintes résiduelles qui se traduit par une fissuration à cœur du matériau (1 à 2 fissures par fil en moyenne) ainsi que du revêtement externe (pas de fissuration de 350 à 500 μm). L'ouverture de ces fissures à température ambiante peut atteindre 4 μm dans le revêtement et 1 μm dans le fil.

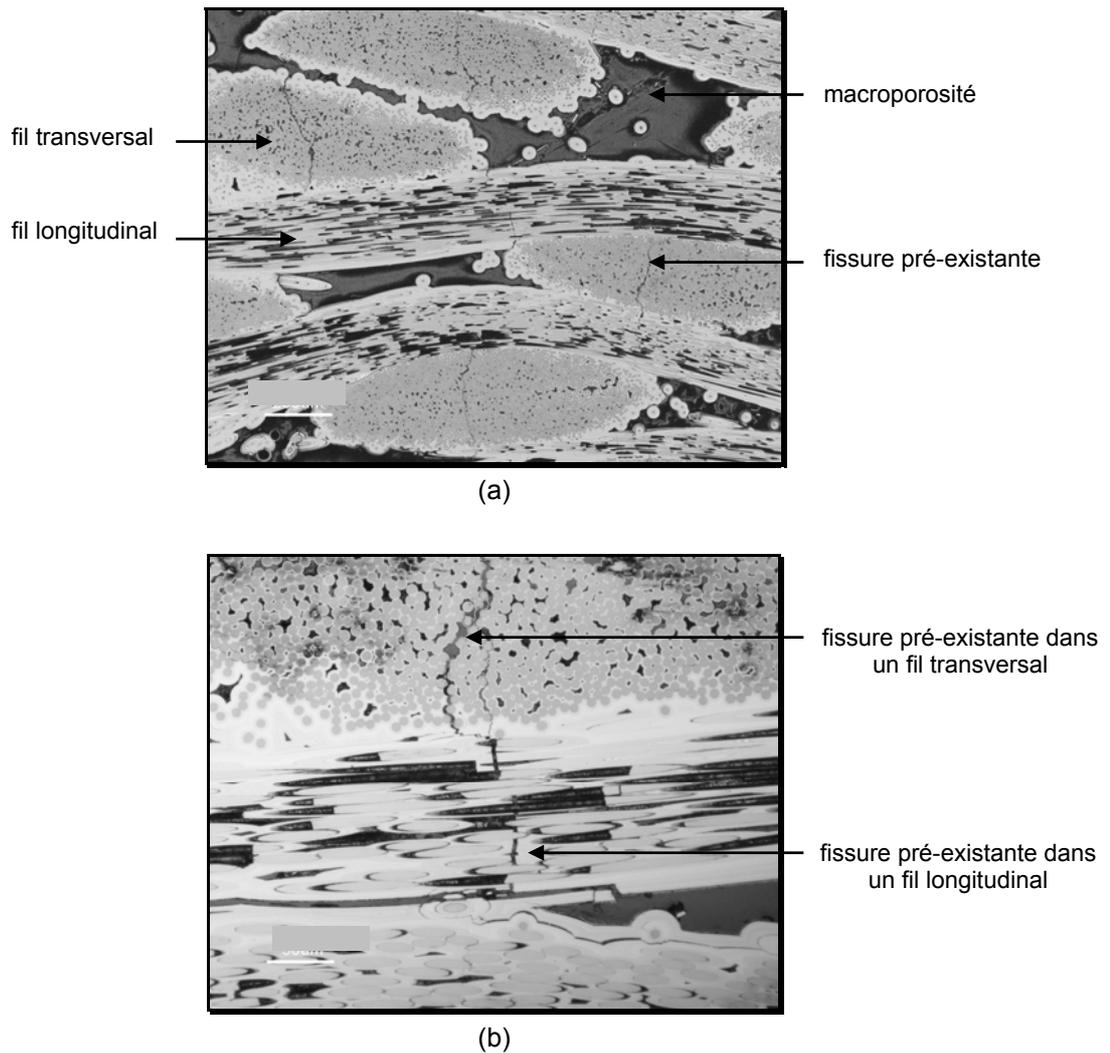


Figure I.3-1 : Micrographie optique d'une coupe transversale à cœur d'un composite SEPCARBINOX® A500 (a) et détail montrant une fissure pré-existante (b).

I.3.3. Propriétés mécaniques du SEPCARBINOX® A500

Comme le CERASEP® A410 (§ 1.2.3.), le comportement mécanique du SEPCARBINOX® A500 est de type endommageable non-linéaire (Figure I.3-2). Cependant, l'état initial de fissuration de la matrice (§ 1.3.2.) entraîne une absence de domaine de linéarité lors d'un test de traction. Elle provoque également des déformations résiduelles nettement plus importantes que celles du CERASEP® A410 lors de tests de traction avec cycles de charge - décharge (Figure I.3-1). Le SEPCARBINOX® A500 possède, à T_a , une contrainte et une déformation à rupture moyenne de 230 MPa et 0,8 % ainsi qu'un module d'élasticité d'environ 65 GPa [Bouillon, 2002_a].

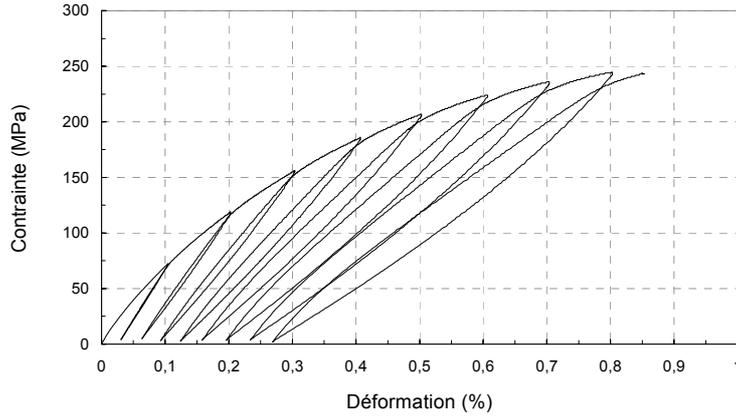


Figure 1.3-2 : Courbe de comportement du SEPCARBINOX® A500 en traction avec cycles de charge - décharge à T_a .

Dans le cas d'une sollicitation thermomécanique, les fissures initialement présentes dans le revêtement externe ou au niveau des fils vont avoir tendance à s'ouvrir et à se propager. De nouvelles fissures peuvent également apparaître et se propager selon des modes similaires au CERASEP® A410 (§ 1.2.3.). Dans le cas d'un SEPCARBINOX® A500 vieilli à haute température en atmosphère oxydante puis sollicité en traction à T_a , les fissures pré-existantes se distinguent de celles engendrées par l'essai de traction. En effet, elles présentent des marches d'oxydation qui témoignent de leur présence avant le vieillissement (Figure 1.3-3).

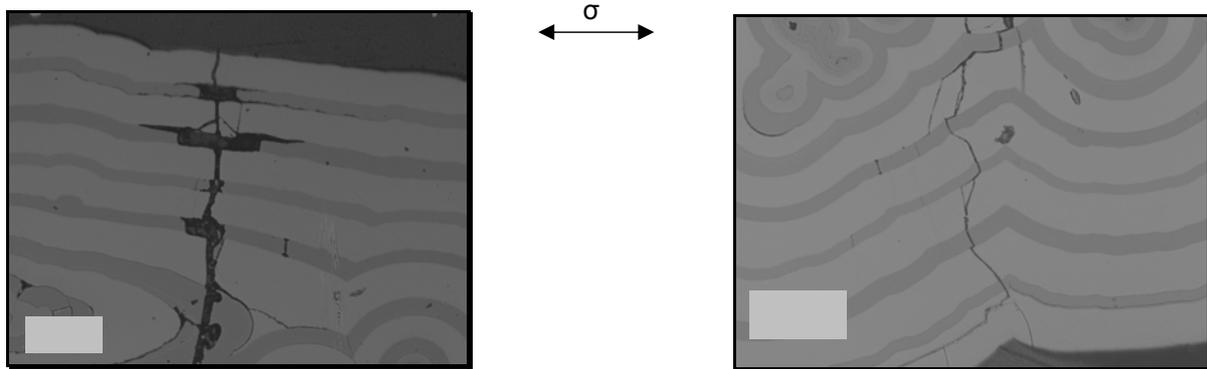


Figure 1.3-3 : Micrographies optiques montrant une micro-fissure pré-existante (gauche) et une micro-fissure créée suite à une traction à T_a (droite) dans le revêtement d'un composite SEPCARBINOX® A500 exposé préalablement pendant 600 h à 600°C - 0,1 MPa - Air/H₂O_(g) (90/10).

1.3.4. Oxydation/corrosion et durée de vie du SEPCARBINOX® A500

Comme le CERASEP® A410, la durée de vie du SEPCARBINOX® A500 est directement fonction de la capacité de la matrice à protéger le renfort fibreux et l'interphase, par cicatrisation des microfissures par une phase oxyde ou par consommation des espèces oxydantes et corrosives le long de ces microfissures. Cependant, à la différence du CERASEP® A410, le SEPCARBINOX® A500 possède un réseau de fissures pré-existantes relativement dense qui pourrait influencer l'efficacité de la capacité d'auto-protection matricielle. En outre, les fibres à protéger sont en carbone et donc plus sensibles à l'oxydation que les fibres SiC, notamment dès les températures intermédiaires. L'efficacité de la protection est également susceptible d'être influencée par la densité et l'ouverture des microfissures matricielles.

La matrice séquencée [Si,C,B] confère au SEPCARBINOX[®]A500 une durée de vie sous air sec et à haute température largement supérieure à celles de composites C_f/SiC_m. En effet, des essais de fatigue et de fluage sous air sec [Bouillon, 2002_a et Bouillon, 2003], réalisés à P_a et à 1000°C, sous 90 et 130 MPa, ont montré une durée de vie de l'ordre de plusieurs centaines d'heures, là où des composites C_f/SiC_m n'atteignent qu'une dizaine d'heures. A 600°C, les performances sont moindres avec des durées de vie comprises entre 43 et 195 heures sous 130 MPa [Bouillon, 2003], mais restent au dessus de celles des composites C_f/SiC_m [Verrilli, 2000 et Halbig, 2001]. La réduction de la durée de vie à 600°C s'expliquerait par une formation d'oxyde insuffisante pour protéger le renfort fibreux de l'oxydation. Dans un environnement très humide Air/H₂O_(g) (10/90), des essais de fatigue cyclique sous 130 MPa, à P_a et à 600°C, entraînent une diminution de la durée de vie d'un facteur 3 à 10, par comparaison avec une ambiance d'air sec [Bouillon, 2003]. Bien que ces conditions soient nettement plus sévères que les conditions attendues en service en termes de sollicitation et de teneur en vapeur d'eau, elles mettent en évidence la réduction de l'efficacité de la protection matricielle en atmosphère humide.

De la même façon que pour le CERASEP[®]A410 (§ 1.2.4.), des volets de tuyère en SEPCARBINOX[®]A500 ont été testés sur des bancs d'essai moteur de Pratt & Whitney (West Palm Beach, E.U.) et de l'U.S. Air Force (Tennessee, U.S.A.) avec le programme d'essai "Robust Accelerated Mission Test" [Bouillon, 2003 ; Bouillon, 2004 et Zawada, 2004]. Les analyses post-essai n'ont révélé aucune dégradation interne du matériau. Ceci a été confirmé par des essais mécaniques résiduels en traction monotone à T_a qui n'ont montré aucun abattement significatif des propriétés mécaniques à rupture (déformation et contrainte). Il a seulement été noté une dégradation du revêtement externe attribuée à des vortex modifiant la distribution locale des contraintes thermiques en surface des volets.

1.3.5. Oxydation/corrosion et durée de vie des composites C_f/SiC_m

En premier lieu, il semblerait qu'il n'existe dans la littérature, aucune étude de l'oxydation en milieu air humide à haute pression d'un composite C_f/SiC_m. En conséquence, tous les résultats mentionnés ci-après sont issus de travaux réalisés à pression atmosphérique.

La vitesse d'oxydation des composites C_f/SiC_m et l'étendue des zones dégradées sont fonction de la température et de la durée considérées [Lamouroux, 1994_a; Lamouroux, 1994_b et Halbig 2004]. Ainsi, l'augmentation de la température diminue la largeur des microfissures matricielles en accord avec les coefficients de dilatation (fermeture) et augmente la réactivité du SiC et du carbone vis à vis de O₂. Lors de vieillissement sans sollicitation mécanique à une température inférieure à 800°C, l'oxydation est sous contrôle réactionnel et le renfort carbone est uniformément dégradé. En outre, la vitesse d'oxydation dépend fortement de la température. Lors d'une exposition à une température supérieure à 1100°C, l'oxydation est limitée par la présence de SiO₂ qui cicatrise les microfissures. Les zones dégradées sont donc situées à la périphérie du composite. Enfin, pour une température intermédiaire, comprise entre 800 et 1100°C, la dégradation des fibres carbone est sous contrôle diffusionnel et se développe préférentiellement à la périphérie du composite et à proximité des zones des fissures pré-existantes. Il apparaît alors un gradient d'oxydation allant de la surface vers le cœur du composite où les dégradations sont moindres. D'une manière générale, les fibres de carbone ont tendance à se comporter comme de véritables "pompes" à O₂ et favorisent ainsi sa diffusion en fond de fissure [Lamouroux, 1992].

Dans un composite C_f/SiC_m, l'application d'un effort influe sur les vitesses d'oxydation des fibres de carbone, en comparaison avec celles mesurées lors de vieillissement sans sollicitation. En effet, l'application d'une contrainte externe provoque l'ouverture ou empêche la fermeture à haute

température des fissures matricielles du cœur et de la surface du composite. Le comportement en fatigue et sous atmosphère oxydante des C_f/SiC_m avec une interphase de pyrocarbone a été étudié de 350 à 1500°C [Halbig, 2000; Halbig, 2001 et Verilli, 2000]. La durée de vie de ces matériaux décroît avec l'augmentation de la température et de la contrainte appliquée. La réduction de la durée de vie est due à l'oxydation du renfort fibreux et de l'interphase de Pyrocarbone.

Des essais de fatigue sous une contrainte de 69 MPa ont également été menés sur $C_f/PyC/SiC_m$ sous air sec et en atmosphère humide $H_2O/Ar_{(g)}$, à 600 et 1200°C [Verrilli, 2004]. Les durées de vie obtenues à 1200°C sous air et dans des mélanges $H_2O/Ar_{(g)}$ (20/80) et (50/50) sont courtes (< 5 heures). A 600°C, les durées de vie sous $H_2O/Ar_{(g)}$ (20/80) sont nettement plus longues (200 à 300 heures) mais sont réduites, sous air, à une dizaine d'heures. A 600 comme à 1200°C, les analyses morphologiques indiquent que la rupture du composite est essentiellement due à une oxydation du renfort. Les durées de vie obtenues dans ces différents environnements sont donc directement reliées à la tenue des fibres en atmosphère corrosive et oxydante. Ainsi, les vitesses d'oxydation des fibres augmentent significativement avec la température et la génération de silice à haute température apparaît insuffisante pour cicatrifier correctement les fissures matricielles pré-existantes dans le composite. Enfin, des études réalisées par ATG lors de vieillissements de fibres de carbone et de composites $C_f/PyC/SiC_m$ à 600 et à 1200°C, confirment que O_2 possède, vis à vis des fibres de carbone, un pouvoir nettement plus oxydant que la vapeur d'eau [Verrilli, 2004 et Vix-Guterl, 2001] (§ 1.3.1.).

Afin d'améliorer la durée de vie des $C_f/PyC/SiC_m$ en atmosphère oxydante, General Electric Power System Composites (GEPSC) a développé des composites à protection améliorée: les Enhanced C_f/SiC_m [Halbig, 2004]. La stratégie de protection employée est proche de celle utilisée pour le SEPCARBINOX[®]A500 puisque les Enhanced C_f/SiC_m possèdent une dispersion de particule de bore dans leur matrice et/ou dans leur revêtement externe qui permet de générer une phase oxyde cicatrisante borée dès les températures intermédiaires. Ainsi, lors de tests d'oxydation sous O_2 en ATG, entre 600 et 1000°C, les pertes de masse des Enhanced C_f/SiC_m ainsi que leurs taux de fibres de carbone oxydées sont fortement réduits en comparaison avec ceux de C_f/SiC_m classiques [Halbig, 2004]. Lors de tests en fatigue statique sous air à 800 et 1454°C, avec une contrainte de 69 MPa, la durée de vie des Enhanced C_f/SiC_m est considérablement améliorée. A titre d'exemple, ces derniers présentent une durée de vie à 800°C de plus de 500 heures, ce qui correspond à environ 500 fois celle des C_f/SiC_m classiques. Par contre, aucune amélioration de la durée de vie n'est notée lors de tests en fatigue statique sous air, à 800 et 1454°C, avec une contrainte de 172 MPa [Halbig, 2004]. Ceci est attribué à la trop large ouverture des microfissures, provoquée par le chargement élevé, qui retarde leur cicatrisation et permet à l'oxygène de dégrader significativement le renfort avant qu'une quantité suffisante d'oxyde ne soit formée.

II. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Synthèse

Les géométries des éprouvettes vieilles en CERASEP[®]A410, SEPCARBINOX[®]A500, et composites SiC_f/SiC_m et C_f/SiC_m ainsi que celles des échantillons de SiC, de B₄C et de Si-B-C sont présentées. Les principes de fonctionnement de l'installation de corrosion à haute température et à haute pression [Quémard, 2004_a] et des bancs de corrosion à pression atmosphérique, installés dans le cadre de ces travaux, sont rappelés. Les essais de corrosion ont été menés à 600 et à 1200°C, pour une pression totale allant de 0,1 à 1 MPa, dans des mélanges Air/H₂O_(g) avec une teneur en vapeur d'eau maximale de 50% et des vitesses de gaz comprises entre 5 et 10 cm.s⁻¹. Les matériaux vieillis pendant des durées atteignant un millier d'heures sont caractérisés à partir de la mesure de leurs variations de masse, d'observations morphologiques et d'essais mécaniques post-vieillessement à T_a (traction monotone et avec cycles de charge - décharge). Les observations en microscopie optique permettent de mettre en évidence les phénomènes de corrosion interne. La microscopie électronique à balayage est utilisée pour l'observation des faciès de rupture et des interfaces fibre/matrice. Les analyses physico-chimiques qualitatives telles que la Microspectrométrie Raman, la Diffraction des Rayons X et la Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier sont employées pour caractériser la nature des oxydes formés par identification des liaisons chimiques et des états de cristallisation. La composition atomique des oxydes a été obtenue à partir d'analyses en XPS, en EPMA et en Spectroscopie d'Electrons Auger. Le choix de la technique dépend de la quantité d'oxyde susceptible d'être analysée et de la nature du support (coupe polie ou faciès de rupture).

II.1. Les matériaux de l'étude	27
II.1.1. Le CERASEP [®] A410 (SiC _f /[Si,C,B] _m)	27
II.1.2. Le SEPCARBINOX [®] A500 (C _f /[Si,C,B] _m)	29
II.1.3. Les dépôts céramiques de référence en SiC, B ₄ C et Si-B-C	29
II.1.4. Les composites de référence SiC _f /SiC _m et C _f /SiC _m	30
II.2. Les essais de corrosion	30
II.2.1. Les bancs de vieillissement à pression atmosphérique	30
II.2.2. Le banc d'essai de corrosion à haute pression	32
II.2.3. Les conditions opératoires	33
II.2.4. Le déroulement des essais de corrosion	34
II.3. Les caractérisations post-vieillessement	34
II.3.1. Les essais mécaniques	34
II.3.2. Les observations morphologiques	36
II.3.3. Les analyses physico-chimiques qualitatives	37
II.3.4. Les analyses physico-chimiques semi-quantitatives	38

Les essais de corrosion statique à pression atmosphérique et à haute pression ont été principalement réalisés sur les matériaux composites à matrice séquencée CERASEP[®]A410 ($\text{SiC}_f/[\text{Si,C,B}]_m$) et SEPCARBINOX[®]A500 ($\text{C}_f/[\text{Si,C,B}]_m$). Des prélèvements ponctuels lors des vieillissements permettent de suivre les variations massiques des éprouvettes au cours du temps. Préalablement aux essais de corrosion, les éprouvettes en CERASEP[®]A410 sont pré-endommagées en traction monotone à température ambiante (T_a) afin de créer un réseau de fissuration qui permet d'être plus représentatif de l'état des matériaux dans leurs conditions de service. Cette étape n'est pas nécessaire pour le SEPCARBINOX[®]A500 car ce dernier se fissure lors de son refroidissement en fin d'élaboration (§ I.3.).

Après vieillissement, les éprouvettes sont sollicitées jusqu'à rupture, à température ambiante, en traction monotone ou en traction avec cycles charge-décharge afin de déterminer leurs propriétés mécaniques résiduelles. Par la suite, les faciès de rupture ainsi que des coupes polies des éprouvettes sont observés en microscopie optique et/ou en microscopie électronique à balayage. Enfin, des analyses physico-chimiques qualitatives et semi-quantitatives sont réalisées à la surface et à cœur des matériaux afin de caractériser (i) leurs modifications structurales et (ii) la nature et la composition des oxydes formés.

II.1. Les matériaux de l'étude

Outre le CERASEP[®]A410 et le SEPCARBINOX[®]A500, des essais de corrosion ont été menés de façon ponctuelle sur des matériaux modèles servant de référence tels que des dépôts plans de SiC, de B_4C et de Si-B-C ainsi que des composites $\text{SiC}_f/\text{SiC}_m$ et C_f/SiC_m .

II.1.1. Le CERASEP[®] A410 ($\text{SiC}_f/[\text{Si,C,B}]_m$)

Le CERASEP[®]A410 a été décrit précédemment (§ I.2.). Les éprouvettes initialement choisies sont des barreaux de dimension 60 x 16 x 4,5 mm (Figure II-1). Ces dimensions, relativement modestes, ont été sélectionnées pour optimiser le chargement dans les fours de corrosion tout en permettant de réaliser des essais mécaniques post-vieillessement. Afin d'être plus représentatif de l'état des matériaux dans leurs conditions de service, les barreaux sont pré-endommagés sur une machine électro-mécanique à mors hydrauliques (INSTRON 1185). Les essais de pré-endommagement sont pilotés en déplacement de traverse avec une vitesse de déformation constante de $0,4 \pm 0,05\%.\text{min}^{-1}$. Les éprouvettes sont pré-endommagées à T_a jusqu'à une contrainte de 150 MPa, ce qui correspond au double de leur limite élastique.

Les premiers essais mécaniques post-vieillessement ne sont pas validés car les ruptures des éprouvettes ont toutes lieu dans les mors de serrage de la machine de traction. Des analyses morphologiques montrent que le serrage lors de l'étape de pré-endommagement conduit à un endommagement non contrôlé et très important des talons des barreaux (Figure II-2). En effet, les éprouvettes, dont les dimensions sont relativement petites, subissent un effort de compression lors du serrage dans les mors qui est trop élevé. Ceci entraîne une fissuration intra-fil et inter-fil à cœur du matériau avec parfois des ruptures de fibres (Figure II-2).

Diverses solutions telles que (i) l'optimisation de la pression de serrage, (ii) l'utilisation de talons en aluminium ou en carbone lors du pré-endommagement ainsi que (iii) le collage à chaud de talons en résine époxy, préalablement aux essais post-vieillessement, n'ont pas permis de remédier au problème. En conséquence, des éprouvettes de type haltère de 200 mm de long ont été ajoutées

dans le programme d'étude (Figure II-3). Ceci permet (i) de réaliser des essais mécaniques post-vieillessement fiables ainsi que (ii) d'obtenir des comportements en atmosphère corrosive plus proches de ceux du matériau en service. En effet, l'endommagement excessif des barreaux exacerbe considérablement les phénomènes de corrosion internes conduisant à des variations massiques importantes. Ces dernières peuvent être multipliées par un facteur de 3 à 18 en comparaison avec celles d'éprouvettes de type haltère (§ V. et Annexe 7).

La faible dispersion des variations de masse des barreaux indique que leur endommagement est relativement reproductible d'une éprouvette à l'autre (§ V.). Ainsi, les vieillissements sur barreaux pré-endommagés ont été poursuivis en parallèle de ceux sur éprouvettes de type haltère car ils permettent de mettre plus facilement en évidence les phénomènes de corrosion interne.

Les éprouvettes de type haltère, pré-endommagées dans des conditions identiques à celles des barreaux ($\sigma = 150$ MPa), présentent un endommagement dans le fût similaire à celui de la zone utile des barreaux (Figure II-2, à gauche). Il est donc caractérisé par des microfissures orthogonales à l'axe de sollicitation et majoritairement localisées dans le revêtement externe. Le pas de fissuration est de $230 \pm 30 \mu\text{m}$ et l'ouverture des microfissures à T_a est de $0,5$ à $3 \mu\text{m}$. Enfin, la déformation résiduelle à charge nulle est de l'ordre de $1.10^{-3} \%$ et pourra donc être négligée lors de l'exploitation des caractérisations mécaniques post-vieillessement (Figure II-3).

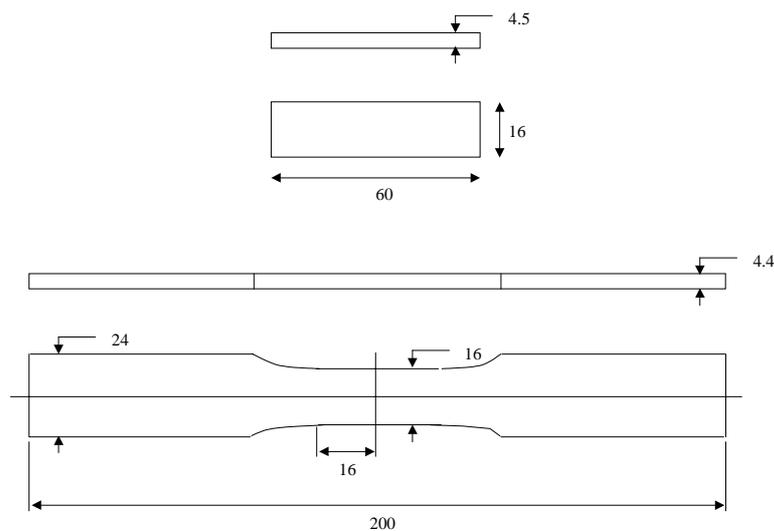


Figure II-1: Description des éprouvettes de type barreau et haltère en CERASEP® A410 et en SEPCARBINOX® A500 (mêmes dimensions sauf $e = 5$ mm pour les barreaux), dimensions en mm.

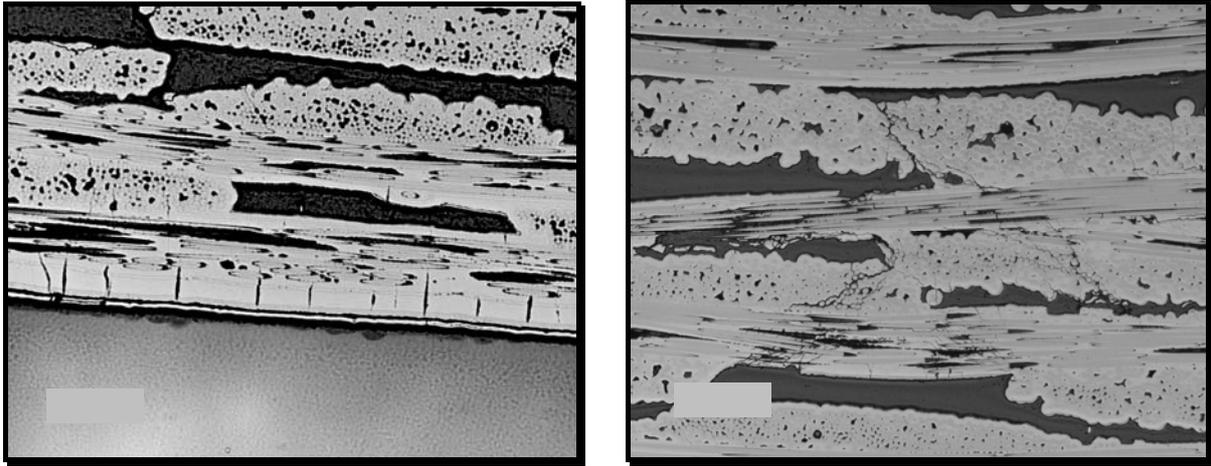


Figure II-2: Micrographies optiques d'un barreau en CERASEP®A410 montrant les réseaux de fissuration après pré-endommagement au niveau de sa zone utile (gauche) et dans une zone de serrage (droite).

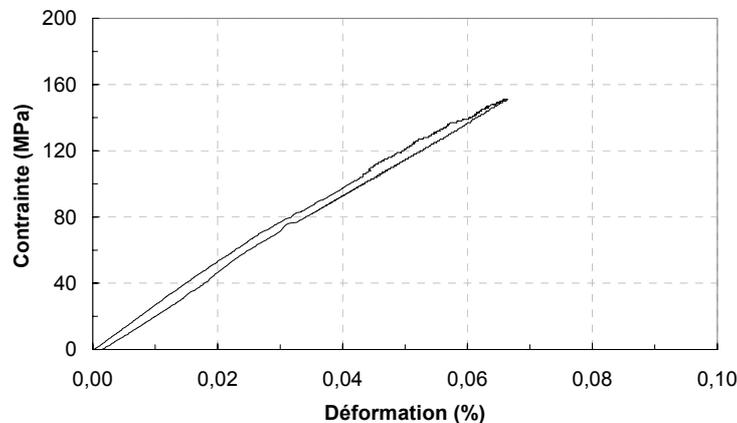


Figure II-3: Courbe de pré-endommagement en traction monotone à T_a d'une éprouvette de type haltère en CERASEP®A410.

II.1.2. Le SEPCARBINOX®A500 ($C_f/[Si,C,B]_m$)

Le SEPCARBINOX®A500 a déjà été largement décrit (§ I.3.). Les géométries d'éprouvettes utilisées sont similaires à celles du CERASEP®A410 puisqu'il s'agit de barreaux de 60 x 16 x 5 mm et d'éprouvettes de type haltère de 200 mm de long avec un fût de 4,4 mm d'épaisseur (Figure II-1). Ainsi, les barreaux possèdent un revêtement environ deux fois plus épais que celui des éprouvettes de type haltère. Contrairement au CERASEP®A410, le SEPCARBINOX®A500 possède un réseau de fissures d'élaboration, dite pré-existantes, (§ I.3.) et il n'a donc pas été nécessaire de le pré-endommager. Bien que les barreaux soient tout à fait représentatifs du comportement mécanique du SEPCARBINOX®A500, quelques éprouvettes de type haltère ont été ponctuellement utilisées pour s'assurer de la fiabilité et de la représentativité des résultats mécaniques post-vieillessement.

II.1.3. Les dépôts céramiques de référence en SiC, B₄C et Si-B-C

Les dépôts plans de SiC, de B₄C et du mélange SiC-B₄C noté Si-B-C sont élaborés par déposition chimique en phase vapeur (CVD) sur des pastilles en SiC fritté (Boostec) de 8 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur (Figure II-4). Les couches de SiC, de B₄C et de Si-B-C ainsi obtenues recouvrent toutes les faces du substrat (surface de contact dépôt - gaz $\cong 1,5 \text{ cm}^2$) et possèdent

respectivement une épaisseur de 25-35 μm , 50-60 μm et 25-40 μm . Ces dépôts servent de référence pour compléter l'étude du comportement de la matrice séquencée [Si,C,B] (§ I.1).

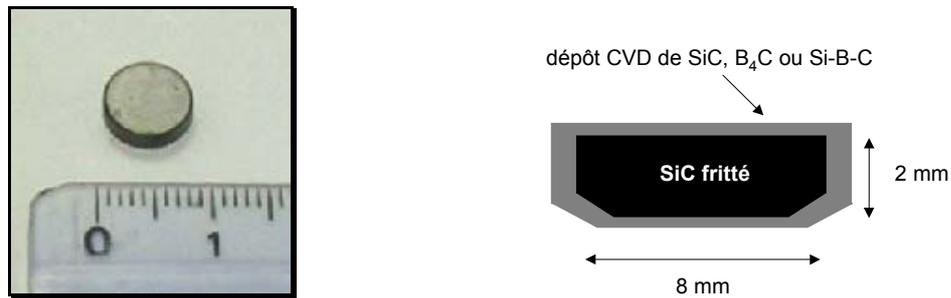


Figure II-4: Pastille en SiC fritté sur laquelle est déposée par CVD la couche de SiC, de B₄C ou de Si-B-C, vue de face (gauche) et en coupe schématique (droite).

II.1.4. Les composite de référence SiC_f/SiC_m et C_f/SiC_m

Ces matériaux sont antérieurs aux composites à matrice séquencée [Si,C,B] et ont été également élaborés par Snecma Propulsion Solide. Le renfort fibreux 2D en SiC et multi-couche en carbone sont respectivement de type Nicalon et ex-PAN. Les fibres sont recouvertes d'une fine couche de pyrocarbone. La matrice en SiC est déposée par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) et les taux de fibres du SiC_f/SiC_m et du C_f/SiC_m sont respectivement de 35 et 45 %.

Les éprouvettes utilisées en SiC_f/SiC_m et C_f/SiC_m sont des barreaux, revêtus après usinage avec du SiC, dont les dimensions sont respectivement 40 x 10 x 3 et 50 x 10 x 2 mm. Ces petites dimensions ne permettent pas de réaliser des tests mécaniques post-vieillessement mais les variations massique des barreaux seront comparées avec celles des composites à matrice séquencée [Si,C,B].

II.2. Les essais de corrosion

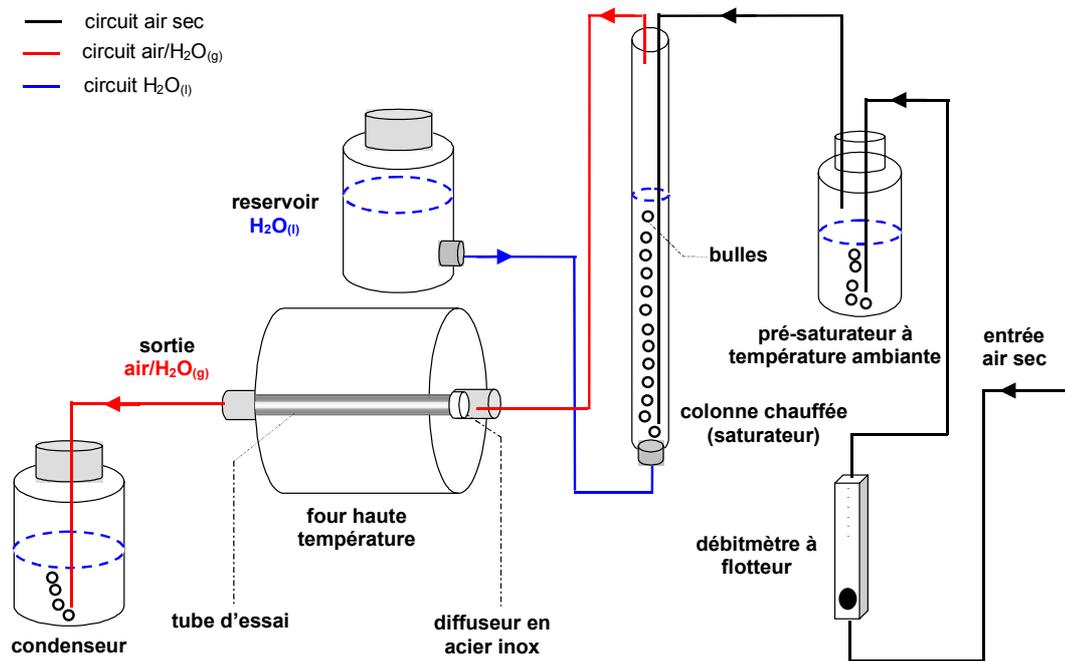
II.2.1. Les bancs de vieillissement à pression atmosphérique

Les vieillissements en atmosphère humide et à haute température ont été réalisés sur des installations mises en place au LCTS en début de thèse ainsi que sur un appareillage disponible à Snecma Propulsion Solide (Le Haillan, France).

Un four de corrosion à haute température ($T_{\text{max}} = 1600^\circ\text{C}$) associé à un saturateur en vapeur d'eau a été utilisé pour réaliser les vieillissements à pression atmosphérique au LCTS (Figure II-5). Le flux d'air sec est contrôlé par un débitmètre à flotteur (Brooks) et traverse une colonne d'eau distillée chauffée (saturateur) afin d'être saturé en vapeur d'eau avant son introduction dans le four. Ce dernier est équipé d'un tube en alumine de 34 mm de diamètre interne (pureté: 99,7 %, OMG).

La température de la colonne d'eau est ajustée pour être légèrement supérieure au point de rosée correspondant à la pression partielle de vapeur d'eau ($P_{\text{H}_2\text{O}}$) désirée. Ainsi, un flux $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ (72/18/10) est obtenu avec une température de colonne de 48°C le point de rosée pour $P_{\text{H}_2\text{O}} = 10 \text{ kPa}$ est de 46°C . La pression partielle de vapeur d'eau obtenue est contrôlée en pesant régulièrement le condensat à la sortie du four ainsi que la réserve d'eau alimentant le saturateur. La $P_{\text{H}_2\text{O}}$ maximale atteinte par cette installation est d'environ 60 kPa, ce qui correspond à un mélange Air/ $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ (40/60). La zone chaude homogène du four ($T \pm 20^\circ\text{C}$) est de 220 mm de long et est donc supérieure

à la longueur totale d'une éprouvette haltère. La vitesse des gaz dans le tube peut atteindre 12 cm.s^{-1} (avec $T = 0^\circ\text{C}$ et $P_{\text{tot}} = 0,1 \text{ MPa}$).



(a)



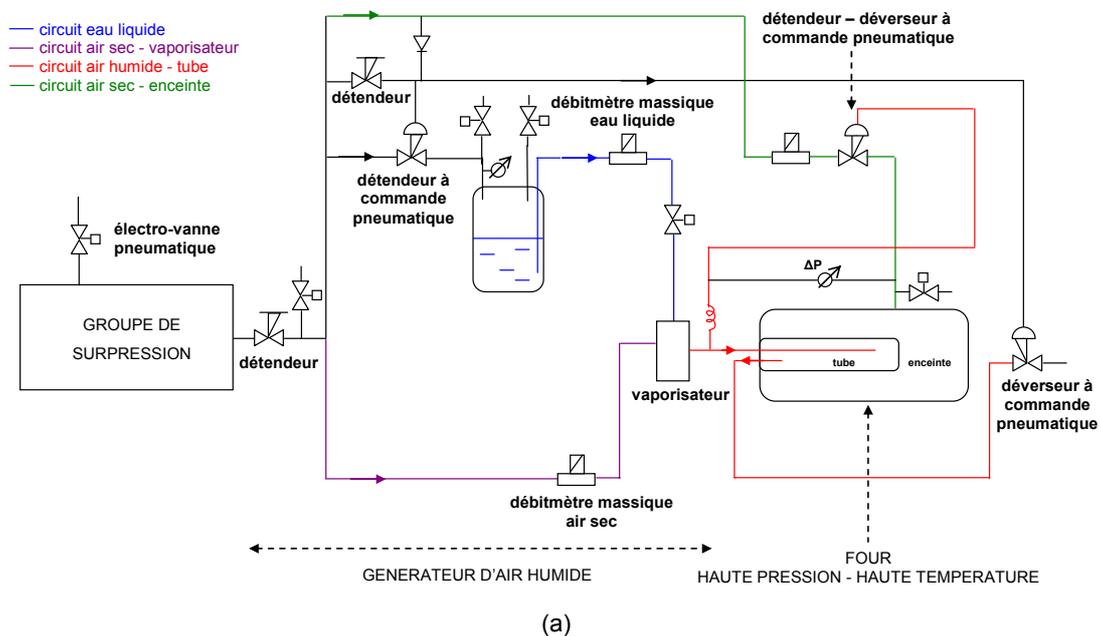
(b)

Figure II-5: Installation de corrosion à haute température et à pression atmosphérique du LCTS avec schéma de principe (a) et vue d'ensemble (b).

Plusieurs essais de corrosion à pression atmosphérique ont été réalisés en parallèle à Snecma Propulsion Solide dans une installation dont le principe est similaire à celui décrit précédemment mais dont les dimensions sont plus importantes. En effet, le diamètre intérieur du tube en alumine (pureté: 99,7 %, OMG) est de 89 mm et la longueur de la zone chaude homogène ($T \pm 20^\circ\text{C}$) mesure 400 mm. Le débit d'air sec injecté dans le saturateur est contrôlé par un débitmètre massique. Quelques essais de corrosion préliminaires réalisés dans des conditions identiques au LCTS et à Snecma Propulsion Solide ont permis de vérifier que les résultats issus des deux installations sont similaires.

II.2.2. Le banc d'essai de corrosion à haute pression [Quémard, 2004_a]

Une installation originale, constituée d'un four à haute température et à haute pression ($T_{\text{max}}=1400^\circ\text{C}$ et $P_{\text{max}}=3\text{ MPa}$) et d'un système de génération d'air humide à haute pression, a permis de réaliser les essais de corrosion à haute pression (Figure II-6 et Annexe 1).



(b)



(c)

Figure II-6: Installation de corrosion haute température - haute pression du LCTS avec représentation schématique (a), vues du générateur d'air humide (b) et du four haute température - haute pression (c).

Le débit d'air sec à haute pression (jusqu'à 4 MPa) est assuré par un surpresseur puis mélangé avec de l'eau distillée liquide dans un évaporateur à haute pression. Les débits d'air sec et d'eau distillée sont contrôlés indépendamment par des débitmètres massiques et le mélange Air/H₂O_(g) est injecté au fond du tube d'essai (Figure II.7). Ce dernier est en alumine (pureté: 99,7 %, OMG), possède un diamètre intérieur de 34 mm et est situé au sein du four à haute température et à haute pression.

Un système de détendeurs et de déverseurs à commande pneumatique permet de maintenir à tout moment une faible différence de pression entre l'intérieur du tube d'essai et l'enceinte du four ($P_{\text{tube}} - P_{\text{enceinte}} = -3 \pm 1$ kPa). Ceci permet de minimiser les contraintes mécaniques sur le tube et d'assurer son étanchéité. La zone chaude homogène du four ($T \pm 25^\circ\text{C}$ sur 120 mm) est plus longue que le fût des éprouvettes de type haltère (Figure II-1). La vitesse du mélange gazeux dans le tube peut atteindre 10 cm.s^{-1} (donné pour $T = 0^\circ\text{C}$ et $P_{\text{tot}} = 0,1$ MPa).

II.2.3. Les conditions opératoires

Les paramètres des vieillissements sont (i) la température, (ii) la pression totale, (iii) la composition du mélange Air/H₂O_(g), (iv) la vitesse du mélange Air/H₂O_(g) et (v) la durée d'exposition (conditions d'essai disponible en Annexe 6).

(i) Les températures des essais sont 600 et 1200°C. La température de 1200°C est sélectionnée car elle est une condition d'essai régulièrement utilisée dans la littérature, notamment par NASA et l'Oak Ridge National Laboratory (ORNL). La température de 600°C est une condition intermédiaire qui entre dans le domaine d'efficacité de la matrice [Si,C,B]. En outre, cette température est particulièrement pénalisante pour le système B₄C-B₂O₃ vis à vis de la corrosion par H₂O_(g) (§ I.1.2.).

(ii) Les pressions totales des vieillissements sont 0,1 MPa, 0,45 MPa et 1 MPa. Les vieillissements à haute pression permettent d'étudier l'influence de la pression totale. La pression de 1 MPa est une pression de référence dans la littérature, notamment pour les travaux réalisés à ORNL. La pression de 0,45 MPa est une pression intermédiaire et permet de compléter l'étude. Enfin, les essais à pression atmosphérique constituent la base bibliographique la plus abondante et servent de référence pour les essais à haute pression.

(iii) Les trois compositions de mélange Air/H₂O_(g) (90/10), (80/20) et (50/50) sont étudiées. La première composition est choisie car la teneur en H₂O_(g) de 10 % correspond à celle contenue dans les gaz de combustion aéronautique [Robinson, 1997]. Les deux autres compositions permettent d'évaluer l'influence de la teneur en H₂O_(g) et/ou du rapport $P_{\text{O}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$ sur les phénomènes de corrosion.

(iv) Trois vitesses de mélanges gazeux ont été utilisées: 5, 8 et 10 cm.s^{-1} . Ces vitesses dépendent de critères techniques propres aux différentes installations de corrosion mais peuvent être considérées comme équivalentes dans cette étude. En effet, des travaux antérieurs montrent que (i) la vitesse des gaz influence pas ou peu les phénomènes de corrosion interne [More_b, 2000 et More 2001] et (ii) la gamme de vitesse utilisée n'est pas assez large pour influencer significativement la corrosion de surface [More, 2000 et Robinson, 1999]. Les installations de corrosion de l'étude ne pouvant générer de vitesses comparables à celles rencontrées dans les environnements aéronautiques (15-100 m.s^{-1}), il a été décidé de ne pas étudier l'influence spécifique de la vitesse des gaz.

(v) Les durées d'exposition retenues sont de 600 heures à haute pression et 1000 heures à P_a . Ces durées ont été choisies car elles sont du même ordre de grandeur que celles utilisées dans la littérature. En outre, elles sont compatibles avec les capacités techniques des installations ainsi qu'avec la durée d'un travail de thèse.

II.2.4. Le déroulement des essais de corrosion

Les montées en température et les refroidissements sont réalisés à pression atmosphérique sous air, en convection naturelle et avec des rampes respectivement égales à 150 et 100°C.h⁻¹. Les vieillissements sont régulièrement interrompus avec retour à T_a pour mesurer les variations massiques des éprouvettes. Les pesées sont réalisées sur une balance (XR205SM-DR, Precisa Instruments AG) dont la précision est donnée à 1.10⁻² mg. La séquence d'interruption généralement utilisée est 50 - 150 - 300 - 450 - 600 et 1000 heures soit 6 montées et descentes en température pour un essai de 1000 heures.

Les éprouvettes sont placées dans le l'enceinte de vieillissement sur des porte-échantillons en alumine réalisés sur mesure (OMG, pureté: 99,7 %). Leur longueur est orientée parallèlement à la direction d'écoulement du flux Air/H₂O_(g) (Figure II-7). Les porte-échantillons sont disposés dans le tube de manière à ce que toute la longueur des éprouvettes ou au moins leur zone utile (cas des éprouvettes de type haltère) soit dans la zone chaude homogène du four (Figure II-7).

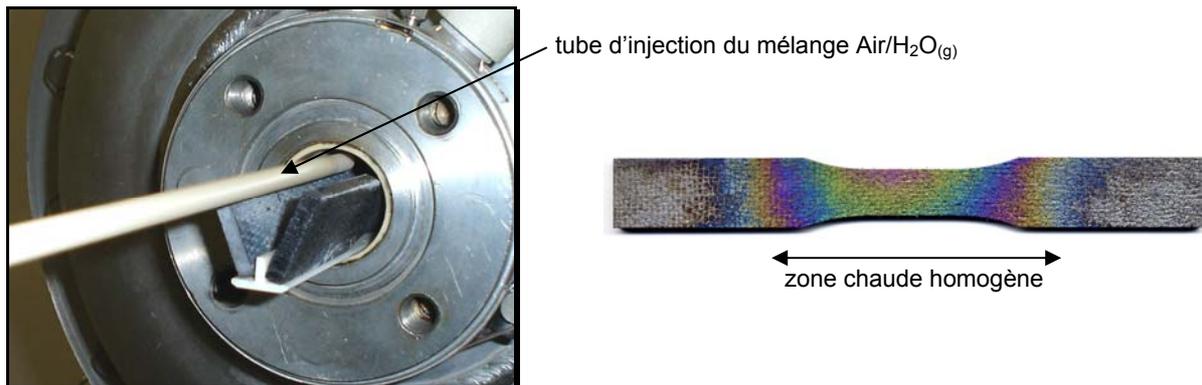


Figure II-7: Disposition des éprouvettes dans le four haute température - haute pression (gauche) et mise en évidence du placement d'une éprouvette en SEPCARBINOX[®] A500 après 600 h d'exposition à 0,45 MPa - 600°C - Air/H₂O_(g) (90/10) (droite).

II.3. Les caractérisations post-vieillessement

II.3.1. Les essais mécaniques

La majorité des essais de traction monotone et avec cycles charge - décharge a été réalisée sur une machine électromécanique à mors hydrauliques (INSTRON 1185). Les essais sur barreaux et éprouvettes de type haltère en SEPCARBINOX[®] A500 ainsi que sur éprouvettes de type haltère en CERASEP[®] A410 ont été menés à T_a . Afin d'éviter des ruptures non valides dans les mors de la machine de traction, les barreaux en SEPCARBINOX[®] A500 sont préalablement équipés de talons en résine époxy de 2 à 3 mm d'épaisseur collés par pressage à 100°C (Figure II-8). L'alignement des barreaux et des éprouvettes de type haltère avec la direction de sollicitation est assuré par deux butées mécaniques réglables. Des extensomètres à couteaux longitudinaux de 10 et 25 mm de longueur de jauge sont fixés sur la tranche des éprouvettes pour mesurer respectivement les déformations longitudinales des barreaux et des éprouvettes de type haltère. La pression de serrage

appliquée dans les mors est de 10 MPa pour les barreaux et de 20 MPa pour les éprouvettes de type haltère. La force et le déplacement ont été transmis à un P.C. par l'intermédiaire d'un voltmètre numérique HP. Les essais sont pilotés en déplacement de traverse avec une vitesse de sollicitation, pour les deux géométries d'éprouvettes, de $0,4 \pm 0,05 \text{ \%}.\text{min}^{-1}$. Les cycles de charge - décharge sont réalisés tous les 0,1 % de déformation longitudinale.



Figure II-8: Barreau en SEPCARBINOX® A500 équipé de talons en résine après sollicitation en traction avec cycles de charge-décharge à T_a , vues de face (gauche) et de côté (droite).

Plusieurs tests de traction à T_a avec cycles de charge-décharge sur barreaux en SEPCARBINOX® A500 ont été réalisés sur une seconde machine de traction (INSTRON 4505, Figure II-9). Elle est similaire à celle utilisée précédemment, c'est à dire de type électromécanique à mors hydraulique. Deux extensomètres à couteaux longitudinaux de 10 mm de longueur de jauge sont fixés en vis à vis sur les tranches des barreaux. La déformation longitudinale totale du barreau est calculée comme la moyenne des déformations enregistrées par chacun des deux extensomètres. La pression de serrage appliquée dans les mors est de 10 MPa. Les essais sont pilotés en déplacement de traverse avec une vitesse de sollicitation équivalente à celle des essais réalisés sur INSTRON 1185 ($0,4 \pm 0,05 \text{ \%}.\text{min}^{-1}$). Les cycles de charge - décharge sont réalisés tous les 0,1 % de déformation longitudinale. Un capteur piezo-électrique, fixé sur le mors supérieur de la machine, permet d'enregistrer lors de l'essai l'émission acoustique générée par l'endommagement du matériau. Enfin, des essais de référence sur barreaux non vieillis ont permis de s'assurer de la compatibilité et de la cohérence des résultats obtenus sur INSTRON 1185 et 4505.



Figure II-9 : Machine de traction à T_a INSTRON 4505.

Les essais de traction monotone permettent de déterminer la contrainte et la déformation à rupture (σ_r et ε_r) ainsi que le module d'élasticité post-vieillessement (Figure II-10). Par ailleurs, l'exploitation des cycles d'hystérésis des courbes de traction avec cycles de charge - décharge permet de (i) mesurer la déformation résiduelle (ε_{res}) à charge nulle après chaque déchargement, (ii) mesurer l'ouverture des cycles d'hystérésis (largeur à mi-hauteur) et (iii) caractériser l'endommagement en mesurant le module sécant E_n à chaque cycle de charge - décharge. Les mesures de ε_{res} et de

l'ouverture des cycles renseignent sur l'état de la liaison fibre/matrice [Corne, 1992 et Lamon, 1995]. L'évaluation de E_n utilise la pente de la droite qui passe au milieu des courbes de déchargement et de rechargement des cycles d'hystérésis.

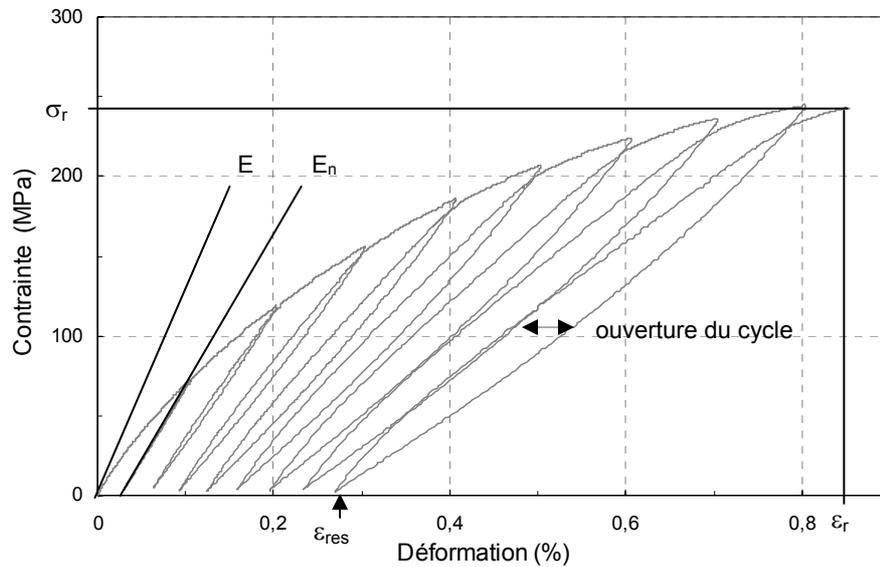


Figure II-10: Définition des différents paramètres utilisés pour exploiter les essais mécaniques post-vieillessement.

II.3.2. Les observations morphologiques

Les observations morphologiques sont réalisées à l'aide d'un microscope optique (MO) et d'un microscope électronique à balayage (MEB) sur des coupes polies d'éprouvettes et/ou des faciès de rupture. Les échantillons sont découpés à la scie à fil selon un plan précis (Figure II-11), enrobés à froid dans de la résine époxy isolante. Ils sont ensuite pré-polis et polis sur des plateaux métalliques respectivement recouverts de draps métalliques et de draps tissés imprégnés de suspensions diamantées aqueuses de granulométrie décroissante (9, 3 et 1 μm).

Le microscope optique (NIKON ECLIPSE ME 600) est utilisé pour (i) évaluer la nature et l'étendue des dégradations engendrées par la corrosion, (ii) détecter la présence de phases oxydes et leur position ainsi que (iii) caractériser l'endommagement créé suite aux essais mécaniques post-vieillessement. Des analyses morphologiques représentatives requièrent une coupe longitudinale de 25 mm de long ainsi que une ou deux coupes transversales pour chaque éprouvette (Figure II-11). Les dégradations identifiées sont notamment la consommation des fibres ainsi que la récession et l'oxydation des couches matricielles à cœur et au niveau du revêtement externe (mesure des largeurs de couches consommées). L'endommagement est déterminé à partir de l'identification (i) des chemins de fissuration, (ii) de la mesure du pas de fissuration et (iii) de l'ouverture des microfissures.

Le microscope électronique à balayage (HITACHI S4500) permet d'observer la dégradation des interfaces fibre/matrice sur les coupes polies préalablement analysées en microscopie optique. Le MEB est également utilisé pour observer les faciès de rupture des éprouvettes après vieillissement. Des données essentielles à la compréhension des mécanismes de rupture sont ainsi fournies telles que l'identification (i) du type de faciès de rupture de chaque fibre (rupture fragile ou non fragile), (ii) des zones déchaussées avec leurs longueurs de déchaussement et (iii) des contraintes locales à

rupture des fibres Hi-Nicalon® via la mesure de leur rayon miroir. Ainsi, la rupture est de type fragile si la longueur d'extraction des fibres est faible ou nulle.

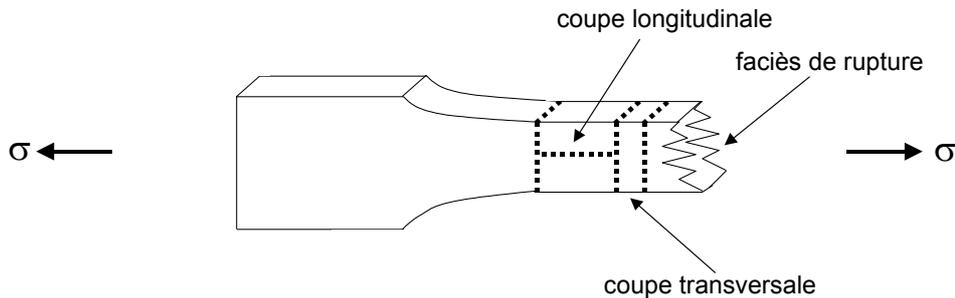


Figure II-11: Description des découpes d'une éprouvette de type haltère pour observations au MO et au MEB (découpes similaires pour les barreaux).

II.3.3. Les analyses physico-chimiques qualitatives

Les analyses en Microspectrométrie Raman (MSR), en Diffraction des Rayons X (DRX) et en Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) sont des techniques non destructives et complémentaires qui ont permis de caractériser les différents oxydes se formant lors du vieillissement des matériaux. Ces techniques permettent également de détecter des modifications structurales telles que les cristallisations de certaines couches matricielles.

Le microspectromètre Raman (Labram 10, Jobin Yvon) possède une résolution spatiale de l'ordre de $1 \mu\text{m}$ et permet d'identifier la nature et l'état de cristallisation des phases présentes dans un matériau. La MSR est utilisée pour identifier la nature des oxydes (B_2O_3 , SiO_2 cristallisée) formés en surface et à cœur des matériaux vieillis en fonction des conditions opératoires des essais. Elle a été également utilisée pour détecter la cristallisation de certaines couches matricielles borées suite aux vieillissements à haute température. Les analyses ont été effectuées en mode ponctuel avec un objectif de grandissement $\times 100$, une résolution latérale de $1\text{-}2 \mu\text{m}$ et une longueur d'onde excitatrice de $632,8 \text{ nm}$ (laser He/Ne).

La DRX (Siemens D5000) permet d'identifier la cristallisation de SiO_2 après des vieillissements à 1200°C mais fut relativement peu utilisée. En effet, comparée à la MSR, la DRX possède une résolution beaucoup plus faible, est moins rapide et ne permet pas d'identifier B_2O_3 qui est un oxyde ne possédant qu'un ordre structural à courte distance.

Comme la MSR, l'IRTF (BRUKER IFS66) s'intéresse à la nature des liaisons atomiques présentes dans un substrat. C'est une technique qui permet d'identifier la présence de silice amorphe dans la composition des oxydes formés lors des vieillissements. Elle peut également identifier (i) la cristobalite (une des formes cristallisées de SiO_2), (ii) le B_2O_3 ainsi que (iii) la formation d'un oxyde mixte $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ par détection des liaisons Si-O-B. Néanmoins, les caractérisations des oxydes en réflexion, c'est à dire directement sur la surface du matériau se sont révélées impossibles car cette dernière, sombre et rugueuse, ne réfléchit pas suffisamment le faisceau incident. Les analyses furent donc effectuées en transmission sur des pastilles de KBr réalisées avec des prélèvements d'oxyde (1 mg) situé à la surface des matériaux vieillis. La résolution du spectromètre Infra-Rouge est de 4 cm^{-1} avec une gamme d'analyse comprise entre 4000 et 400 cm^{-1} .

II.3.4 Les analyses physico-chimiques semi-quantitatives

Les analyses en Spectroscopie de Photons X (XPS), en Spectroscopie d'Electrons Auger (AES) ainsi qu'en Microanalyse par Spectrométrie de Rayons X (EPMA) permettent de détecter et d'évaluer les teneurs des éléments chimiques présents à la surface des solides. Elles sont non destructives et basées sur les interactions qui existent entre un rayonnement primaire X, UV ou électronique et la matière. L'EPMA est la méthode la plus quantitative mais les profils en profondeur ne sont possibles qu'en XPS ou AES (décapage ionique Ar^+). L'environnement chimique des atomes peut également être déterminé par XPS et AES. Ces méthodes analytiques ont été utilisées pour doser les éléments Si, B, C et O et ont donc permis de caractériser la phase oxyde $SiO_2-B_2O_3$ formée lors des vieillissements en quantifiant le rapport B/Si.

En XPS (ESCALAB VG 220i-XL), l'excitation par rayonnement X provoque l'émission de photo-électrons des couches électroniques externes qui sont caractéristiques des éléments dont ils proviennent. En outre, l'énergie des photo-électrons émis variant en fonction de l'environnement atomique de l'élément analysé, il est possible d'en distinguer, par exemple, les formes carbures ou oxyde. Une analyse semi-quantitative de tous les éléments à partir du Li est possible et les résolutions en profondeur et latérale sont respectivement de 5 nm et 200 μm . Cette technique est donc utilisée pour obtenir des quantifications moyennes du rapport B/Si sur de larges étendues d'oxyde à la surface des matériaux et sur les dépôts plans de Si-B-C.

L'AES (MICROLAB VG 310-F) consiste à recueillir le spectre en énergie des électrons émis par un solide soumis à un bombardement d'électrons et placé sous ultra-vide. Une analyse semi-quantitative de tous les éléments à partir du Be est possible et les résolutions en profondeur et latérale sont respectivement de 5 nm et 20 nm. Cette technique est utilisée pour obtenir des évaluations du rapport B/Si des oxydes présents à la surface de fibres appartenant au faciès de rupture des éprouvettes (surfaces brutes).

L'EPMA (CAMECA SX100, $V= 10$ keV) permet de détecter des éléments présents à une concentration limite de l'ordre de 100 ppm et avec une résolution spatiale de l'ordre du micromètre cube. C'est la méthode d'analyse quantitative la plus fiable des 3 techniques présentées. La surface à analyser doit être parfaitement polie et les échantillons isolants (oxyde par exemple) doivent être rendus superficiellement conducteurs par évaporation sous vide d'une mince couche métallique (Au), de l'ordre de 0,1 μm . Tous les éléments peuvent être détectés mais le rendement en RX est plus élevé pour les éléments moyens et lourds. L'EPMA a permis de réaliser des profils en ligne au niveau des porosités internes remplies d'oxyde à cœur des matériaux vieillis. Des analyses similaires ont été également conduites sur l'épaisseur de la couche d'oxyde formée en surface des matériaux.

III. ÉTUDES THÉORIQUES

Synthèse

La propension du B_2O_3 à se volatiliser est, du point de vue thermodynamique, 10^4 à 10^5 fois supérieure à celle de SiO_2 , quelles que soient la température et la pression totale considérées [Quémard, 2004_b]. Une approche théorique, basée sur les équations de diffusion de Stephan-Maxwell et le calcul des fractions molaires des produits de volatilisation à l'équilibre thermodynamique, a été développée [Quémard, 2005]. Elle permet de déterminer l'ordre de grandeur des vitesses de récession du SiC et du B_4C dans les environnements de moteurs aéronautiques et a été validée à partir de données expérimentales issues de la littérature et de cette étude. Ce modèle montre que les vitesses de récession du SiC et du B_4C sont plus favorisées par l'augmentation de la pression totale que par celle de la vitesse des gaz. Les profils de composition de la phase gazeuse dans l'épaisseur de la couche limite de diffusion en fonction des conditions environnementales (température, pression totale, vitesse des gaz, composition du mélange $N_2/H_2O_{(g)}$) peuvent être déterminés. Ceci a permis de s'assurer que dans les conditions de corrosion expérimentales utilisées lors de ces travaux, les volatilisations des oxydes SiO_2 et B_2O_3 n'étaient jamais limitées par la diffusion de $H_2O_{(g)}$ à travers la couche limite. A $1200^\circ C$, les teneurs en vapeur d'eau qui permettent, à pression atmosphérique, de reproduire les vitesses de récession théoriques des carbures dans les environnements à haute pression ont également été déterminées.

III.1. Calculs thermodynamiques	40
III.1.1. Volatilisation du B_2O_3	40
III.1.2. Volatilisation de SiO_2	40
III.2. Approche théorique de la récession du SiC	41
III.2.1. Description du modèle proposé	41
III.2.2. Validation expérimentale et limites de la nouvelle approche théorique	43
III.2.3. Applications de la nouvelle approche théorique	45
III.3. Approche théorique de la récession du B_4C	47
III.3.1. Description du modèle proposé	47
III.3.2. Validation expérimentale de la nouvelle approche théorique	48
III.3.3. Applications de la nouvelle approche théorique	49
III.4. Bilan des études théoriques	52

Une nouvelle approche théorique est proposée afin de prévoir les vitesses de récession du SiC et du B₄C, constituants de la matrice séquencée [Si,C,B], dans les environnements des moteurs aéronautiques. Le modèle analytique est basé sur les équations de diffusion de Stefan-Maxwell et le comportement thermodynamique des oxydes en atmosphère humide. Les vitesses de récession théoriques sont confrontées à des valeurs expérimentales issues de la littérature et d'essais de corrosion réalisés au LCTS.

III.1. Calculs thermodynamiques

Les calculs thermodynamiques ont été réalisées avec ChemSage [Eriksson, 1990] au LTPCM de Grenoble, en collaboration avec C. Bernard et A. Pisch. Ce programme de calcul détermine les fractions molaires des différentes espèces d'un système hétérogène fermé, à l'équilibre thermodynamique, et pour des conditions de température et de pression données. Ces calculs sont réalisés en utilisant un critère de minimisation de l'énergie libre du système. Les systèmes considérés sont composés d'une phase oxyde condensée et d'un mélange gazeux de composition H₂O/O₂/Ar. Dans les calculs thermodynamiques, l'Azote a été remplacé par l'Argon afin de rendre compte de son manque de réactivité observé expérimentalement.

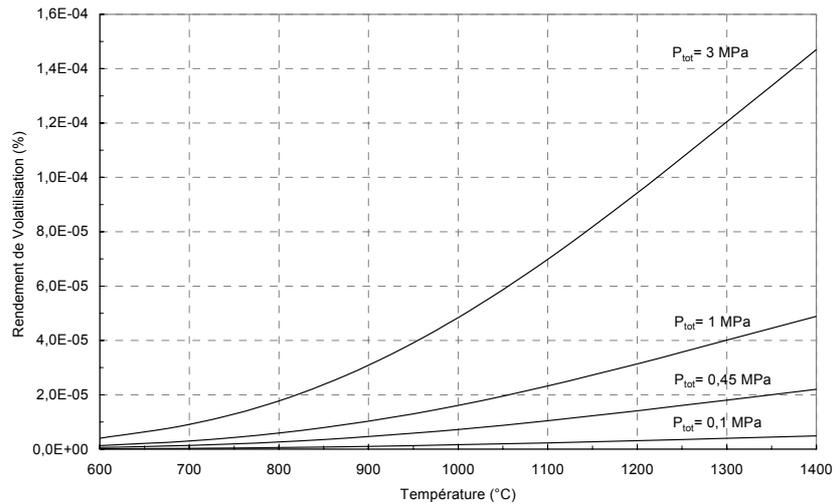
III.1.1. Volatilisation du B₂O₃

Les proportions des principales espèces gazeuses borées présentes dans la phase gazeuse dépendent de la température et de la pression totale de l'environnement [Martin, 2003 et Quémard, 2004_b] (§ I.1.2. et Annexe 2). Ainsi à une température inférieure à 950°C, les espèces gazeuses H₃B₃O₆ et H₃BO₃ prédominent largement sur HBO₂. Par contre, l'espèce HBO₂ devient majoritaire pour une température supérieure à 1200°C. Entre 950 et 1200°C, la prédominance de l'une ou l'autre des espèces dépend de la pression totale considérée (loi de Le Châtelier).

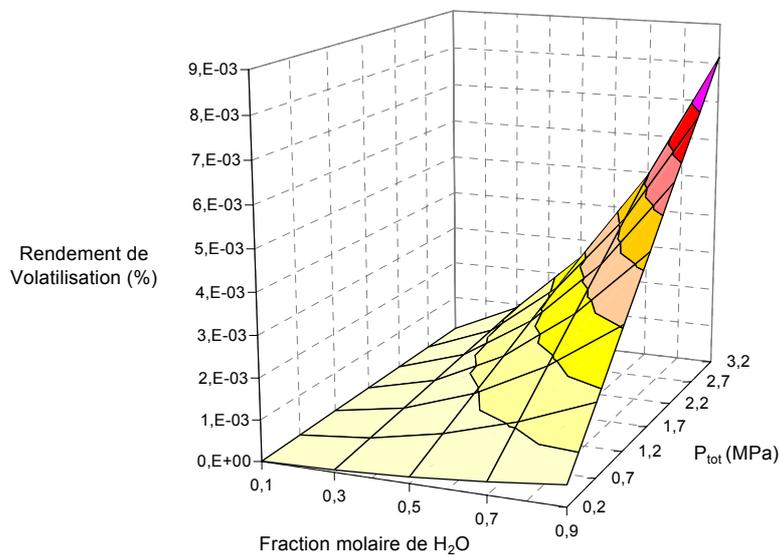
A partir de la fraction molaire de B₂O₃, calculée à l'équilibre thermodynamique, un rendement de volatilisation théorique de l'oxyde est déterminé [Martin, 2003 et Quémard, 2004_b] § I.1.2. et Annexe 2). A P_a, il diminue entre 600 et 900°C puis augmente ensuite nettement à partir de 1000°C. Ainsi, l'augmentation de la pression totale favorise la vaporisation de B₂O₃ entre 600 et 950°C mais tend à la réduire notablement au-delà de 1200°C. La pression totale influe peu sur la volatilisation de B₂O₃ dans la zone de transition 950 - 1200°C [Quémard, 2004_b] (Annexe 2).

III.1.2. Volatilisation de SiO₂

Le manque de données thermodynamiques sur les espèces secondaires impliquées dans la volatilisation de SiO₂ ont conduit à les négliger (SiO(OH)₂,...). Comme pour B₂O₃ (§ III.1.1.), un rendement de volatilisation théorique est calculé en fonction des différents paramètres environnementaux (Figure III.1-1). Ainsi, l'augmentation de la température, de la pression totale et de la teneur en vapeur d'eau favorise, du point de vue thermodynamique, la volatilisation de SiO₂ en accord avec la réaction (Réac. I.1-5). Cependant, le système SiC - SiO₂ - Si(OH)₄ est moins réactif que le système B₄C - B₂O₃ - H_xB_yO_z et les rendements thermodynamiques de volatilisation sont 10⁴ à 10⁵ fois moins élevés [Quémard, 2004_b] (Annexe 2) (Figure III.1-1).



(a)



(b)

Figure III.1-1 : Rendement de volatilisation calculé à l'équilibre thermodynamique en considérant un excès de SiO_2 ($n^0_{\text{SiO}_2} = 1 \text{ mol}$) dans un mélange gazeux $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{Ar}$ (10/18/72) (a) et à 1200°C dans des mélanges gazeux $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{Ar}$ de compositions variées (b).

III.2. Approche théorique de la récession du SiC

III.2.1. Description du modèle proposé

Le modèle para-linéaire [Opila, 1997] (§ III.1.1.) montre que dans un régime de récession stable, la vitesse de récession du SiC, k'_r ($\mu\text{m}_{\text{SiC}}\cdot\text{h}^{-1}$), est directement proportionnelle à la vitesse de volatilisation de SiO_2 , k'_1 ($\mu\text{m}_{\text{SiO}_2}\cdot\text{h}^{-1}$), (Rel. I.1-3). Cette dernière peut être reliée au flux de production de $\text{Si}(\text{OH})_4$ à l'interface solide/gaz, $J_{\text{Si}(\text{OH})_4 \delta}$ ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) par la relation suivante :

$$k'_1 = 10^4 \cdot \frac{M_{\text{SiO}_2}}{\rho_{\text{SiO}_2}} \cdot J_{\text{Si(OH)}_4 \delta} \quad (\text{Rel. III.2-1})$$

avec M_{SiO_2} : masse molaire de SiO_2 ($= 60 \text{ g.mol}^{-1}$) et ρ_{SiO_2} : masse volumique de SiO_2 ($= 2,3 \text{ g.cm}^{-3}$).

$J_{\text{Si(OH)}_4 \delta}$ peut être déterminé à partir d'une approche théorique simple qui considère un système binaire dans lequel les diffusions, à travers une couche limite de diffusion, du réactif et de l'espèce produite obéissent à la 1^{ère} loi de Fick [Graham, 1970]. A partir de régressions linéaires issues des résultats d'essai de corrosion, le modèle peut être réduit à une forme semi-empirique qui a été déjà présentée (Rel. I.1-6) [Opila, 2003].

L'équation (Rel. I.1-6) permet de prévoir l'ordre de grandeur de la vitesse de récession du SiC dans les environnements des moteurs aéronautiques. Cependant, les phénomènes de diffusion considérés par cette approche sont très simples et les influences de la contre-diffusion de Si(OH)_4 (produit de volatilisation) et de la présence du gaz porteur (N_2) sur la diffusion de $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ à l'interface solide/gaz ne sont notamment pas prises en compte (Figure III.2-1). En conséquence, l'approche proposée [Quémard, 2005] (Annexe 3), intégralement décrite en Annexe 4, considère un système de diffusion plus complexe à 3 espèces gazeuses (H_2O , N_2 et Si(OH)_4), basé sur les équations de diffusion de Stephan-Maxwell [Hsu, 1960]. En effet, dans un mélange gazeux à n espèces, il existe n équations de Stephan-Maxwell permettant de décrire les flux diffusifs associés à chaque espèce :

$$\frac{dx_i}{dz} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{R \cdot T}{P_{\text{tot}} \cdot D_{i/j}} \cdot (x_i \cdot J_j - x_j \cdot J_i) \quad (\text{Rel. III.2-2})$$

avec J_i et J_j : flux molaires des espèces i et j ($\text{mol.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), x_i et x_j : fractions molaires des espèces i et j , P_{tot} : Pression totale du milieu (Pa), R : constante des gaz parfaits ($= 8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), T : Température (K) et $D_{i/j}$: coefficient de diffusion binaire ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

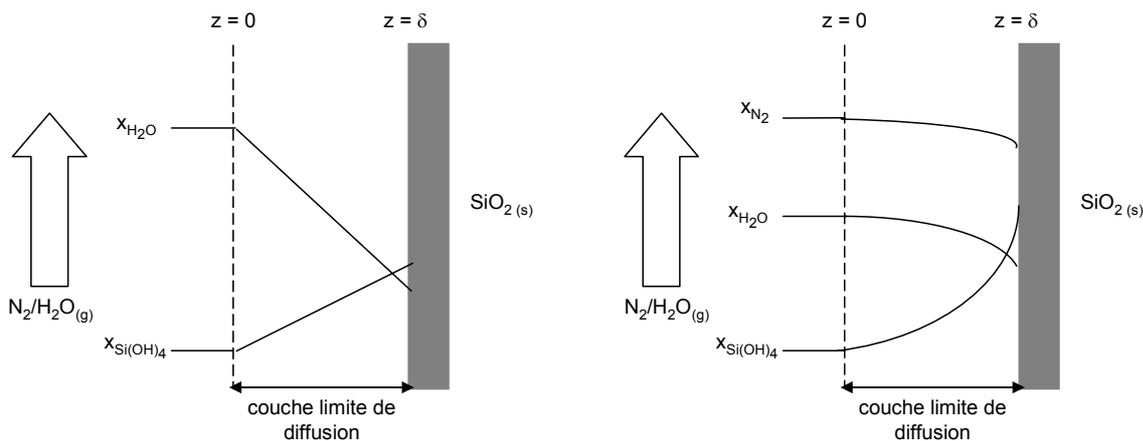


Figure III.2-1: Représentations schématiques des flux diffusifs considérés dans l'approche de type Fick (gauche) et la nouvelle approche théorique (droite) de la récession du SiC.

Dans le système considéré, le flux de O_2 est considéré comme suffisamment important pour oxyder le SiC (régime réactionnel) et le maintenir dans un régime de récession stable. Aussi, pour simplifier le système, l'air sec N_2/O_2 (80/20) est assimilé à N_2 car O_2 n'intervient pas dans le processus

de volatilisation. La connaissance des données physiques des espèces gazeuses comme les diamètres de collision (σ_i), les moments dipolaires (M_d), les paramètres de Lennard-Jones (ϵ_i/k), le facteur acentrique (ω) et les températures et volumes critiques (T_c et V_c) est nécessaire afin de déterminer les différents paramètres intervenant dans le calcul de $J_{\text{Si(OH)}_4 \delta}$ (Figure III.2-2 et Annexe 4). Dans le cas de Si(OH)_4 , ces derniers ont été estimés à partir de molécules de géométries et/ou de tailles proches, SiF_4 et CCl_4 . En outre, la fraction molaire de Si(OH)_4 à l'interface solide/gaz, $x_{\text{Si(OH)}_4 \delta}$, est déterminée en supposant qu'à la surface de SiO_2 , Si(OH)_4 est à l'équilibre thermodynamique (§ III.1.2.). Enfin, l'épaisseur de la couche limite de diffusion est déterminée à partir des nombres adimensionnels de Schmidt et de Reynolds en supposant que l'écoulement du mélange gazeux s'effectue en régime laminaire, parallèlement à la surface de l'échantillon (Annexe 4).

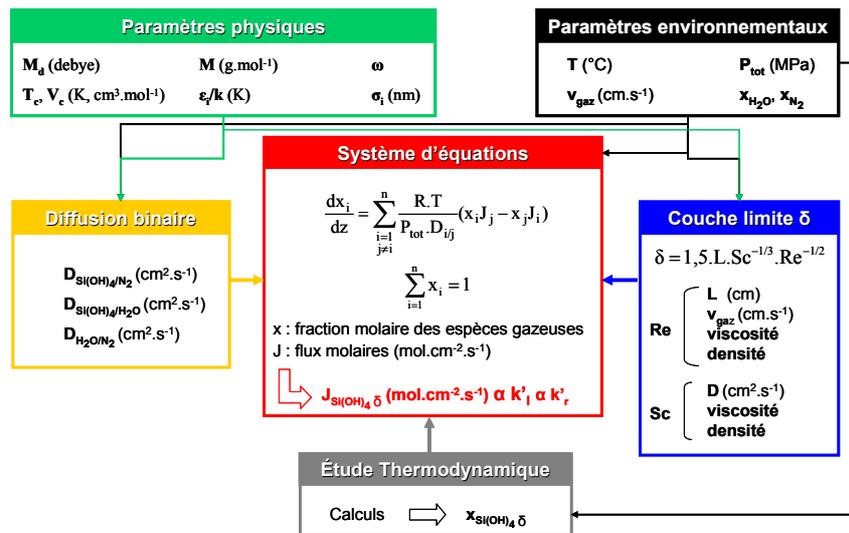


Figure III.2-2: Architecture simplifiée de la nouvelle approche théorique de la récession du SiC.

III.2.2. Validation expérimentale et limites de la nouvelle approche théorique

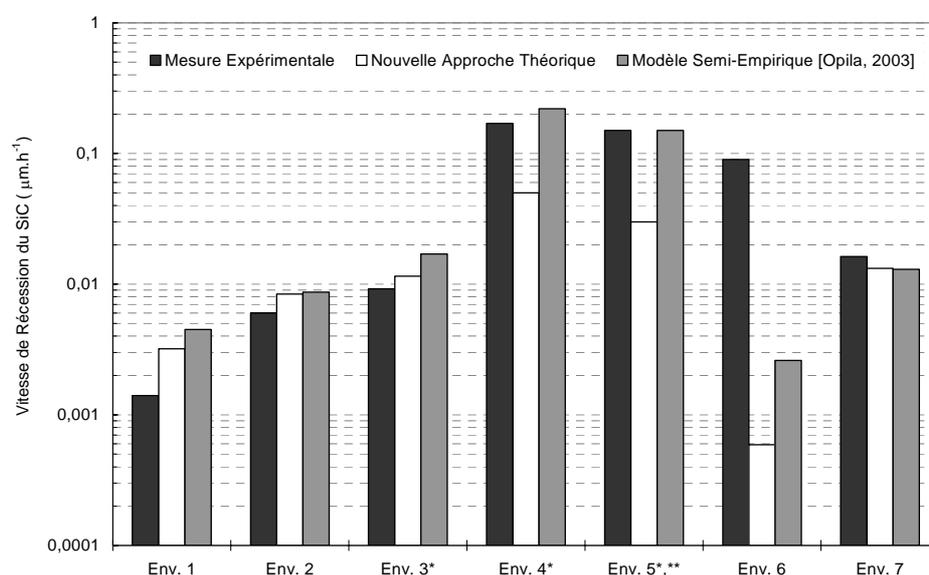
Les vitesses de récession obtenues par la nouvelle approche théorique ont été comparées avec les données expérimentales issues de la littérature et avec les résultats d'essais de corrosion réalisés sur des dépôts de SiC CVD [Quémar, 2005] (Annexe 3) et de composites $\text{SiC}_f/\text{SiC}_m$ (Figure III.2-3, V.2.2.).

Pour les $\text{SiC}_f/\text{SiC}_m$ (Environnement 7 sur Figure III.2-3), la détermination expérimentale de la vitesse de récession est obtenue en mesurant la pente linéaire de la courbe de perte de masse (Figure V.2-3) et en considérant que la surface réactive est la surface externe de l'échantillon (la réactivité interne est négligée car les échantillons sont peu fissurés et la cicatrisation est considérée comme rapide). Dans le cas des dépôts de SiC CVD (épaisseur = 30 μm), les variations de masse sont très faibles et soumises à une incertitude de mesure importante. La vitesse de volatilisation de SiO_2 expérimentale est donc déterminée à partir de l'interpolation des mesures des épaisseurs de SiO_2 effectuée avec MATLAB [Quémar, 2005] (Annexe 3). Le programme utilise la méthode d'intégration Runge - Kutta d'ordre 4 (RK4) puis un critère de minimisation au sens des moindres carrés de l'écart entre les valeurs expérimentales et théoriques (Annexe 5).

Comme le modèle semi-empirique de type Fick [Opila, 2003], la nouvelle approche théorique permet de prévoir l'ordre de grandeur de la vitesse de récession du SiC dans la plupart des environnements, avec un écart entre les valeurs calculées et mesurées pouvant aller jusqu'à un

facteur 5 (Figure III.2-3). Toutefois, les deux modèles sous-estiment très largement la vitesse de récession dans l'environnement caractérisé par une forte P_{H_2O} et un mélange gazeux quasi-statique (Environnement 6 à la Figure III.2-3). Ceci est dû au fait que la récession du SiC n'est plus gouvernée, dans cet environnement, par la volatilisation d'une couche de silice mais par la croissance d'une couche de silice poreuse, non protectrice [More, 2000] (§ I.1.1.). Ce mécanisme particulier échappe au domaine de validité du modèle semi-empirique et de la nouvelle approche théorique.

Les résultats obtenus à partir de la nouvelle approche théorique et du modèle semi-empirique de type Fick sont généralement très proches. Ainsi, il apparaît qu'une approche simple basée sur la 1^{ère} loi de Fick est bien adaptée pour un système avec une réactivité limitée comme la récession du SiC en conditions de combustion. Ceci signifie que le phénomène de contre-diffusion de $Si(OH)_4$ et la présence d'un gaz porteur non réactif n'influencent pas significativement la diffusion de H_2O à l'interface gaz/oxyde.



Environnement	T (°C)	P_{tot} (MPa)	P_{H_2O} (kPa)	V_{gaz} ($m.s^{-1}$)	Durée (h)	Equipement
1 [Quéward, 2005]	1200	0,45	45	8.10^{-2}	600	Four HT - HP
2 [Opila, 2003]	1200	0,1	50	$4,4.10^{-2}$	100	ATG
3* [Opila, 2003]	1300	0,1	10	100	3500	Brûleur P_a
4* [Robinson, 1999]	1300	1	100	18	100	HPBR Nasa
5*,** [Robinson, 1999]	1316	0,57	70	20	100	HPBR Nasa
6 [More, 2000]	1200	1	150	5.10^{-4}	1000	Keiser Rig ORNL
7 [cette étude] (Figure V.2-3)	1200	0,1	50	1.10^{-1}	1000	Four HT

Figure III.2-3 : Confrontation des résultats théoriques issus de la nouvelle approche et du modèle semi-empirique avec des données expérimentales extraites de la littérature et de cette étude.

*gaz de combustion : $N_2/O_2/H_2O/CO_2/H_2/SO_x/NO_x$, métaux, sels alcalins,...

**conditions d'essais utilisées pour établir l'expression du modèle semi-empirique.

III.2.3. Applications de la nouvelle approche théorique

(i) Influence de la pression totale et de la vitesse des gaz

Des calculs ont été réalisés avec la nouvelle approche pour comparer les influences respectives de la pression totale (P_{tot}) et de la vitesse des gaz sur la récession du SiC (Figure III.2-4). Il s'avère que P_{tot} a un effet global nettement plus important que la vitesse des gaz sur la vitesse de récession du SiC. L'augmentation de la vitesse des gaz diminue l'épaisseur de la couche limite et favorise la diffusion des espèces alors que l'accroissement de P_{tot} diminue les coefficients de diffusion. Néanmoins, l'augmentation de P_{tot} accroît aussi la pression partielle du réactif ($H_2O_{(g)}$) et il semble que cet effet soit prépondérant sur la diminution des coefficients de diffusion. Ces remarques justifient le choix de conception de l'installation à haute température et à haute pression du LCTS. En effet, pour la réalisation d'essais de corrosion, l'obtention d'environnements à haute pression et faible vitesse avait été préférée à celle d'environnements à basse pression et haute vitesse.

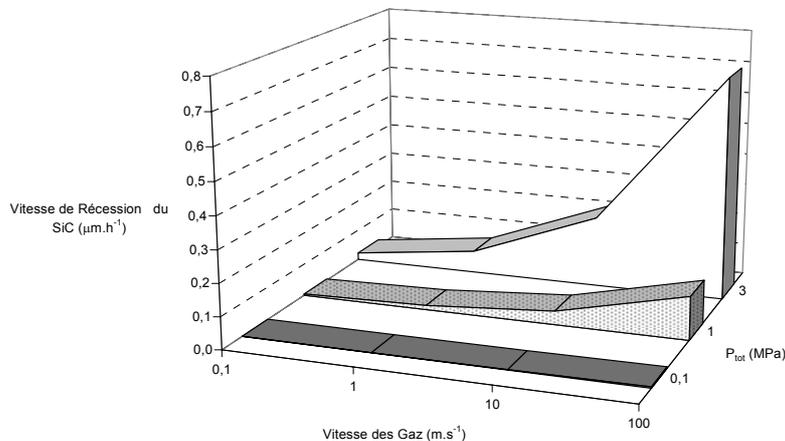


Figure III.2-4 : Influences théoriques comparées de la vitesse des gaz en zone chaude et de la pression totale sur la vitesse de récession du SiC dans un mélange gazeux Air/ H_2O (90/10) à 1200°C (calculs réalisés avec une longueur caractéristique de l'échantillon de 5 cm).

(ii) Calcul des profils de composition de la phase gazeuse dans la couche limite

La nouvelle approche permet de calculer les profils théoriques de composition des espèces gazeuses dans l'épaisseur de la couche limite de diffusion. Ainsi, pour une pastille de SiC de 0,8 cm de diamètre avec une surface réactive (S_R) de 1,5 cm², vieillie à 1200°C - 0,45 MPa Air/ H_2O (90/10) - 8 cm.s⁻¹, le profil de $H_2O_{(g)}$ dans l'épaisseur de la couche limite est plat (Figure III.2-5). En effet, le flux de consommation de $H_2O_{(g)}$ à l'interface gaz/oxyde est très faible ($J_{H_2O \delta} = 1,4 \cdot 10^{-11}$ mol.cm⁻².s⁻¹) en comparaison avec le flux de $H_2O_{(g)}$ injecté ($J_{H_2O} = 2,2 \cdot 10^{-4}$ mol.cm⁻².s⁻¹). Ceci montre que dans les conditions de vieillissement de cette étude, le flux d'injection du réactif est très largement supérieur à son flux de consommation. Ainsi, la transition vers le régime diffusionnel de la récession du SiC à 1200°C - 0,45 MPa - Air/ H_2O (90/10) - 8 cm.s⁻¹, correspondrait à une diminution significative de la pression partielle du réactif à l'interface gaz/oxyde de l'ordre de 25%. Cette situation serait atteinte pour un flux de consommation de $H_2O_{(g)}$ équivalent à une surface réactive théorique d'environ 30 m² soit $2 \cdot 10^5$ fois supérieure à celle de la pastille. Une telle surface ne pourrait être obtenue que dans le cas d'un solide nano-poreux ou d'une poudre nanométrique de SiC.

Il est intéressant de noter que les fractions molaires du réactif et du produit, calculées à l'interface gaz/oxyde, ne sont pas en accord avec le rapport stoechiométrique de la réaction de volatilisation (Réac. I.1-5). Ceci est dû au fait que les coefficients de diffusion binaire des deux espèces, D_{H_2O/N_2} et $D_{Si(OH)_4/N_2}$, ne sont pas égaux.

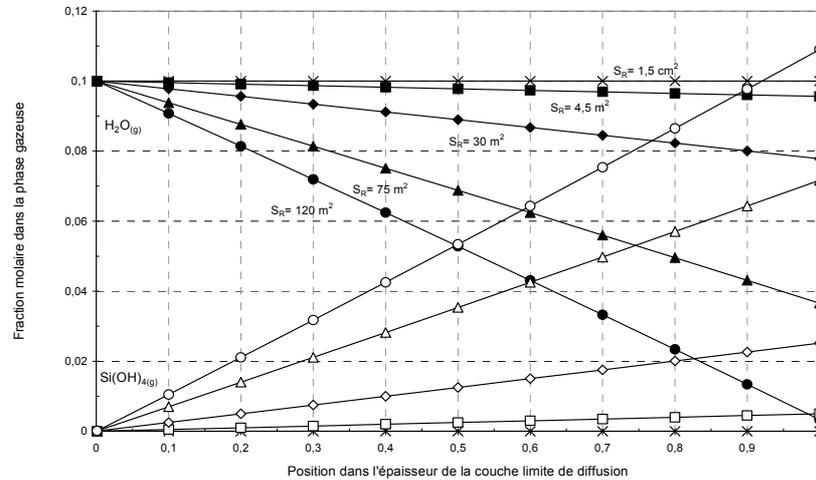


Figure III.2-5 :Evolutions théoriques des profils de composition de la phase gazeuse dans l'épaisseur de la couche limite de diffusion pour une pastille de SiC ($\varnothing = 0,8$ cm) placée dans un environnement à 1200°C - $0,45$ MPa - Air/ H_2O (90/10) - $8\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$. (les positions 0 et 1 sont les limites de la couche limite et correspondent respectivement au milieu gazeux ambiant et à l'interface gaz/oxyde).

(iii) Représentativité des essais à P_a

Des calculs ont été menés afin de déterminer des conditions théoriques qui permettent d'obtenir, à P_a , des vitesses de récession du SiC qui soient équivalentes à celles générées à haute pression (Figure III.2-6). Le principal intérêt de cette démarche réside dans le fait que les vieillissements à pression atmosphérique sont plus faciles à mettre en place et moins onéreux que les essais à haute pression. Ainsi, il apparaît que la vitesse de récession à 1200°C - 1 MPa - Air/ H_2O (90/10) pourrait être théoriquement reproduite en ajustant, à P_a , la teneur en vapeur d'eau du milieu à 55%. La possibilité d'obtenir des vitesses de dégradation équivalentes en jouant sur la teneur en vapeur d'eau à P_a , a été confirmée expérimentalement sur les matériaux SEPCARBINOX[®]A500 (§ IV.3.6.) et CERASEP[®]A410 (§ V.3.5.). Néanmoins, outre la récession du SiC, les vitesses de dégradation des composites résultent aussi d'autres processus de corrosion tels que l'oxydation active des fibres de carbone ou la dissolution du SiC dans le B_2O_3 .

Il apparaît que la représentativité des essais à P_a se limite à un environnement caractérisé par une pression maximale de 1 MPa et une teneur en vapeur d'eau d'environ 20%. En effet, au-delà de ces conditions, les vitesses de récession théoriques sont trop élevées pour être atteintes à P_a .

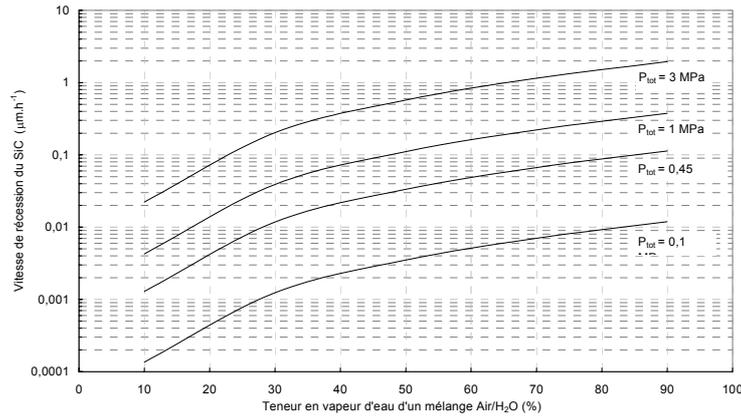


Figure III.2-6 : Vitesses théoriques de récession du SiC à 1200°C dans des environnements variés avec une vitesse de gaz en zone chaude de 10 cm.s⁻¹ (calculs réalisés avec une longueur caractéristique de l'échantillon de 5 cm).

III.3. Approche théorique de la récession du B₄C

III.3.1. Description du modèle proposé

Le modèle proposé est une adaptation de l'approche théorique précédemment décrite (§ III.2.1. et Annexe 4). En effet, comme pour le SiC, la vitesse de récession du B₄C, k'_r (µm_{B₄C}.h⁻¹) est, en régime de récession stable, directement proportionnelle à la vitesse de volatilisation linéaire de B₂O₃, k'_l (µm_{B₂O₃}.h⁻¹) (§ I.1.2.).

$$k'_r = \frac{1}{2} \cdot \frac{M_{B_4C}}{\rho_{B_4C}} \cdot \frac{\rho_{B_2O_3}}{M_{B_2O_3}} \cdot k'_l \quad (\text{Rel. III.3-1})$$

avec M_{B_4C} : masse molaire de B₄C (= 55,2 g.mol⁻¹), $M_{B_2O_3}$: masse molaire de B₂O₃ (= 69,6 g.mol⁻¹), ρ_{B_4C} : masse volumique du B₄C (= 2,52 g.cm⁻³). et $\rho_{B_2O_3}$: masse volumique de B₂O₃ (= 1,5 g.cm⁻³).

Toutefois, à la différence de SiO₂, la volatilisation du B₂O₃ s'effectue selon 3 réactions principales qui génèrent les espèces H₃B₃O₆(g), H₃BO₃(g) et HBO₂(g). k'_l (µm_{B₂O₃}.h⁻¹) est alors liée aux flux de production des espèces H_xB_yO_z à l'interface gaz/oxyde, $J_{H_3B_3O_6 \delta}$, $J_{H_3BO_3 \delta}$ et $J_{HBO_2 \delta}$ (mol.cm⁻².s⁻¹) par la relation suivante :

$$k'_l = 10^4 \cdot \frac{M_{B_2O_3}}{\rho_{B_2O_3}} \cdot \left(\frac{3}{2} \cdot J_{H_3B_3O_6 \delta} + \frac{1}{2} \cdot J_{H_3BO_3 \delta} + \frac{1}{2} \cdot J_{HBO_2 \delta} \right) \quad (\text{Rel. III.3-2})$$

En plus des trois produits de volatilisation, le réactif (H₂O(g)) et le gaz porteur (N₂) portent à cinq le nombre d'espèces gazeuses à considérer. L'application des relations de Stephan-Maxwell et l'équation de conservation de la masse donnent alors un système de six équations. Pour simplifier ce système et le ramener à une adaptation plus directe du modèle développé dans le cas du SiC, deux stratégies de résolution sont proposées. La première est d'appliquer la nouvelle approche théorique, individuellement, à chacune des trois espèces H_xB_yO_z. Ainsi, les interactions entre ces espèces sont

négligées et k'_1 ($\mu\text{m}_{\text{B}_2\text{O}_3} \cdot \text{h}^{-1}$) est égale à la somme des vitesses de volatilisation déterminées pour chacune des espèces $\text{H}_x\text{B}_y\text{O}_z$ prises indépendamment (Figure III.3-1).

La seconde stratégie de résolution (Figure III.3-1) est de considérer une seule espèce $\text{H}_x\text{B}_y\text{O}_z$ dont la fraction molaire $x_{\text{H}_x\text{B}_y\text{O}_z}$, à l'équilibre thermodynamique, est la somme des fractions molaires des espèces borées, $x_{\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_6}$, $x_{\text{H}_3\text{BO}_3}$ et x_{HBO_2} (Rel. III.3-3). En outre, le coefficient stoechiométrique associé à la réaction de volatilisation, $n_{\text{H}_x\text{B}_y\text{O}_z}$, et le coefficient de diffusion, $D_{\text{H}_x\text{B}_y\text{O}_z}$ ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), sont calculés comme les moyennes pondérées, respectivement, des coefficients stoechiométriques, $n_{\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_6}$, n_{HBO_3} et n_{HBO_2} et des coefficients de diffusion, $D_{\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_6}$, $D_{\text{H}_3\text{BO}_3}$ et D_{HBO_2} ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) correspondant à chaque espèce borée (Rel. III.3-4 et Rel. III.3-5).

$$x_{\text{H}_x\text{B}_y\text{O}_z} = x_{\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_6} + x_{\text{H}_3\text{BO}_3} + x_{\text{HBO}_2} \quad (\text{Rel. III.3-3})$$

$$n_{\text{H}_x\text{B}_y\text{O}_z} = \frac{x_{\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_6}}{x_{\text{H}_x\text{B}_y\text{O}_z}} \cdot n_{\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_6} + \frac{x_{\text{H}_3\text{BO}_3}}{x_{\text{H}_x\text{B}_y\text{O}_z}} \cdot n_{\text{H}_3\text{BO}_3} + \frac{x_{\text{HBO}_2}}{x_{\text{H}_x\text{B}_y\text{O}_z}} \cdot n_{\text{HBO}_2} \quad (\text{Rel. III.3-4})$$

$$D_{\text{H}_x\text{B}_y\text{O}_z} = \frac{x_{\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_6}}{x_{\text{H}_x\text{B}_y\text{O}_z}} \cdot D_{\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_6} + \frac{x_{\text{H}_3\text{BO}_3}}{x_{\text{H}_x\text{B}_y\text{O}_z}} \cdot D_{\text{H}_3\text{BO}_3} + \frac{x_{\text{HBO}_2}}{x_{\text{H}_x\text{B}_y\text{O}_z}} \cdot D_{\text{HBO}_2} \quad (\text{Rel. III.3-5})$$

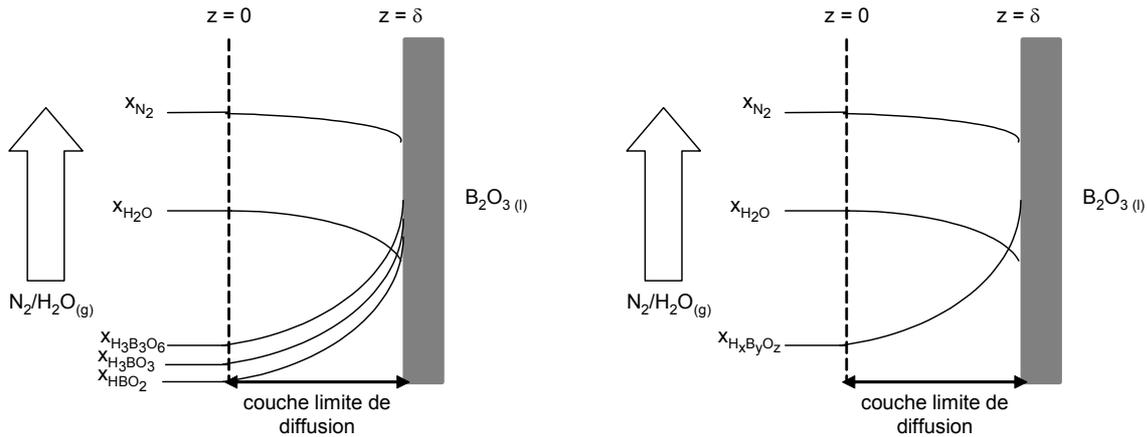


Figure III.3-1: Représentations schématiques des flux diffusifs considérés dans la première (gauche) et dans la seconde (droite) stratégie de résolution du modèle proposé.

Comme pour $\text{Si}(\text{OH})_4$, les données physiques telles que les diamètres de collision et les paramètres de Lennard-Jones des espèces $\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_6$ (g), H_3BO_3 (g) et HBO_2 (g) ont été estimées à partir de molécules de géométries et/ou de tailles proches (Annexe 4). Il s'agit respectivement des espèces C_6H_{12} , BCl_3 et BF_3 .

III.3.2. Validation expérimentale de la nouvelle approche théorique

Les vitesses de volatilisation du B_2O_3 , calculées avec les deux stratégies de résolution, ont été comparées avec les données expérimentales issues d'essais par analyse thermogravimétrique (ATG) sur des poudres de B_2O_3 [Martin, 2003 et Quémard, 2004_b] (Figure III.3-2). La longueur caractéristique, nécessaire aux calculs, est le diamètre du creuset contenant la poudre (0,8 cm). Lors d'un essai par ATG, le mélange gazeux s'écoule perpendiculairement au fond du creuset suspendu [Quémard, 2004_b] (Annexe 2). Bien que cette disposition géométrique soit éloignée de l'hypothèse

de la nouvelle approche théorique (le flux des gaz est parallèle à la surface des échantillons), les résultats obtenus par les deux stratégies de résolution sont proches et permettent de déterminer l'ordre de grandeur de la volatilisation du B_2O_3 .

Des résultats similaires ont été obtenus avec un modèle, basé lui aussi sur les calculs des fractions molaires à l'équilibre thermodynamique, mais qui considère que les espèces $H_xB_yO_z(g)$ sont entraînées par un processus de convection forcée [Martin, 2003 et Quémard, 2004_b]. Bien que ce modèle soit moins élaboré que la nouvelle approche théorique, il présente l'avantage de prendre en compte la position particulière du flux par rapport au creuset rempli d'oxyde lors d'un essai ATG.

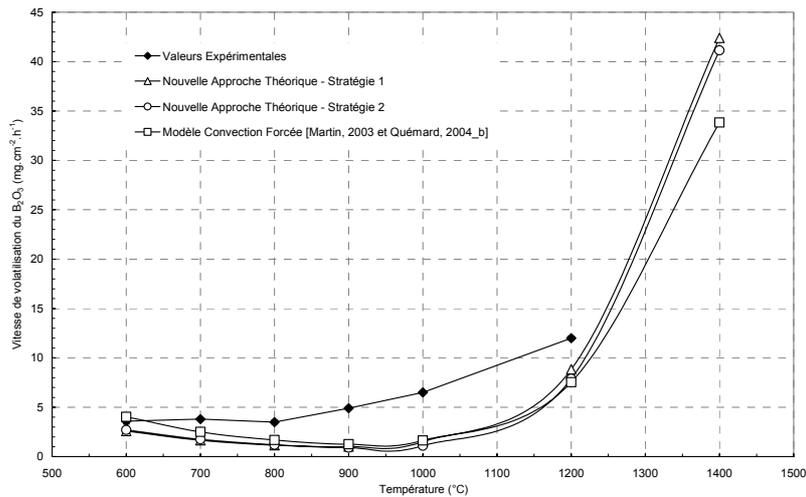


Figure III.3-2 : Confrontation des résultats obtenus avec la nouvelle approche et un modèle de convection forcée [Martin, 2003 et Quémard, 2004_b], avec des données expérimentales issues d'essais par ATG sur des poudres de B_2O_3 à 0,1 MPa, sous $H_2O/O_2/N_2(g)$ (10/20/70) et avec une vitesse de gaz à T_a de $0,2 \text{ cm.s}^{-1}$.

III.3.3. Applications de la nouvelle approche théorique

Les deux stratégies de résolution de la nouvelle approche théorique étant équivalentes (Figure III.3-2), seuls les résultats obtenus avec la première stratégie sont présentés ici. La vitesse de volatilisation du B_2O_3 est donc déterminée comme la somme des vitesses de volatilisation correspondant à chaque espèce $H_xB_yO_z(g)$.

(i) Influence de la pression totale et de la vitesse des gaz

Comme dans le cas du SiC (§ III.2.3.), des calculs ont été réalisés avec la nouvelle approche pour comparer les influences respectives de la pression totale (P_{tot}) et de la vitesse des gaz sur la récession du B_4C (Figure III.2-4). Même s'il est moins marqué que dans le cas du SiC, il s'avère que P_{tot} a un effet plus important que la vitesse des gaz sur la vitesse de récession du B_4C à 600°C . Ceci s'explique par des raisons similaires à celles évoquées dans le cas du SiC (§ III.2.3.).

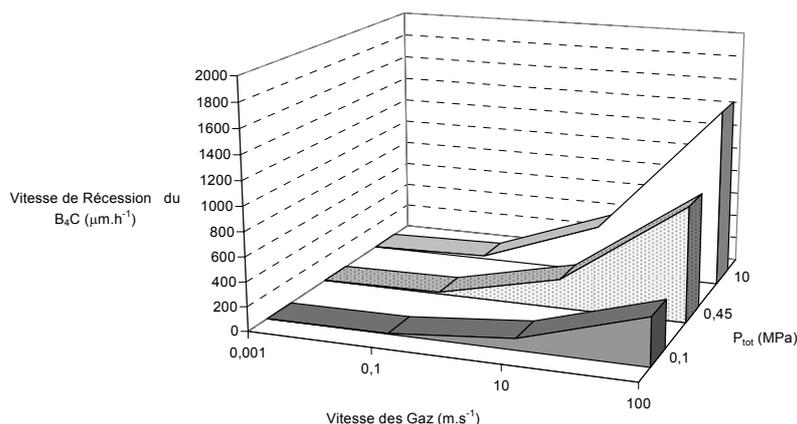
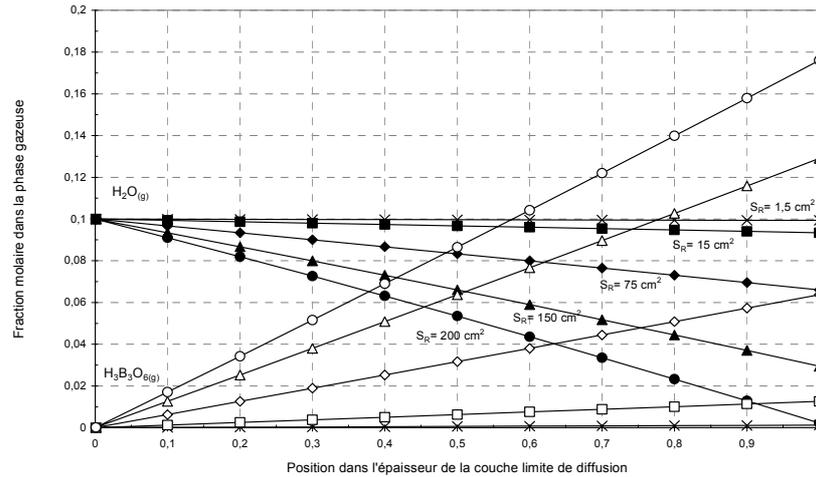


Figure III.3-3 :Influences théoriques comparées de la vitesse des gaz en zone chaude et de la pression totale sur la vitesse de récession du B_4C dans un mélange gazeux Air/ H_2O (90/10) à $600^\circ C$ (calculs réalisés avec une longueur caractéristique de l'échantillon de 5 cm).

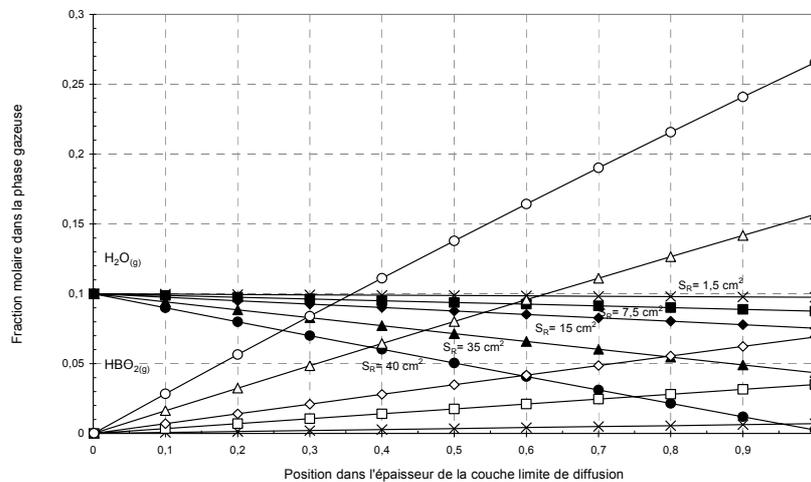
(ii) Calcul des profils de composition de la phase gazeuse dans la couche limite

Les profils théoriques de composition des espèces gazeuses dans l'épaisseur de la couche limite de diffusion ont été déterminés avec la nouvelle approche pour une pastille de B_4C de 0,8 cm de diamètre avec une surface réactive (S_R) de $1,5 \text{ cm}^2$, vieillie à $600^\circ C$ et $1200^\circ C$ - 0,1 MPa Air/ H_2O (90/10) - 8 cm.s^{-1} (Figure III.3-4). Dans ces conditions de vieillissement et d'après les calculs thermodynamiques, $H_3B_3O_6$ et HBO_2 représentent respectivement plus de 85% et 97% des espèces $H_xB_yO_z$ produites. Par conséquent, seule l'espèce majoritaire a été prise en compte pour le calcul des profils de composition (Figure III.3-4). A 600 et à $1200^\circ C$, les profils de $H_2O_{(g)}$ dans l'épaisseur de la couche limite sont quasiment plats. Ceci est en accord avec les faibles flux de consommation du réactif à l'interface gaz/solide ($J_{H_2O \delta}^{600^\circ C} = 6,25 \cdot 10^{-8} \text{ mol.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ et $J_{H_2O \delta}^{1200^\circ C} = 2,15 \cdot 10^{-7} \text{ mol.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), en comparaison avec son flux d'injection ($J_{H_2O} = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).

En dépit d'une réactivité du B_4C beaucoup plus élevée que celle du SiC, la quantité de réactif injectée reste supérieure à celle qui peut être consommée. A $600^\circ C$ - 0,1 MPa - Air/ H_2O (90/10) - 8 cm.s^{-1} , la transition vers le régime diffusionnel de la récession du B_4C correspondrait à une diminution significative de la pression partielle du réactif à l'interface gaz/oxyde de l'ordre de 25%. Cette situation serait atteinte pour un flux de consommation de $H_2O_{(g)}$ équivalent à une surface réactive d'environ 75 cm^2 . A $1200^\circ C$, cette dernière ne serait que de 15 cm^2 , soit seulement dix fois la surface réactive de la pastille.



(a)



(b)

Figure III.3-4 : Evolutions théoriques des profils de composition de la phase gazeuse dans l'épaisseur de la couche limite de diffusion pour une pastille de B_4C ($\varnothing = 0,8 \text{ cm}$) placée dans un environnement à $0,1 \text{ MPa}$ - Air/ H_2O (90/10) - 8 cm.s^{-1} , à 600°C (a) et à 1200°C (b). (les positions 0 et 1 sont les limites de la couche limite et correspondent respectivement au milieu gazeux ambiant et à l'interface gaz/oxyde).

(iii) Représentativité des essais à P_a

Des calculs ont été menés afin de déterminer des conditions théoriques qui permettent d'obtenir, à P_a , des vitesses de récession du B_4C qui soient équivalentes à celles générées à haute pression (Figure III.3-5). A titre d'exemple, il apparaît que la vitesse de récession à 1200°C - 1 MPa - Air/ H_2O (90/10) pourrait être reproduite en ajustant, à P_a , la teneur en vapeur d'eau du milieu à 22%. Dans le cas du SiC , cette condition d'équivalence nécessitait une teneur en eau deux fois et demie supérieure (§ III.2.3.). Ainsi, la forte réactivité du B_2O_3 en présence de $H_2O_{(g)}$ pourrait même permettre d'atteindre, à $0,1 \text{ MPa}$ - Air/ $H_2O_{(g)}$ (10/90), la vitesse de récession correspondant à un environnement à 3 MPa - Air/ H_2O (85/15).

A 1200°C et dans un mélange Air/ H_2O (90/10), l'augmentation des vitesses de récession avec la pression totale (Figure III.3-5) semble en contradiction avec les diminutions du rendement thermodynamique de volatilisation [Quémard, 2004_b] (Annexe 2) et des coefficients de diffusion binaire (Annexe 4). En considérant le modèle proposé, ce phénomène est expliqué par la diminution

de l'épaisseur de la couche limite de diffusion avec l'augmentation de la pression totale (avec une vitesse de gaz équivalente), qui accroît, au final, la diffusion des espèces gazeuses et donc la vitesse de récession.

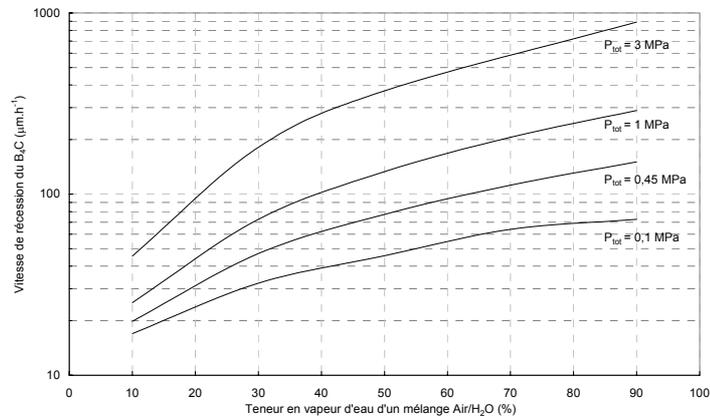


Figure III.3-5 : Vitesses théoriques de récession du B_4C à $1200^\circ C$ dans des environnements variés avec une vitesse de gaz en zone chaude de 10 cm.s^{-1} (calculs réalisés avec une longueur caractéristique de l'échantillon de 5 cm).

A $600^\circ C$, les conditions d'équivalence n'ont pu être déterminées. En effet, à partir d'une pression partielle en $H_2O_{(g)}$ de l'ordre de 0,4 MPa, l'étude thermodynamique, réalisée dans le cas d'un système fermé, prévoit une saturation de la phase gazeuse en espèces $H_xB_yO_z$. Ainsi, les fractions molaires de ces espèces n'évoluent plus avec les augmentations de P_{tot} et de la teneur en $H_2O_{(g)}$ en raison de leur condensation sous forme $HBO_2_{(l)}$. Ceci affecte les calculs des vitesses de récession. Or, dans les conditions de corrosion de l'étude, la condensation sous forme $HBO_2_{(l)}$ ne peut avoir lieu car elle est empêchée par le renouvellement constant de la phase gazeuse qui est en régime dynamique (système ouvert et vitesse de gaz non nulle).

III.4. Bilan des études théoriques

Les études thermodynamiques de la volatilisation des oxydes B_2O_3 et SiO_2 en présence de vapeur d'eau, à haute température et à haute pression ont été réalisées à partir de calculs effectués avec le programme CHEMSAGE [Ericksson, 1990]. Des rendements thermodynamiques de volatilisation ont été calculés et leurs évolutions en fonction de la température, de la pression totale et de la teneur en vapeur d'eau ont été discutées [Quémard, 2004_b] (Annexe 2). Le rendement thermodynamique de volatilisation du B_2O_3 est 10^4 à 10^5 fois supérieur à celui de SiO_2 . Le calcul à l'équilibre thermodynamique montre que pour B_2O_3 , l'augmentation de la pression totale pénalise la volatilisation à haute température ($1200 - 1400^\circ C$) mais l'accroît à plus basse température ($600 - 950^\circ C$). Pour SiO_2 , l'augmentation de la pression totale, de la température et de la teneur en vapeur d'eau favorise sa volatilisation.

Une approche théorique a été développée et permet d'obtenir l'ordre de grandeur des vitesses de récession du SiC [Quémard, 2005] (Annexe 3) et du B_4C dans les environnements des moteurs aéronautiques. Le modèle analytique est basé sur les équations de diffusion de Stefan-Maxwell et la détermination, à l'équilibre thermodynamique des fractions molaires des produits de volatilisation à l'interface gaz/oxyde (Annexe 4). Le modèle permet de prendre en compte des phénomènes de diffusion complexes où la diffusion du réactif à l'interface gaz/oxyde dépend de la contre-diffusion du

produit et de la présence d'un gaz porteur inerte. L'approche théorique a été validée par comparaison des résultats des calculs avec des données expérimentales issues de la littérature et d'essais réalisés dans le cadre de ces travaux.

D'après le modèle établi, les vitesses de récession du SiC et du B₄C sont plus favorisées par l'augmentation de la pression totale que par celle de la vitesse des gaz. En effet, bien que l'élévation de la pression totale abaisse les coefficients de diffusion binaires des gaz, elle peut également accroître la production des espèces volatiles (déplacement des équilibres chimiques) mais surtout diminuer, à vitesse de gaz équivalente, l'épaisseur de la couche limite de diffusion. Cela se traduit alors par un accroissement de la volatilisation des oxydes et donc de la récession des carbures lorsque ces derniers ont atteint leur régime de récession stable.

Les profils de composition de la phase gazeuse dans l'épaisseur de la couche limite de diffusion ont été déterminés dans les conditions de corrosion utilisées dans l'étude. Ceci a permis de s'assurer que dans les conditions de corrosion de l'étude, les volatilisations de SiO₂ et du B₂O₃ sont contrôlées uniquement par les réactions de surface (régime réactionnel). L'approche a également permis de montrer qu'il est théoriquement possible de reproduire les vitesses de récession des carbures, à 1200°C et à haute pression, à partir d'essais à P_a mais avec une teneur en H₂O_(g) plus élevée.

IV. DURÉE DE VIE DU SEPCARBINOX[®]A500

Synthèse

A 600°C, la protection des fibres est efficace à haute pression (1 MPa) et les propriétés mécaniques résiduelles à T_a sont conservées au moins jusqu'à 600 heures. Ainsi, l'augmentation de la pression totale renforce la capacité de cicatrisation du composite. A l'opposé, un fort accroissement du rapport P_{H_2O}/P_{O_2} à P_a augmente la volatilisation de l'oxyde cicatrisant B_2O_3 et favorise ainsi l'oxydation des fibres, d'où une diminution des propriétés mécaniques résiduelles (baisse de la contrainte à rupture de 20% après 1000 h). A 600°C, l'antagonisme des effets de la pression totale et de l'enrichissement en $H_2O_{(g)}$ rend difficile la possibilité de reproduire à P_a , le comportement du matériau obtenu à haute pression. La progression hétérogène de la corrosion est favorisée par les fissures pré-existantes à cœur, les porosités internes débouchantes et le délaminage des couches du revêtement ("écaillage"). A 1200°C, le fort pouvoir oxydant de O_2 et de $H_2O_{(g)}$ vis-à-vis des fibres met en défaut la capacité de protection de la matrice [Si,C,B]. En effet, le borosilicate, riche en silice, est généré trop lentement ou en quantité insuffisante pour cicatriser efficacement les nombreux chemins d'accès vers le cœur du composite. L'étude a principalement porté sur un lot de matériaux dont le revêtement présente une forte tendance à "l'écaillage". Ceci, associé à l'oxydation rapide le long des fibres et à l'oxydation/dissolution des couches de SiC de la matrice dans le B_2O_3 du borosilicate, conduisent à une dégradation catastrophique du matériau en quelques centaines d'heures (perforation et diminution de la contrainte à rupture de 40 à 80%). L'augmentation de la pression totale et du rapport P_{H_2O}/P_{O_2} accélèrent notablement l'oxydation des fibres et l'oxydation/dissolution du SiC. L'état de dégradation d'un composite vieilli à 1200°C et 1 MPa dans un mélange Air/ H_2O (90/10) est comparable à celui obtenu à P_a sous Air/ H_2O (50/50).

IV.1. Durée de vie du SEPCARBINOX[®]A500 à 600°C	55
IV.1.1. Propriétés mécaniques post-vieillessement	55
IV.1.2. Variations de masse	59
IV.1.3. Observations morphologiques	62
IV.1.4. Analyses physico-chimiques	66
IV.2. Durée de vie du SEPCARBINOX[®]A500 à 1200°C	69
IV.2.1. Propriétés mécaniques post-vieillessement	69
IV.2.2. Variations de masse	73
IV.2.3. Observations morphologiques	77
IV.2.4. Analyses physico-chimiques	81
IV.3. Bilan - Discussion : Durée de vie du SEPCARBINOX[®]A500	84
IV.3.1. Influence de la pression totale (P_{Tot})	84
IV.3.2. Influence du rapport P_{H_2O}/P_{O_2}	87
IV.3.3. Influence de P_{O_2} à P_{H_2O} constant	89
IV.3.4. Initiation et propagation de la corrosion	90
IV.3.5. Influence de l'épaisseur du revêtement externe	91
IV.3.6. Représentativité des essais à P_a	92

La durée de vie du SEPCARBINOX[®] A500 ($C_f/[Si,C,B]_m$) a été étudiée à partir de vieillissements réalisés à 600 et 1200°C dans des ambiances Air/H₂O_(g) (90/10, 80/20 et 50/50), à pression atmosphérique et à haute pression (0,45 et 1 MPa). Les propriétés mécaniques résiduelles des éprouvettes de type barre et haltère, sont obtenues à température ambiante (T_a) à partir d'essais de traction monotone ou avec cycles de charge - décharge. Les comportements mécaniques des éprouvettes vieilles sont comparés à ceux de composites non-vieillis de même géométrie et provenant du même lot de fabrication. Les contraintes à rupture des matériaux sont données par rapport à la section initiale du composite avant vieillissement incluant l'épaisseur du revêtement externe. Les éprouvettes de géométries barre et haltère proviennent de deux lots de fabrication distincts et diffèrent de part leur épaisseur de revêtement final. Celui des barres est environ deux fois plus épais que celui des éprouvettes de type haltère. En outre, il s'avère que le revêtement des éprouvettes étudiées possède une tendance à s'écailler particulièrement marquée (délaminage des couches du seal-coat dû à la relaxation des contraintes résiduelles d'origine thermique).

Les coupes polies et les faciès de rupture de la grande majorité des éprouvettes testées ont été observées, respectivement en microscopie optique et en microscopie électronique à balayage. Enfin, l'étude est complétée par des analyses physico-chimiques qualitatives et semi-quantitatives réalisées à la surface et à cœur des matériaux afin de caractériser (i) leurs modifications structurales ainsi que (ii) la nature et la composition des oxydes formés. Les différents résultats obtenus sont alors corrélés et permettent de discuter l'influence des paramètres environnementaux sur la durée de vie du matériau. Les variations de masse obtenues sur les C_f/SiC_m viennent compléter l'étude.

IV.1. Durée de vie du SEPCARBINOX[®] A500 à 600°C

IV.1.1. Propriétés mécaniques post-vieillessement

Les matériaux testés à 600°C, pour des durées allant jusqu'à 1000 h, conservent à T_a un comportement endommageable non-linéaire (Figures IV.1-1 et IV.1-2). Une augmentation systématique de 25 à 70% du module d'élasticité des matériaux vieillis même après de courtes périodes d'essais est cependant notée. Ce phénomène n'est pas encore expliqué mais pourrait être dû à la présence d'oxyde solide au sein des microfissures matricielles qui favorise la continuité des blocs de matrice à température ambiante. Ainsi, une zone linéaire de déformation élastique apparaît en début de courbe et pourrait être reliée à une contrainte minimale à atteindre pour provoquer des déplacements le long des zones déliées.

Les propriétés mécaniques à rupture sont présentées en Annexe 6 et sur les Figures IV.1-3 et IV.1-4. Tous les résultats mécaniques présentés ont été obtenus à partir d'essais ayant conduit à une rupture de l'éprouvette à l'extérieur des zones de serrage dans les mors (Figure IV.1-5). Seul l'environnement à pression atmosphérique avec une teneur en vapeur d'eau de 50% ($P_{H_2O} = 50$ kPa) et un rapport $P_{H_2O}/P_{O_2} = 5$ conduit à un abatement de la contrainte à rupture (σ_r) (Figure IV-1). Ce dernier est de 15% après 1000 heures de vieillissement avec la géométrie barre ($\sigma_r^{1000h} = 177$ MPa) et de 20% après 600 heures avec la géométrie haltère ($\sigma_r^{600h} = 173$ MPa). Les déformations à rupture (ε_r) subissent des abattements du même ordre. La majorité des éprouvettes vieilles dans les autres conditions, et notamment à haute pression, présentent, à T_a , une diminution de ε_r de l'ordre de 20 à 40% mais sans abatement de σ_r . Ces abattements apparaissent dès 50 h mais n'évoluent plus jusqu'à 1000 h.

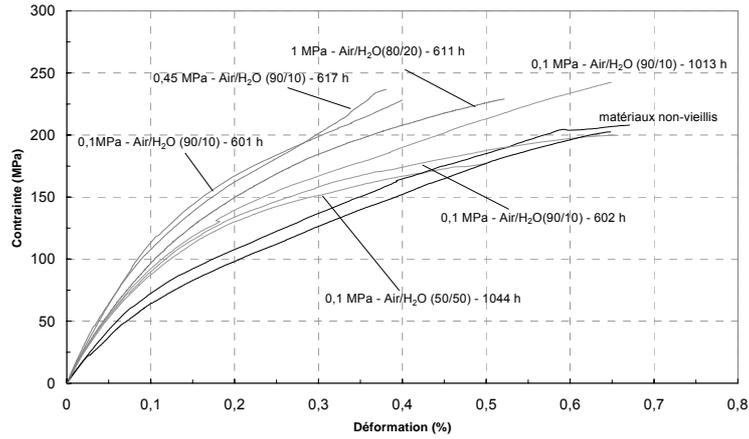


Figure IV.1-1 : Courbes de traction monotone à T_a des éprouvettes de type barreau en SEPCARBINOX[®] A500 vieilles à 600°C dans des environnements variés.

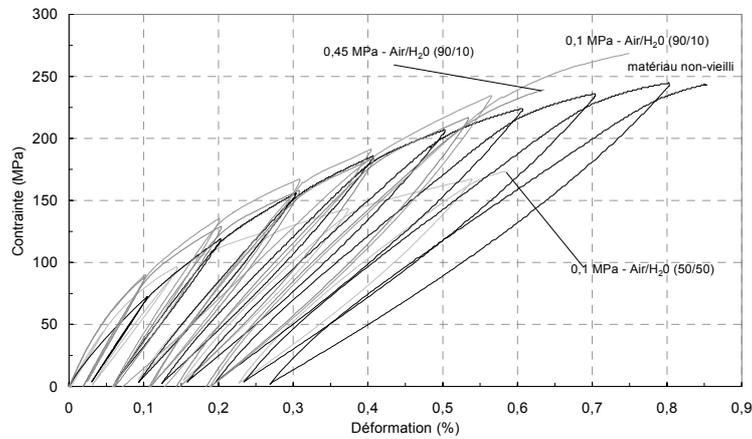


Figure IV.1-2 : Courbes de traction avec cycles de charge - décharge à T_a des éprouvettes de type haltère en SEPCARBINOX[®] A500 vieilles à 600°C pendant 600 h dans des environnements variés.

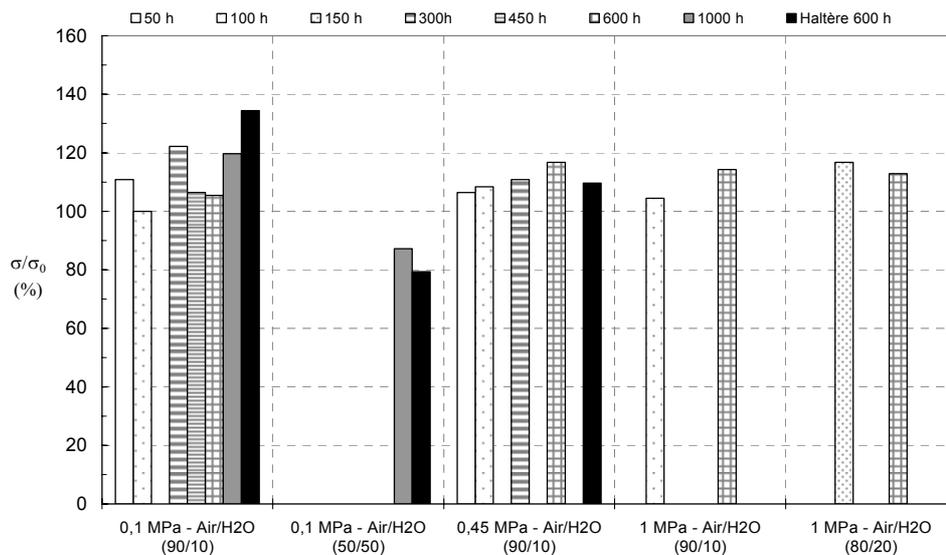


Figure IV.1-3 : Evolution de la contrainte à rupture à T_a d'éprouvettes de type barreau et haltère en SEPCARBINOX[®] A500 après vieillissements à 600°C dans des environnements variés.

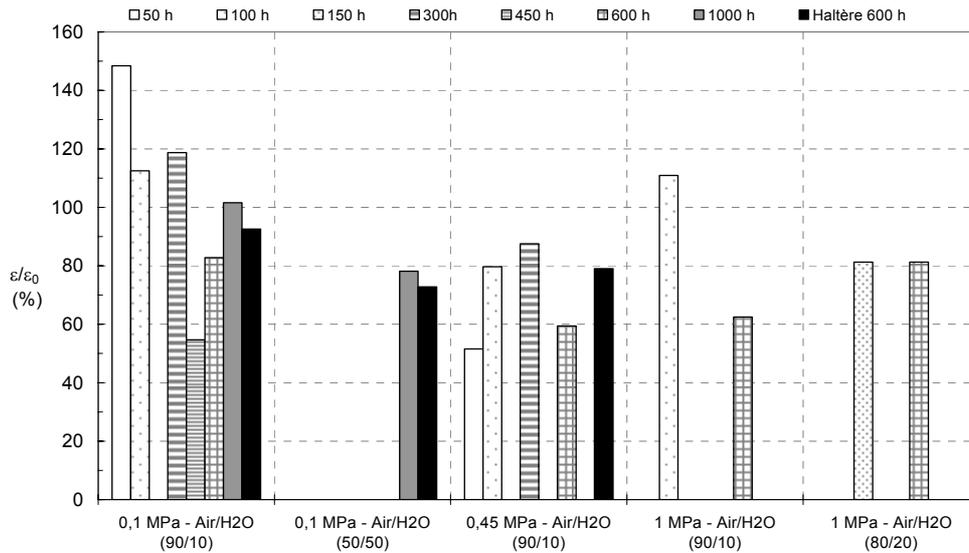


Figure IV.1-4 : Evolution de la déformation à rupture à T_a d'éprouvettes de type barre et haltère en SEPCARBINOX[®] A500 après vieillissements à 600°C dans des environnements variés.

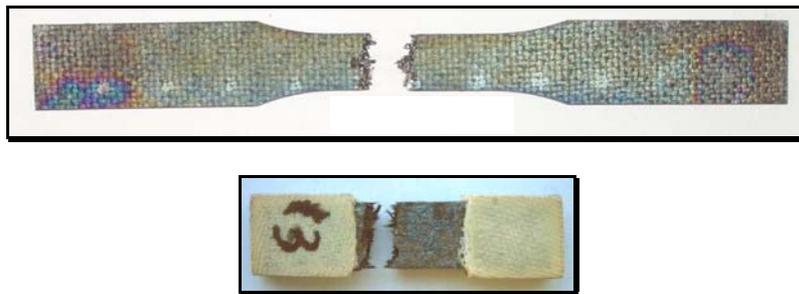


Figure IV.1-5 : Photographies post-essai mécanique montrant les ruptures en zone utile d'éprouvettes SEPCARBINOX[®] A500 vieilliées à 600°C - 0,1 MPa - Air/H₂O (50/50) de type haltère (600 h) et barre (1000 h).

Les évolutions du module sécant sont déterminées à partir des courbes contrainte - déformation des éprouvettes de type haltère, sollicitées à T_a en traction avec des cycles de charge - décharge (§ II.3.1., Figure IV.1-6). Au cours de ces essais, la diminution du module sécant, à chaque boucle d'hystérésis, traduit la progression de l'endommagement dans le matériau jusqu'à sa rupture. La chute du module en fonction de la contrainte maximale du cycle apparaît plus rapide dans le cas du composite vieilli à 0,1 MPa - Air/H₂O (50/50). Par conséquent, cet environnement a provoqué des modifications du matériau qui favorise la progression de l'endommagement et une rupture prématurée. Pour les composites testés dans les deux autres environnements, à 0,1 MPa et 0,45 MPa - Air/H₂O (90/10), les modules sont systématiquement plus élevés que ceux de référence mais leur évolution suit celle du matériau non-vieilli. Ceci est en accord avec le maintien de σ_r et montre que ces vieillissements n'ont pas engendré de modifications du composite favorisant la progression de l'endommagement.

Le module d'élasticité du composite à rupture E_{\min} est obtenu par extrapolation linéaire des modules sécants (lignes en pointillés sur Figure IV.1-6). Il est comparé avec le module des fils orientés dans le sens de chargement E_{Theo} en considérant qu'à la rupture, ces derniers sont seuls à supporter la charge :

$$E_{\text{Theo}} = \frac{1}{2} E_f \cdot V_f \quad (\text{Rel. IV-1.1})$$

avec E_f : module des fibres ex-Pan (220 GPa) et V_f : volume de fibres (SEPCARBINOX[®] A500 : 44%).

Les modules obtenus par extrapolation sont tous relativement proches de E_{Theo} . Ainsi, les matériaux ont bien atteint leur limite d'endommagement et il n'y a pas eu de ruptures prématurées. Ceci est cohérent avec les précédents résultats excepté dans le cas de l'éprouvette testée à 0,1 MPa - Air/H₂O (50/50) où, en accord avec la diminution de σ_r et ε_r , une rupture avant la limite d'endommagement pouvait être attendue.

Les évolutions des déformations résiduelles ε_{res} à charge nulle et de l'ouverture des boucles d'hystérésis (largeur à mi-hauteur) sont présentées en Figure IV.1-7. A partir de 100 MPa, il intervient une augmentation importante de ε_{res} et de l'ouverture des cycles pour le matériau testé à 0,1 MPa - Air/H₂O (50/50). Un tel comportement est caractéristique d'une décohésion fibre/matrice plus importante, liée à une diminution de la contrainte interfaciale τ [Corne, 1992 et Lamon, 1995]. Cette diminution se traduit par une longueur des fibres de carbone extraites hors de leur gaine matricielle qui est plus importante afin de conserver la même quantité d'énergie dissipée par frottement fibre/matrice. Comme attendu, les éprouvettes vieilles dans les autres environnements présentent des évolutions de ε_{res} et de l'ouverture des cycles similaires à celles des matériaux non vieillis, indiquant qu'il n'y a pas eu de dégradation significative de l'interface fibre-matrice.

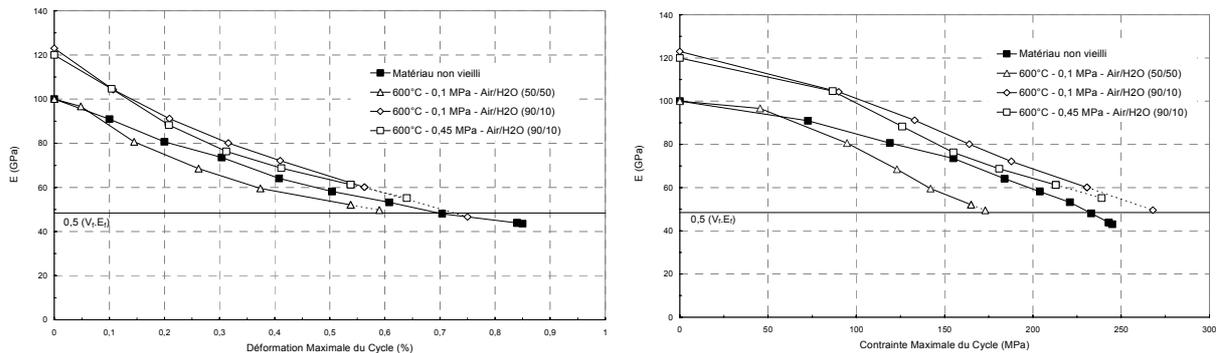


Figure IV.1-6 : Evolution de l'endommagement des éprouvettes de type haltère en SEPCARBINOX[®] A500 vieilles pendant 600 h dans des environnements variés.

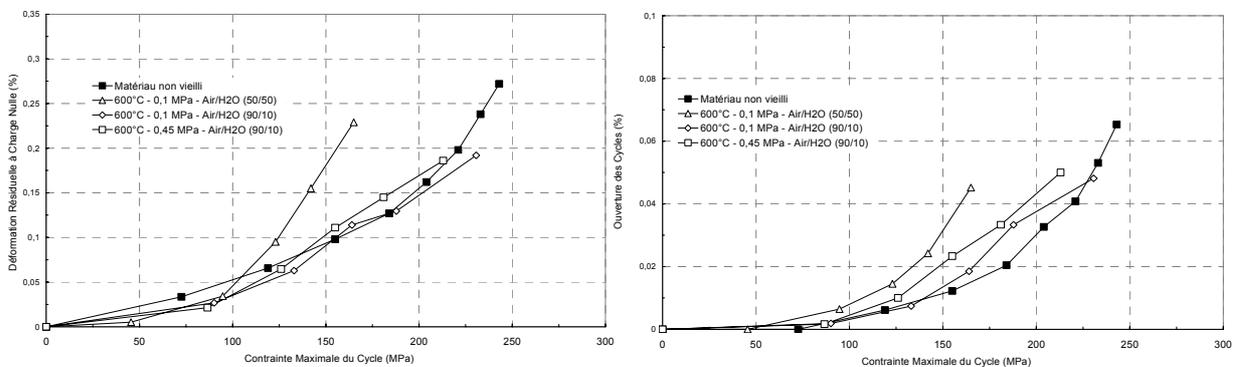


Figure IV.1-7 : Evolution des déformations résiduelles et des ouvertures de cycle des éprouvettes de type haltère en SEPCARBINOX[®] A500 vieilles pendant 600 h dans des environnements variés.

A T_a , les évolutions du module sécant, de ϵ_{res} à charge nulle et de l'ouverture des boucles d'hystérésis sont également déterminées sur les barreaux vieillis à 1 MPa - Air/H₂O (90/10) après 100 et 562 heures. (Figures IV.1-8 et IV.1-9). Les modules sécants sont systématiquement supérieurs à ceux des matériaux de référence et témoignent d'une augmentation de la rigidité après exposition à 1 MPa. La chute de module est d'autant plus importante que le vieillissement est long. Ainsi, le barreau vieilli pendant la plus longue durée rompt avant d'atteindre la limite d'endommagement théorique caractérisée par E_{Theo} (Figure IV.1-8). A contrainte équivalente, ϵ_{res} et l'ouverture des boucles d'hystérésis sont nettement plus faibles pour le matériau vieilli pendant la plus longue durée (Figure IV.1-9). Ce type de comportement serait caractéristique, à T_a , d'un renforcement de la liaison et du transfert de charge fibre-matrice.

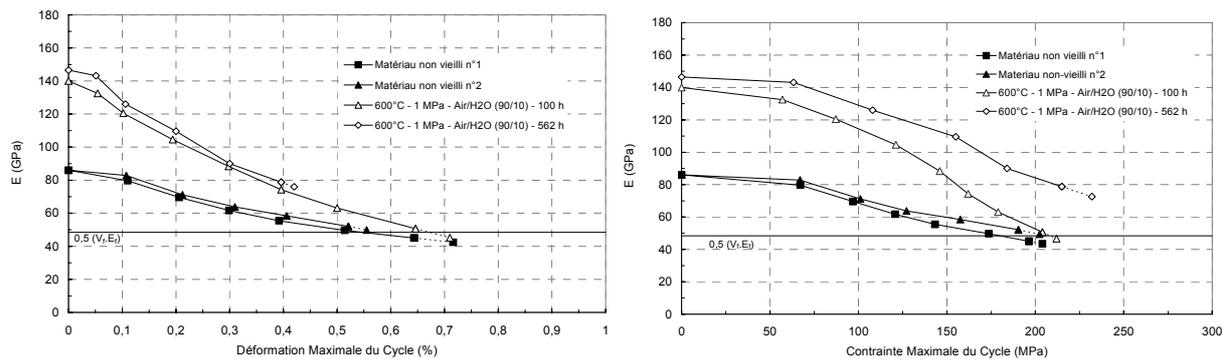


Figure IV.1-8 : Evolution de l'endommagement des éprouvettes de type barreau en SEPCARBINOX[®] A500 vieilles à 1 MPa - Air/H₂O (90/10).

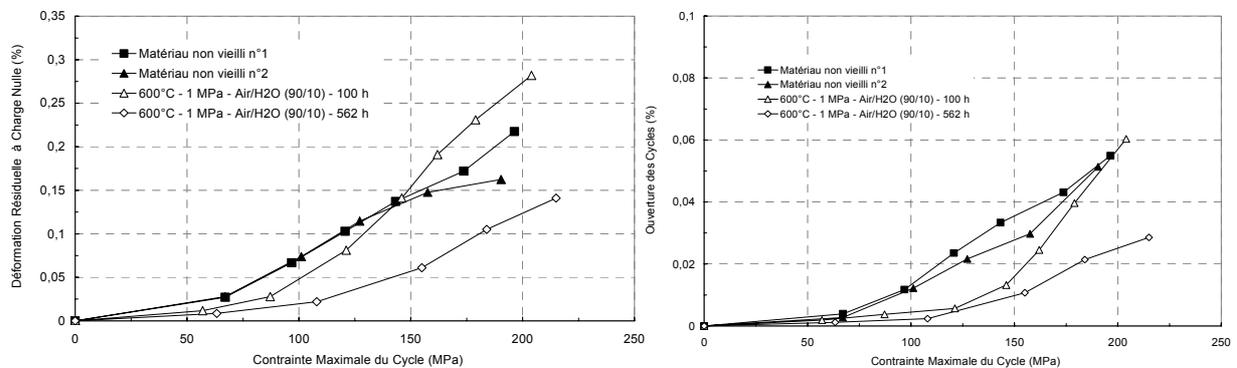


Figure IV.1-9 : Evolution des déformations résiduelles et des ouvertures des cycles de charge-décharge des éprouvettes de type haltère en SEPCARBINOX[®] A500 vieilles à 1 MPa - Air/H₂O (90/10).

IV.1.2. Variations de masse

Les variations de masse des matériaux de géométrie haltère et barreau sont présentées aux Figures IV.1-10 et IV.1-11. Elles traduisent un comportement global qui est le résultat de phénomènes simultanés d'oxydation des différents constituants du composite et de volatilisation des oxydes générés. Les gains de masse sont associés à la production d'une phase oxyde dû à une vitesse d'oxydation passive matricielle supérieure à la vitesse de volatilisation des oxydes formés. Au contraire, les pertes de masses correspondent à (i) une récession matricielle due à des vitesses équivalentes d'oxydation matricielle et de volatilisation des oxydes ainsi que (ii) une consommation du renfort carbone (oxydation active).

(i) Vieillissements à pression atmosphérique

Pour les deux types d'éprouvettes en SEPCARBINOX[®]A500, la récession des couches matricielles et/ou la consommation du renfort sont favorisées à P_a , notamment dans le milieu le plus riche en vapeur d'eau (Figure IV.1-10). Ainsi, la multiplication par 5 du rapport P_{H_2O}/P_{O_2} entraîne, sur barreaux, une augmentation de la perte de masse moyenne d'un facteur 12. Cette dernière est alors comprise entre 2 et 12% après 1000 heures de vieillissement à 0,1 MPa - Air/H₂O (50/50). La dispersion des variations massiques est à relier directement à celle des matériaux en sortie de fabrication. D'une manière similaire, la multiplication par 5 du rapport P_{H_2O}/P_{O_2} , entraîne, sur géométrie haltère, une perte de masse de 2,5% après 600 h alors qu'aucune variation significative n'était notée dans l'environnement avec le mélange Air/H₂O (90/10) (Figure IV.1-11).

(ii) Vieillissements à haute pression

L'augmentation de la pression totale accroît la quantité d'oxyde et favorise les gains de masse sur les géométries barreau et haltère. Ainsi, dans une ambiance Air/H₂O (90/10), la multiplication par 4,5 de la pression totale augmente le gain de masse d'une éprouvette de type haltère d'un facteur 9 pour atteindre 1,8% après 600 h (Figure IV.1-11). L'accroissement de la teneur en vapeur d'eau de 10 à 20% dans un environnement à 1 MPa multiplie par 11 le gain de masse sur barreaux pour atteindre près de 5% après 600 h (Figure IV.1-10). Ce phénomène est à l'opposé de celui observé précédemment à P_a où l'augmentation du rapport P_{H_2O}/P_{O_2} favorisait la perte de masse.

(iii) Epreuves de référence en C_f/SiC_m

Les variations de masse des éprouvettes de référence en C_f/SiC_m mettent en évidence l'agressivité des environnements à 600°C et soulignent l'importance de l'introduction de phases borées dans la matrice pour protéger les fibres de carbone (Figure IV.1-12). En effet, les C_f/SiC_m perdent en 100 heures, 25% de leur masse à pression atmosphérique et près de 40% à 0,45 MPa. La production de silice étant très faible à 600°C, la perte de masse des C_f/SiC_m résulte directement de celles du renfort et de l'interphase. Ainsi, une perte de masse de 40% équivaut à une disparition quasi totale des fibres et de l'interphase. L'aggravation de la consommation du renfort à haute pression est principalement reliée à l'accroissement de P_{O_2} qui favorise la cinétique d'oxydation en régime réactionnel. En effet, O₂ est, à 600°C, un oxydant des fibres de carbone beaucoup plus puissant que H₂O_(g) (§ 1.3.1.).

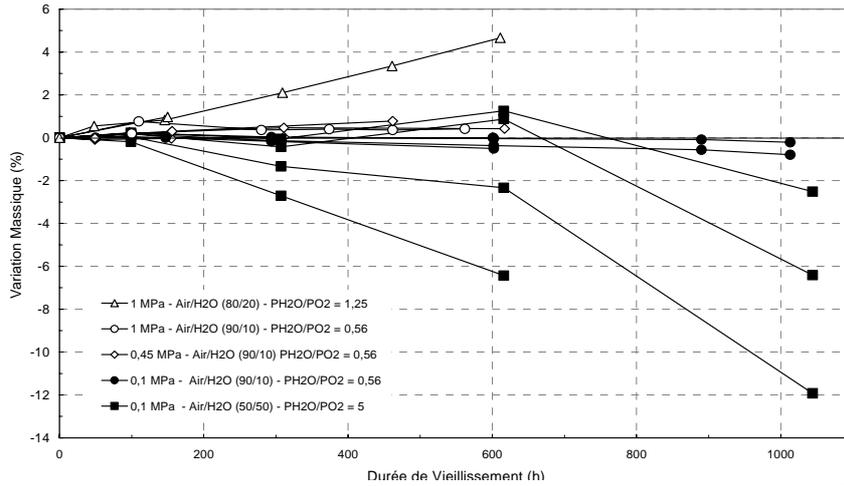


Figure IV.1-10 : Variations massiques des éprouvettes de type barre en SEPCARBINOX[®] A500 vieillies à 600°C dans des environnements variés.

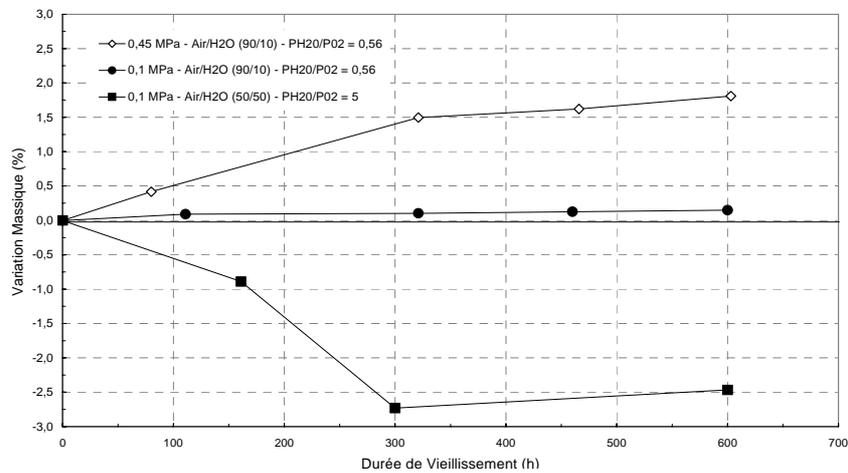


Figure IV.1-11 : Variations massiques des éprouvettes de type haltère en SEPCARBINOX[®] A500 vieillies à 600°C dans des environnements variés.

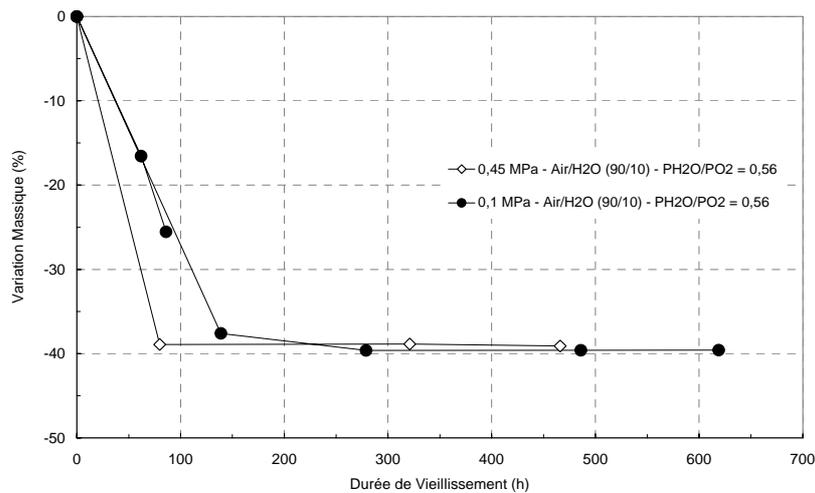


Figure IV.1-12 : Variations massiques des éprouvettes de type barre en C_f/SiC_m vieillies à 600°C dans des environnements variés.

IV.1.3. Observations morphologiques

(i) Vieillissements à pression atmosphérique

Les fractographies réalisées sur les éprouvettes de type haltère et barreau vieilles respectivement pendant 600 et 1000 h dans un mélange Air/H₂O_(g) (50/50) montrent un faciès de rupture mixte avec co-existence de zones déchaussées et de zones de rupture fragile (Figures IV.1-13 et IV.1-14). Trois états de dégradation peuvent être mis en évidence. Les zones du composite les moins dégradées présentent des longueurs d'extraction de fibres, peu ou pas oxydées, très importantes (> 1 mm) (Figure IV.1-13). Dans les zones de rupture fragile, les fibres, rompues dans le plan matriciel, présentent une réduction de section significative (30 à 50%) et sont gainées d'oxyde (Figure IV.1-13). Ces fibres possèdent une forte rugosité de surface, caractéristique d'une oxydation non homogène, fonction de la texture des fibres et du front de diffusion de O₂. L'oxydation des couches borées de la matrice intra-fil conduit à la formation d'une phase oxyde qui s'écoule autour des fibres, limitant ainsi la poursuite de leur oxydation. Enfin, un état de dégradation très avancé des fibres et de la matrice est visible sur la Figure IV.1-14 où seules apparaissent, les séquences matricielles de SiC qui sont peu réactives à 600°C en l'absence de B₂O₃. Il semble que les couches borées matricielles et les fibres aient été fortement consommées. Ceci suggère une vitesse de volatilisation du B₂O₃ qui soit très importante dans les environnements très humides ($P_{H_2O}/P_{O_2} \gg 1$).

Les observations des coupes polies au microscope optique montrent une récession importante des couches borées du seal-coat au niveau des fissures pré-existantes (Figure IV.1-15). Elles confirment également les dégradations observées sur les fractographies. Ainsi, l'oxydation s'initie dans le seal-coat et se poursuit en suivant les fissures pré-existantes dans la matrice intra-fil et inter-fil (en périphérie des porosités internes). Le front d'oxydation se développe en suivant des chemins préférentiels, de la surface vers le cœur, conduisant à une forte hétérogénéité des niveaux de dégradation à l'intérieur du matériau. Les fils des premières strates voient leurs fibres fortement consommées alors que certaines parties du composite, plutôt situées vers le cœur, sont demeurées intactes.

Le mélange Air/H₂O_(g) (90/10) n'a pas provoqué de dégradation significative des composites de géométrie barreau et haltère, même après de longues périodes d'essai (600/1000 h) (Figure IV.1-16). Les faciès de rupture sont caractéristiques d'une rupture non-fragile et la grande majorité du composite est intacte. La corrosion, caractérisée par une oxydation/récession plus ou moins marquée des couches borées, reste localisée au niveau des fissures pré-existantes du revêtement. Les différentes épaisseur consommées des couches borées reflètent la diminution du gradient de P_{O2} le long de la fissure. La consommation des couches borées augmente avec la durée de vieillissement, signifiant que le borosilicate produit n'est pas parfaitement passivant dans les ambiances humides à haute température.

(ii) Vieillissements à haute pression

Les faciès de rupture des barreaux vieillis à 1 et 0,45 MPa - Air/H₂O (90/10) pendant 600 h sont caractéristiques d'une rupture non-fragile (Figure IV.1-17). L'observation des coupes polies indique que les dégradations concernent les couches borées appartenant (i) au revêtement, (ii) à la matrice inter-fil, au niveau des fissures pré-existantes débouchant sur les porosités internes et (iii) à la matrice intra-fil. Cependant, le composite est globalement sain et les fibres de carbone dans les zones oxydées apparaissent pas ou peu consommées (Figure IV.1-17). L'éprouvette de type haltère vieillie à

0,45 MPa - Air/H₂O (90/10) pendant 600 h présente des zones de matrice oxydées plus étendues (Figure IV.1-18) que le barreau vieilli dans les mêmes conditions. Ceci est en accord avec le fort gain de masse obtenu (1,8%), quatre fois plus important que pour le barreau vieilli à 0,45 MPa - Air/H₂O (90/10) pendant 600 h (§ IV.1.2.). Bien que la découpe des éprouvettes favorise son éjection, la présence d'oxyde au contact des fibres peu oxydées est également mise en évidence (Figure IV.1-18). Ainsi l'oxydation des fibres s'est propagée de façon limitée, indiquant que la cicatrisation matricielle a été efficace dans les fissures pré-existantes.

L'observation des coupes polies du barreau vieilli à 1 MPa - Air/H₂O (80/20) fait apparaître des zones oxydées qui sont localisées dans les mêmes endroits que dans les environnements précédents (Figure IV.1-19). En outre, elles sont généralement très étendues et une importante oxydation des couches matricielles borées du revêtement et de la matrice des fils sous-jacents est mise en évidence (Figure IV.1-19). Les fibres de carbone dans les fils situés à cœur du matériau sont intactes et ces observations sont en accord avec le gain de masse très élevé de ce matériau (§ IV.1.2). Le faciès de rupture, similaire à celui d'un composite non vieilli, témoigne d'une rupture non fragile. Dans les fils situés sous le revêtement, les fractographies mettent en évidence une importante quantité d'oxyde qui entoure les fibres partiellement oxydées (Figure IV.1-19). Ces fils présentent une faible longueur d'extraction (< 20 µm), caractéristique d'une liaison interfaciale fibre/oxyde relativement forte.

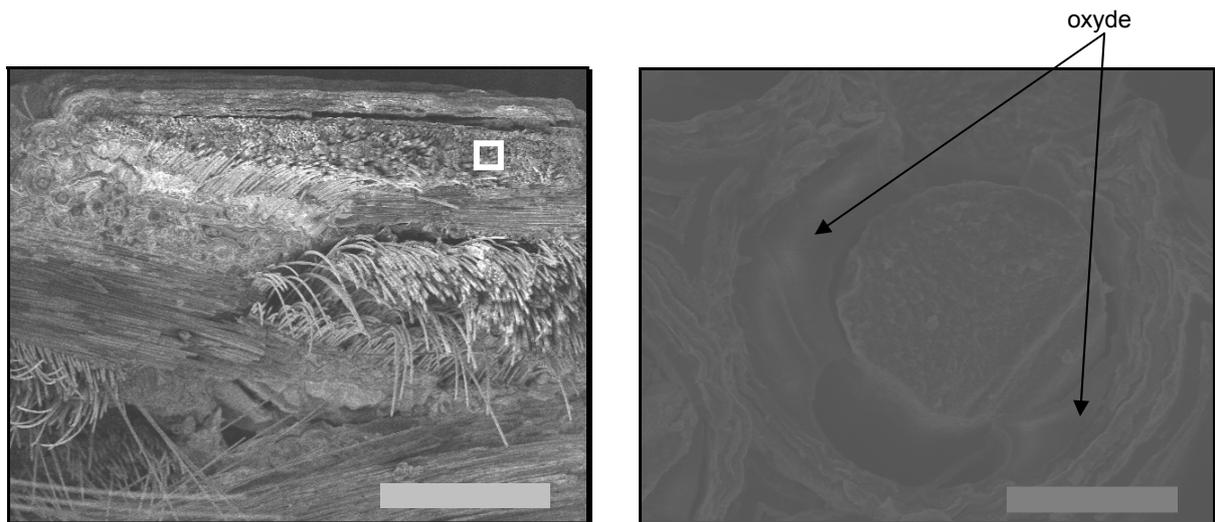


Figure IV.1-13 : Fractographies MEB d'une éprouvette de type haltère en SEPCARBINOX[®]A500, vieillie à 600°C - 0,1 MPa - Air/H₂O (50/50) pendant 600 h puis sollicitée à T_a en traction cyclée, montrant l'oxydation des fibres carbone et des séquences borées matricielles des fils sous le seal-coat.

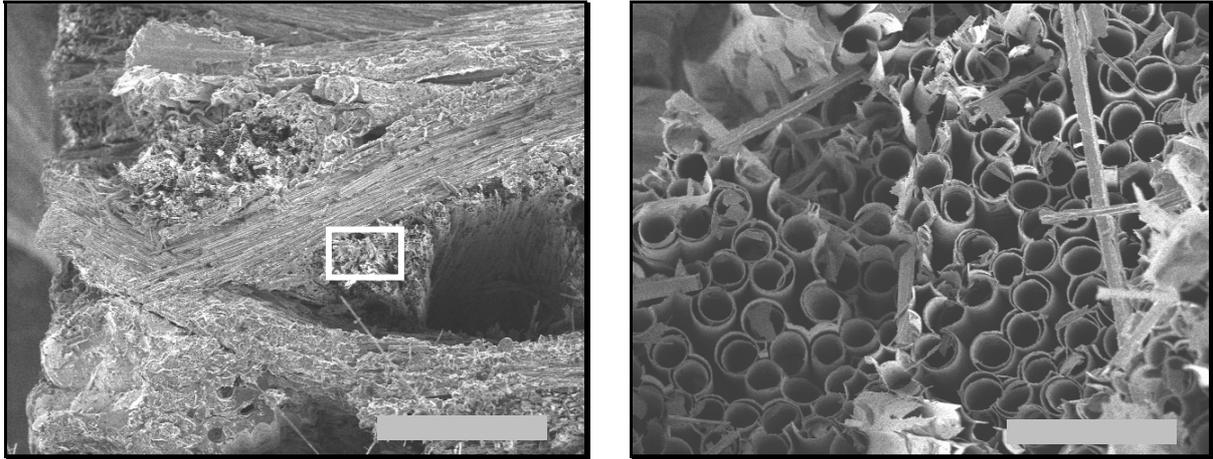


Figure IV.1-14 : Fractographies MEB d'un barreau en SEPCARBINOX[®] A500, vieilli à 600°C - 0,1 MPa - Air/H₂O (50/50) pendant 1000 h puis sollicité à T_a en traction monotone, montrant la disparition des fibres carbone et des séquences matricielles borées.

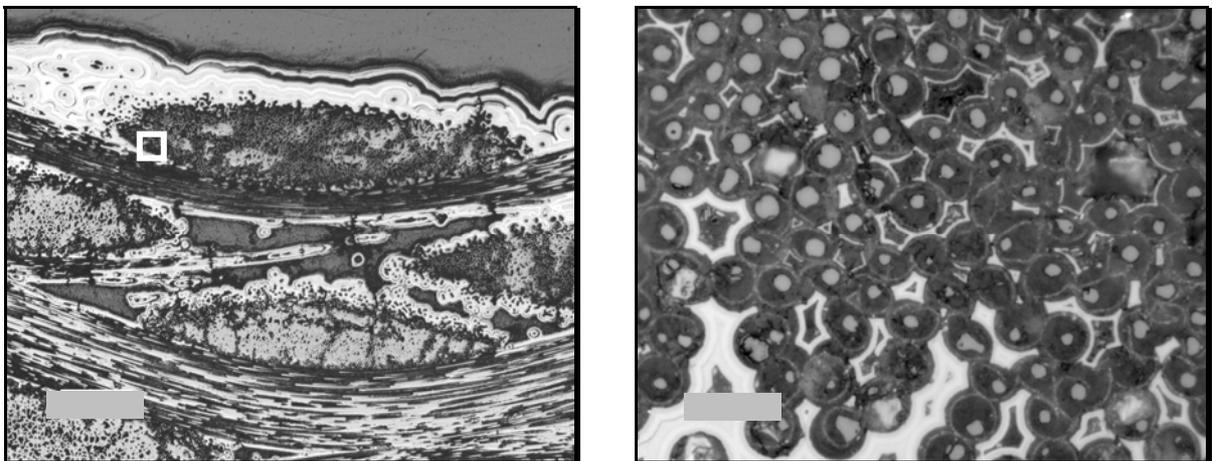


Figure IV.1-15 : Micrographies optiques d'une éprouvette de type haltère en SEPCARBINOX[®] A500, vieillie à 600°C - 0,1 MPa - Air/H₂O (50/50) pendant 600 h puis sollicitée à T_a en traction cyclée, montrant le gradient de propagation de la corrosion et l'oxydation des fibres carbone.

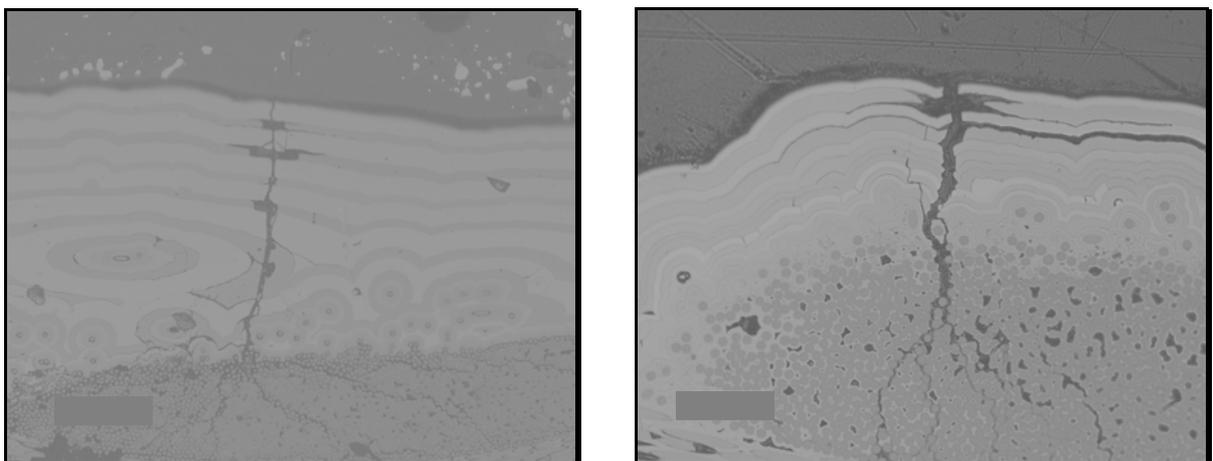


Figure IV.1-16 : Micrographies optiques d'une éprouvette de type barreau (gauche) et haltère (droite) en SEPCARBINOX[®] A500 vieillie à 600°C - 0,1 MPa - Air/H₂O_(g) (90/10) pendant 600 h puis sollicitée en traction monotone à T_a montrant la progression de l'oxydation ralentie au niveau d'une fissure du revêtement.

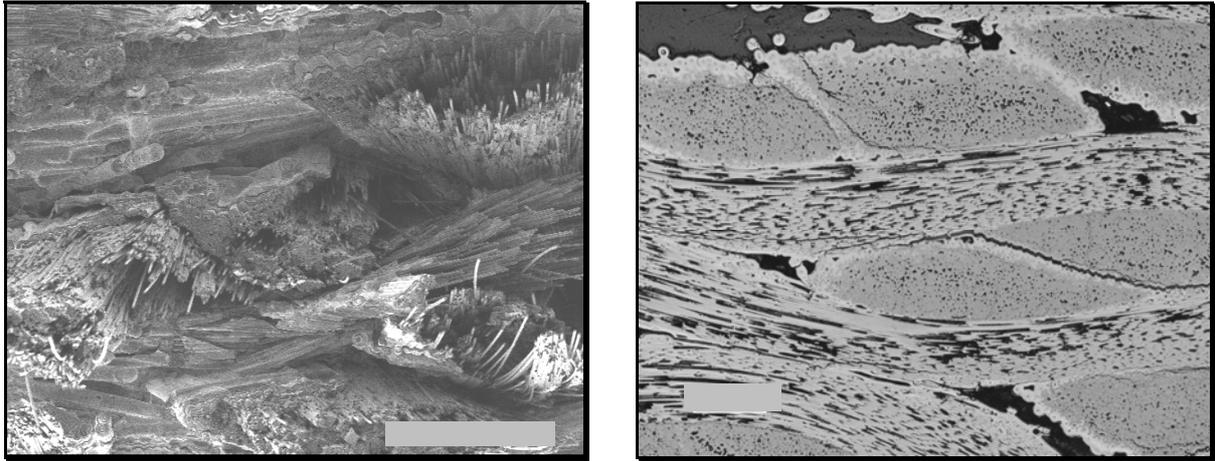


Figure IV.1-17 : Eprouvette de type barreau en SEPCARBINOX[®] A500 vieillie à 600°C - 1 MPa - Air/H₂O_(g) (90/10) pendant 600 h puis sollicitée en traction monotone à T_a. Fractographie MEB montrant le faciès de rupture non-fragile et micrographie optique présentant le cœur quasi-intact du matériau.

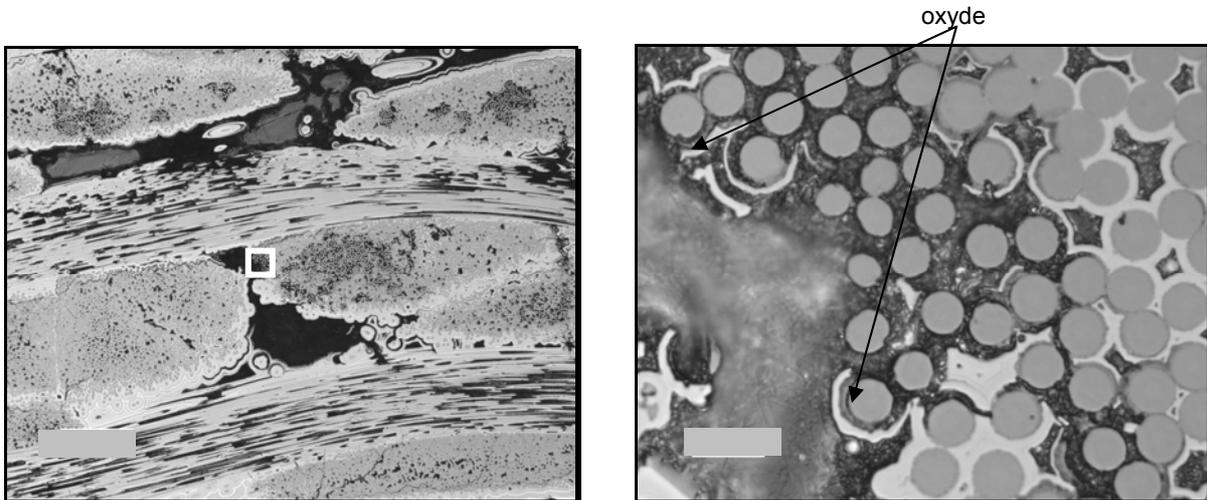


Figure IV.1-18 : Micrographies optiques d'une éprouvette de type haltère en SEPCARBINOX[®] A500 vieillie à 600°C - 0,45 MPa - Air/H₂O_(g) (90/10) pendant 600 h puis sollicitée en traction cyclée à T_a, montrant l'oxydation de la matrice à cœur (gauche) et la présence d'oxyde en contact avec les fibres peu oxydées (droite).

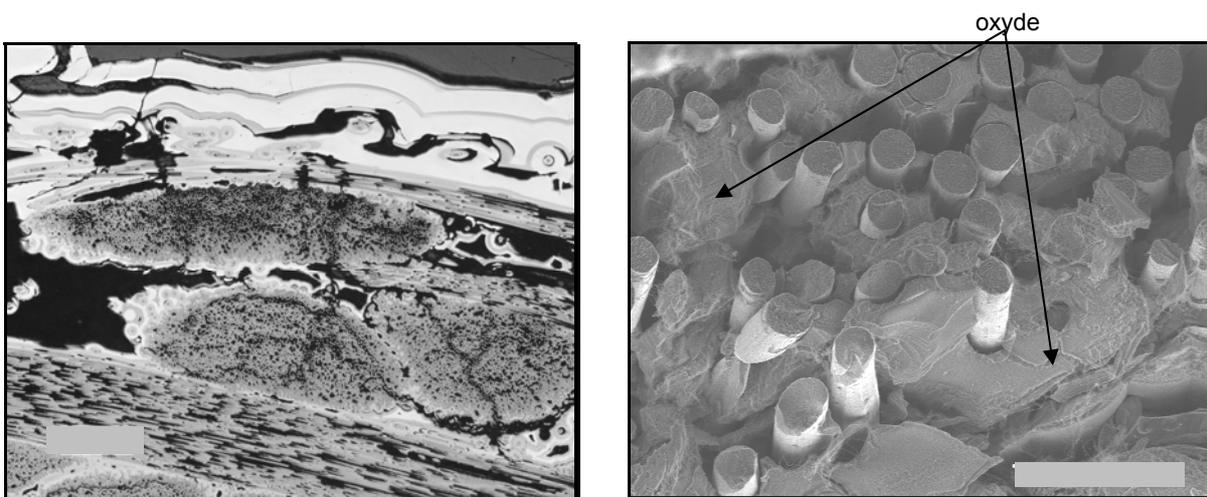


Figure IV.1-19 : Eprouvette de type barreau en SEPCARBINOX[®] A500 vieillie à 600°C - 1 MPa - Air/H₂O_(g) (80/20) pendant 600 h puis sollicitée en traction monotone à T_a. Micrographie optique (gauche) montrant la propagation de l'oxydation et fractographie MEB (droite) présentant des fibres situées sous le seal-coat et entourées d'oxyde.

IV.1.4. Analyses physico-chimiques

(i) Spectroscopie d'électrons Auger (AES)

La composition de la phase oxydée a été déterminée sur les faciès de rupture par AES. En effet, l'analyse sur coupes polies, généralement privilégiée, n'a pas été possible en raison de l'arrachage d'une grande partie de la phase oxydée lors de la découpe des échantillons. L'éprouvette de type haltère vieillie à 0,1 MPa (50/50) pendant 600 h et les deux barreaux vieillis pendant 600 h à 1 MPa - Air/H₂O (90/10) et (80/20), ont été analysés.

Le rapport atomique B/Si de la phase oxyde, en contact avec les fibres du composite vieilli à 0,1 MPa - Air/H₂O (50/50), a été déterminé à partir de profils en ligne et en profondeur réalisés en différents endroits du faciès de rupture (Figure IV.1-20). Il est de l'ordre de 0,2 - 0,4 et correspond à un borosilicate riche en silice de composition molaire moyenne SiO₂/B₂O₃ (90-80/10-20). La présence de carbone libre, avec une teneur atomique de 5-10% est également décelée dans la phase oxyde à partir des profils en profondeur (après décapage de la pollution de surface). Une contamination due à la proximité des fibres peut expliquer la présence de carbone au sein de l'oxyde mais la littérature montre qu'il a déjà été détecté à l'interface substrat/oxyde suite à l'oxydation du B₄C [Martin, 2003].

Un borosilicate riche en silice est également obtenu après des vieillissements de 600 h à 1 MPa - Air/H₂O (90/10) et (80/20). Le rapport atomique B/Si a été déterminé au niveau des couches borées du seal-coat et à proximité des fibres sous-jacentes (Figures IV.1-21 et IV.1-22). Il est compris entre 0,1 et 0,3 et correspond à un borosilicate riche en silice de composition molaire moyenne SiO₂/B₂O₃ (95-85/5-15). Il n'y a pas de différence significative entre la composition de l'oxyde présent au niveau du seal-coat et sous la première strate sous-jacente. Aucune évolution significative de la composition de l'oxyde n'est observée pour les environnements Air/H₂O (90/10) et (80/20). La présence de carbone libre au sein de la phase oxydée est également à noter. Une teneur atomique importante en O₂ a été mise en évidence au niveau des interfaces des séquences non oxydées de la matrice inter-fil, en périphérie des porosités internes du barreau vieilli à 1 MPa - Air/H₂O (80/20). Ceci indiquerait que l'oxydation s'initie et se propage le long des interfaces des séquences matricielles avant de progresser vers le cœur des couches.

(ii) Spectroscopie de Photons X (XPS)

Les analyses en XPS réalisées à la surface des barreaux vieillis pendant 600 h, à 0,1 MPa - Air/H₂O_(g) (90/10) et (50/50), mettent en évidence la présence d'un borosilicate riche en SiO₂ de composition molaire moyenne SiO₂/B₂O₃ (95-85/5-15). La présence de B₂O₃ indique qu'il y a eu écoulement vers la surface, via les fissures pré-existantes, de la phase oxyde formée par oxydation des couches borées du revêtement de surface.

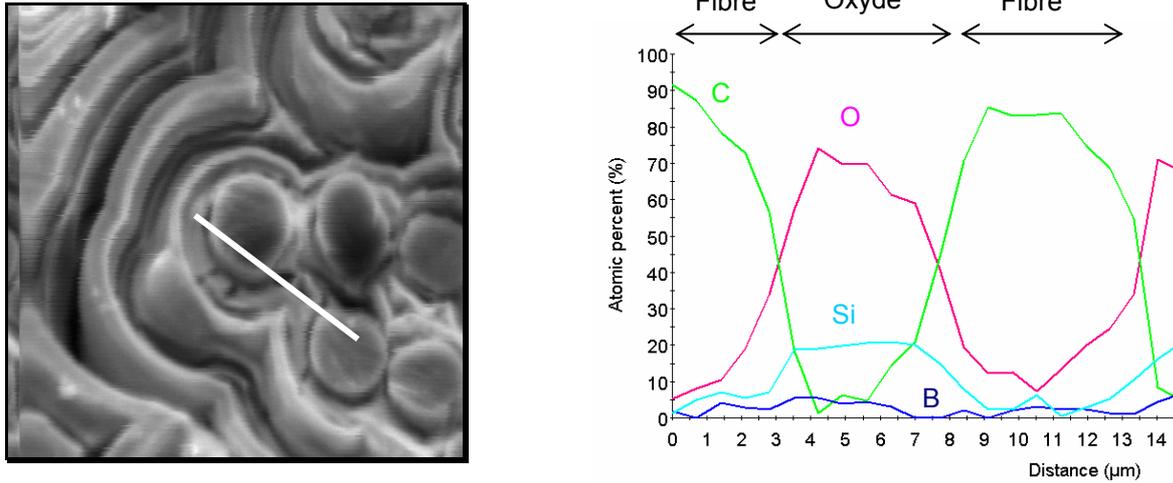


Figure IV.1-20 : Profil en ligne réalisé en AES au cœur d'une éprouvette de type haltère en SEPCARBINOX[®]A500, vieillie à 600°C - 0,1 MPa - Air/H₂O (50/50) pendant 600 h, donnant la composition de la phase oxyde entourant les fibres carbone.

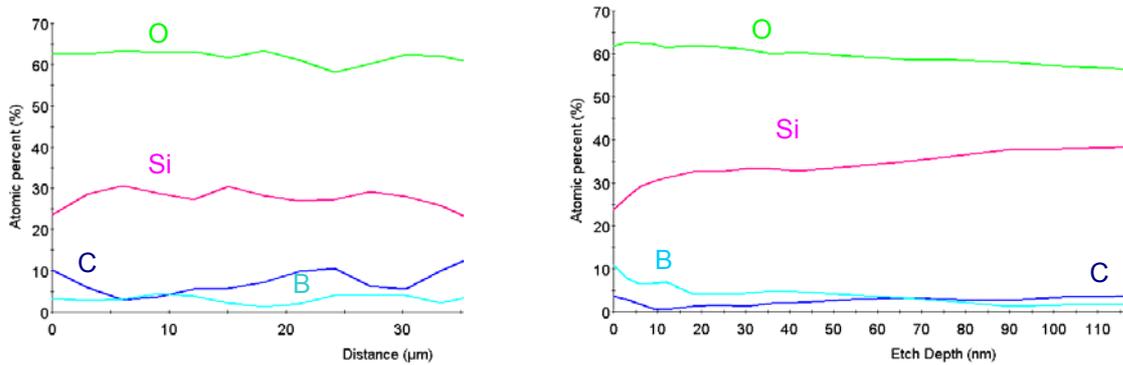


Figure IV.1-21 : Eprouvette de type barreau en SEPCARBINOX[®]A500 vieillie à 600°C - 1 MPa - Air/H₂O (80/20) pendant 600 h . Profil en ligne réalisé en AES donnant la composition de la phase oxyde autour des fibres (gauche) et profil en profondeur au niveau d'une couche borée oxydée du seal-coat (droite).

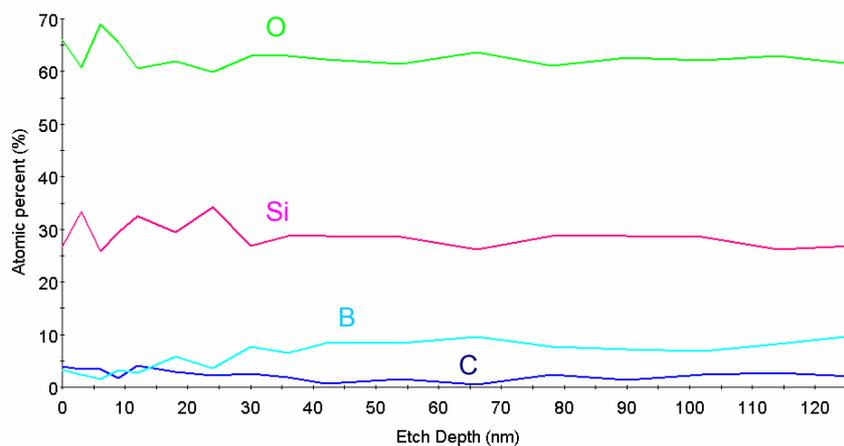


Figure IV.1-22 : Profil en profondeur réalisé en AES au niveau d'une couches borée oxydée du seal-coat d'une éprouvette de type haltère en SEPCARBINOX[®]A500 vieillie à 600°C - 1 MPa - Air/H₂O (90/10) pendant 600 h, parallèlement au sens longitudinal des fibres.

(iii) Microspectrométrie Raman (MSR)

Des gouttes d'oxyde prélevées en surface des éprouvettes vieilles, au niveau des fissures pré-existantes, ont été analysées en MSR (Figure IV.1-22). Le pic à 809 cm^{-1} , caractéristique du mode de vibration des anneaux boroxols " B_3O_3 ", permet d'identifier le B_2O_3 (§ I.1.2.). Le pic à 880 cm^{-1} , caractéristique de la phase H_3BO_3 , est dû à l'hydratation à T_a de B_2O_3 ($\text{B}_2\text{O}_3 - 3\text{H}_2\text{O}$). La présence de SiO_2 , en quantité significative d'après les analyses AES et XPS, ne peut être détectée en MSR car elle est sans doute sous sa forme amorphe. En effet, la température de vieillissement de 600°C est trop basse pour provoquer la cristallisation de la silice.

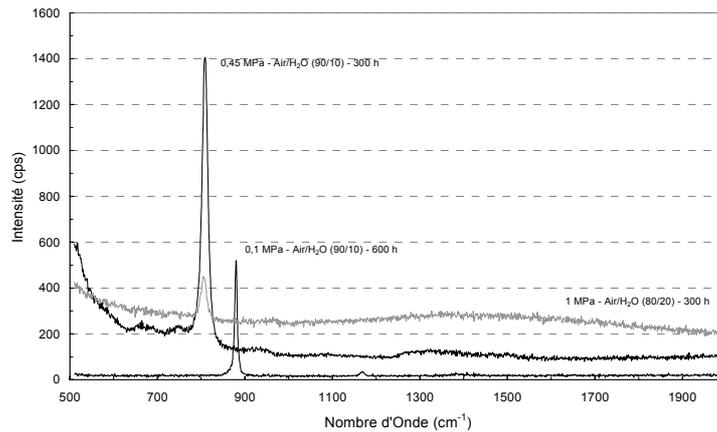


Figure IV.1-23 : Spectrogrammes Raman de gouttes d'oxyde, au niveau des fissures pré-existantes, situées en surface de composites SEPCARBINOX[®] A500 vieillis à 600°C dans des environnements variés.

IV.2. Durée de vie du SEPCARBINOX[®] A500 à 1200°C

IV.2.1. Propriétés mécaniques post-vieillessement

Les matériaux testés à 1200°C conservent à T_a un comportement endommageable non-linéaire (Figures IV.2-1 et IV.2-2). Cependant, une diminution de la rigidité du matériau, associée à une dégradation significative de la contrainte et de la déformation à rupture (σ_r et ε_r) sont observées après de nombreux vieillissements.

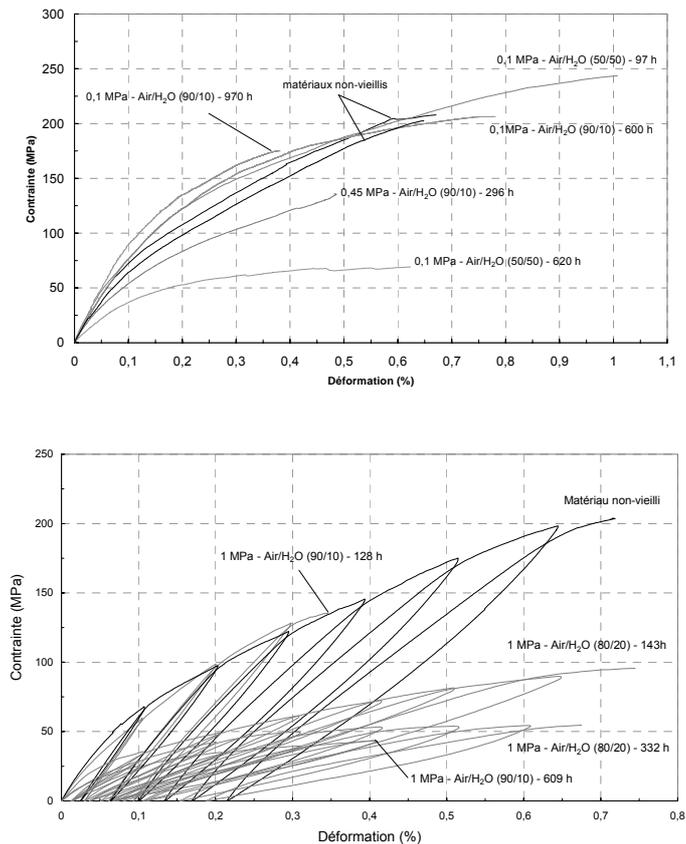


Figure IV.2-1 : Courbes de traction monotone et avec cycles de charge - décharge à T_a de barreaux en SEPCARBINOX[®] A500 vieillis à 1200°C dans des environnements variés.

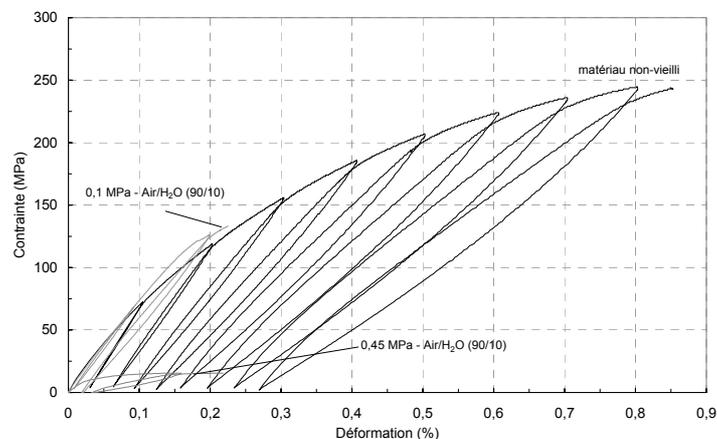


Figure IV.2-2 : Courbes de traction avec cycles de charge - décharge à T_a des éprouvettes de type haltère en SEPCARBINOX[®] A500 vieilles pendant 600 h à 1200°C dans des environnements variés.

Les propriétés mécaniques à rupture sont présentées en Annexe 6 et aux Figures IV.2-3 et IV.2-4. Elles ont été obtenues à partir d'essais mécaniques avec une rupture de l'éprouvette dans sa zone utile (Figure IV.2-5). Excepté le barreau vieilli à pendant 600 h à 0,1 MPa - Air/H₂O (90/10), toutes les autres éprouvettes présentent une chute systématique de σ_r après de longues périodes de vieillissement (≤ 600 h). La diminution est d'autant plus marquée que la pression totale et/ou le rapport P_{H_2O}/P_{O_2} sont élevés. Ainsi, l'abattement est de 15% sur barreaux après 1000 h d'essai à 0,1 MPa - Air/H₂O (90/10) mais il atteint 75 et 80% après respectivement 300 et 600 h à 1 MPa - Air/H₂O (80/20) et (90/10). Bien que vieillis dans les mêmes conditions, les éprouvettes de type haltère présentent généralement une réduction de σ_r plus importante que les barreaux. A titre d'exemple, elle est de 40% après 600 h à 0,1 MPa - Air/H₂O (90/10) pour la géométrie haltère alors que, respectivement, le barreau ne présente aucun abattement. Enfin, les essais mécaniques résiduels n'ont pu être réalisés sur les barreaux vieillis pendant 1000 h à 0,1 MPa - Air/H₂O (50/50) en raison d'un état de dégradation trop avancé (Figure IV.2-17).

Les évolutions des ε_r suivent globalement celles des σ_r mais avec des diminutions plus faibles comprises entre 10 et 45% (Figure IV.2-4). Toutefois, il n'y a aucune réduction de ε_r après des vieillissements à 1 MPa - Air/H₂O (80/20) pendant 150 et 300 h alors que σ_r diminue respectivement de 55 et 75%. Ceci est certainement relié à un problème de mesure de la déformation longitudinale dans le cas des éprouvettes très dégradées. En effet, une dégradation significative du cœur du matériau, induite par une consommation localisée du renfort, peut provoquer une forte hétérogénéité de déformation longitudinale dans la section du composite. De plus, les perforations de certains barreaux ont empêché la mesure de déformation longitudinale par deux extensomètres (un seul utilisé). En conséquence, ε_r est à interpréter avec précaution et σ_r doit être considérée comme le critère le plus pertinent pour rendre compte de l'influence de l'environnement.

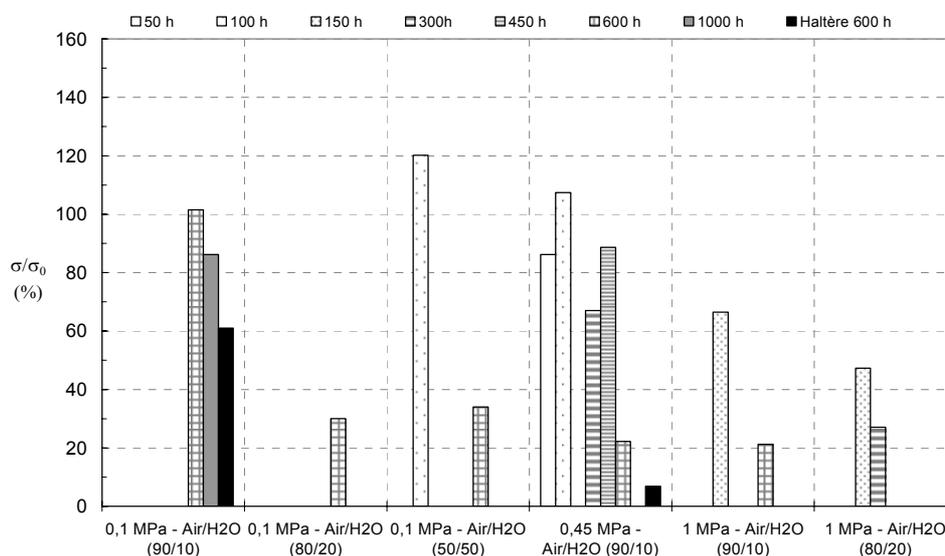


Figure IV.2-3 : Evolution de la contrainte à rupture à T_a d'éprouvettes de type barreau et haltère en SEPCARBINOX[®]A500 après vieillissements à 1200°C dans des environnements variés.

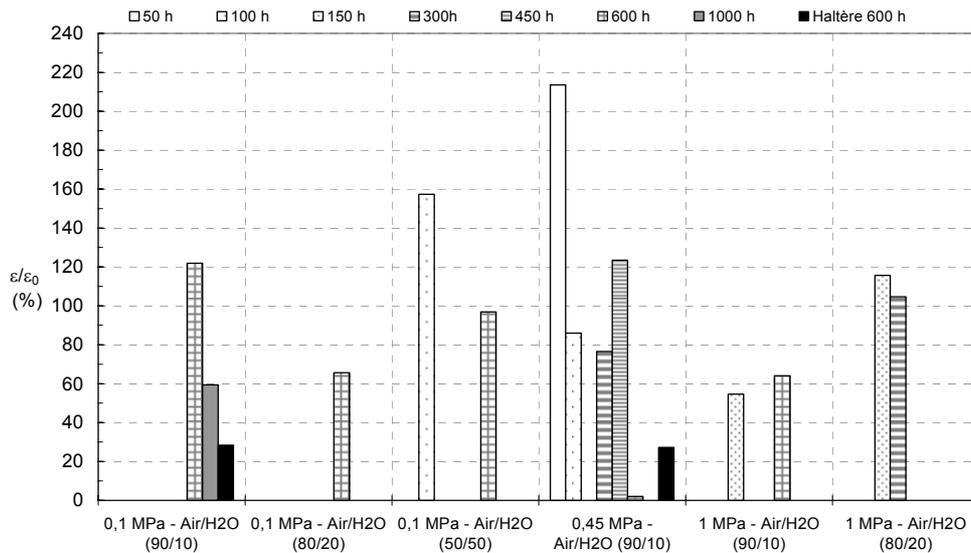


Figure IV.2-4 : Evolution de la déformation longitudinale à rupture à T_a d'éprouvettes de type barreau et haltère en SEPCARBINOX[®] A500 après vieillissements à 1200°C dans des environnements variés.

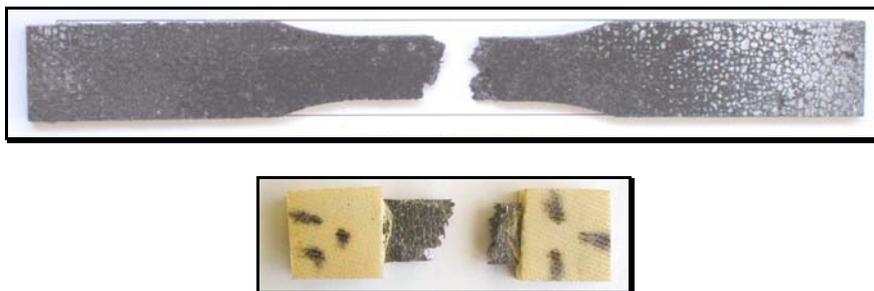


Figure IV.2-5 : Photographies post-essai mécanique montrant les ruptures en zone utile d'éprouvettes en SEPCARBINOX[®] A500 vieilles à 1200°C, de type haltère (0,45 MPa - Air/H₂O (90/10) - 600 h) et barreau (0,1 MPa - Air/H₂O (50/50) - 600 h).

Les évolutions du module sécant sont déterminées à partir des courbes effort-déformation des éprouvettes de type haltère sollicitées à T_a , en traction avec des cycles de charge - décharge (§ II.3.1., Figure IV.2-6). Au cours de ces essais, la diminution du module sécant, à chaque boucle d'hystérésis, traduit la progression de l'endommagement dans le matériau jusqu'à sa rupture. Comme pour les résultats à 600°C, le module d'élasticité du composite à rupture E_{\min} est obtenu par extrapolation linéaire des modules sécants (lignes en pointillés sur Figure IV.2-6). Il peut être alors comparé avec le module des fils orientés dans le sens de chargement, E_{Theo} , en considérant qu'à la rupture, ces derniers sont seuls à supporter la charge (Rel. IV.1-1). Bien que la mesure de la déformation soit parfois faussée par la dégradation hétérogène du cœur de certaines éprouvettes, les évolutions des modules sécants restent cohérents et traduisent relativement bien l'état d'endommagement du matériau (confirmation par les observations morphologiques, § IV..3.).

Dans le cas des éprouvettes de type barreau, les environnements avec $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{O}_2} = 1,25$, à pression atmosphérique ou à haute pression, conduisent à de très faibles modules et à un endommagement catastrophique du matériau. En effet, les modules initiaux sont même proches de E_{Theo} alors que ce dernier correspond à la limite d'endommagement des barreaux non vieillis. Ceci traduirait un état de dégradation très avancée du renfort des composites vieillis. Dans les environnements moins riches en vapeur d'eau ($P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{O}_2} = 0,56$), seul le vieillissement de plus longue

durée (600 h) à 1 MPa provoque une importante diminution de module et une accélération catastrophique de l'endommagement. En effet, l'exposition pendant une plus courte durée (128 h) a un effet plus limité sur la progression de l'endommagement. Enfin, les vieillissements à une pression totale plus modeste (0,45 MPa) conduisent à des ruptures non ou moins prématurées même après 460 h.

La dégradation des composites est également mise en évidence à partir des déformations résiduelles ε_{res} et de l'ouverture des boucles d'hystérésis (largeur à mi-hauteur) (Figure IV.2-7). Ainsi, les environnements qui provoquent les faibles valeurs et les chutes catastrophiques de module conduisent à une accélération des ε_{res} et de l'ouverture des cycles, dès les faibles niveaux de contrainte. A titre d'exemple, pour une contrainte de 50 MPa, ε_{res} et l'ouverture des cycles de l'éprouvette testée à 1 MPa - Air/H₂O (80/20) sont respectivement 8 et 50 fois plus élevées que pour un matériau non vieilli. Ceci est caractéristique d'un affaiblissement de la liaison fibre/matrice, favorisant le glissement des fibres dans la gaine de matrice. La diminution de la contrainte interfaciale τ entraîne, proportionnellement, une augmentation des surfaces frottantes déliées pour conserver le même travail de dissipation d'énergie par frottement. Ainsi, l'énergie dissipée et l'augmentation des longueurs déliées sont directement quantifiables par la mesure de l'aire des boucles d'hystérésis [Corne, 1992 et Lamon, 1995]. Cette aire est également proportionnelle à l'ouverture des cycles.

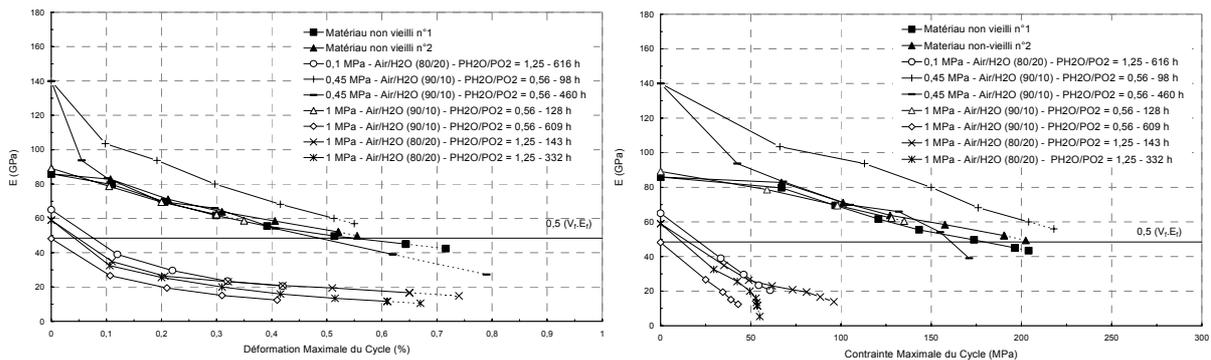


Figure IV.2-6 : Evolution de l'endommagement des éprouvettes de type barre en SEPCARBINOX[®] A500 vieillies à 1200°C dans des environnements variés.

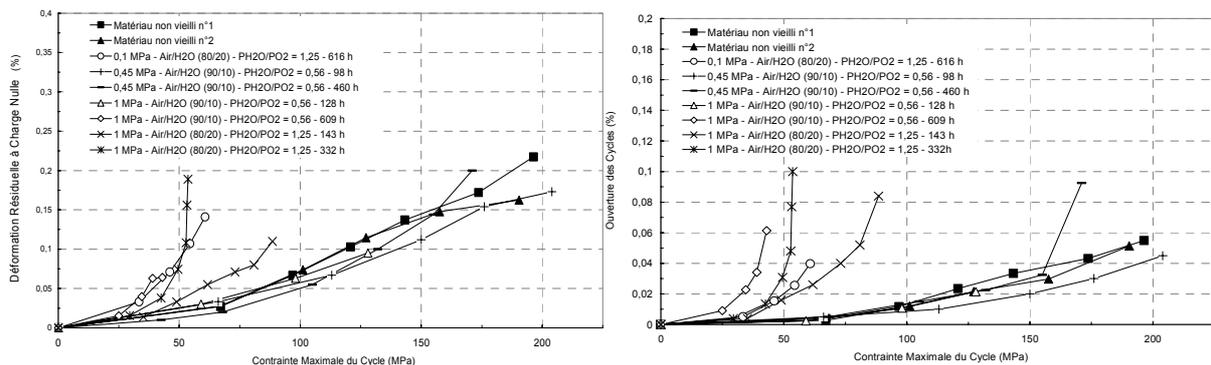


Figure IV.2-7 : Evolution des déformations résiduelles et des ouvertures des cycles de charge - décharge des éprouvettes de type barre en SEPCARBINOX[®] A500 vieillies à 1200°C dans des environnements variés.

Les modules sécants des éprouvettes de type haltère vieillies sont nettement plus faibles que ceux du matériau de référence, ce qui témoigne d'une progression de l'endommagement plus rapide et d'une consommation importante du renfort (Figure IV.2-8). Ce phénomène est accentué par la pression totale et conduit à une très forte dégradation du matériau dans le cas du vieillissement de

600 h à 0,45 MPa - Air/H₂O_(g) (90/10). La mesure des ε_{res} et de l'ouverture des cycles d'hystérésis confirment que l'augmentation de la pression totale favorise la dégradation de l'interphase et de la surface des fibres, affaiblissant ainsi la liaison fibre/matrice (Figure IV.2-9). A titre d'exemple, une ouverture de cycle de 0,03% est atteinte pour un niveau de contrainte maximale de cycle d'environ 200 MPa dans le cas du matériau non vieilli mais il chute respectivement vers 100 et 15 MPa après 600 h d'essai à 0,1 et 0,45 MPa - Air/H₂O_(g) (90/10). Les résultats sur éprouvettes de type haltère confirment donc les tendances mises en évidence sur barreaux. Ils montrent que les vieillissements à 1200°C sont susceptibles d'entraîner des dégradations importantes du composite, notamment de l'interphase et du renfort, qui favorisent son endommagement et conduisent généralement à une rupture prématurée.

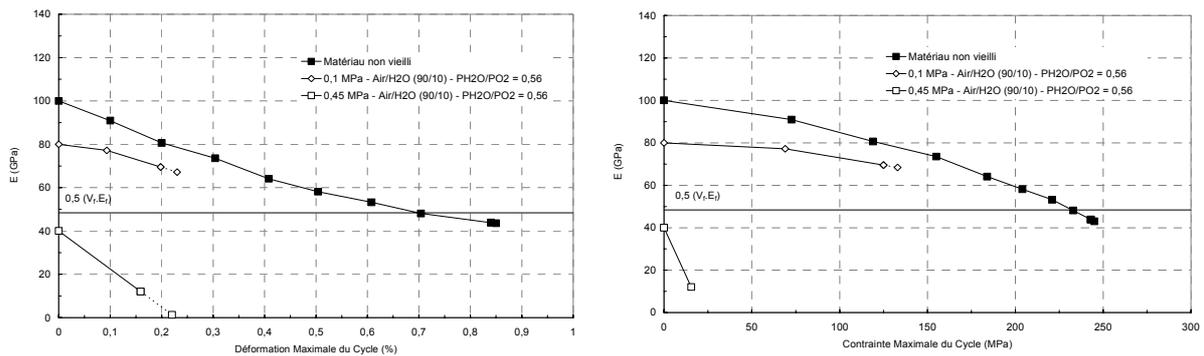


Figure IV.2-8 : Evolution de l'endommagement des éprouvettes de type haltère en SEPCARBINOX[®] A500 vieilles à 1200°C dans des environnements variés.

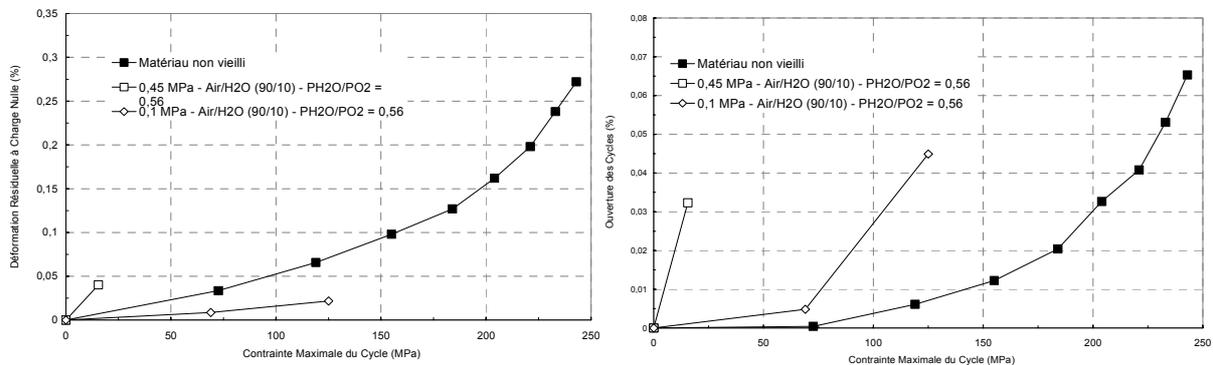


Figure IV.2-9 : Evolution des déformations résiduelles et des ouvertures des cycles de charge - décharge des éprouvettes de type haltère en SEPCARBINOX[®] A500 vieilles à 1200°C dans des environnements variés.

IV.2.2. Variations de masse

Les variations de masse des matériaux de géométrie haltère et barreau sont présentées aux Figures IV.2-10 et IV.2-11. De manière similaire aux résultats à 600°C, les gains de masse sont associés à la production d'une phase oxyde due à une vitesse d'oxydation passive matricielle supérieure à la vitesse de volatilisation des oxydes formés. Au contraire, les pertes de masses correspondent à (i) une récession matricielle due à des vitesses équivalentes d'oxydation matricielle et de volatilisation des oxydes ainsi que (ii) une consommation du renfort carbone (oxydation active).

(i) Vieillissements à pression atmosphérique

L'augmentation de la teneur en vapeur d'eau favorise la perte de masse associée à la récession matricielle et l'oxydation active du renfort (Figure IV.2-10). Ceci est dû à la volatilisation de

l'oxyde et à l'augmentation de sa perméabilité vis-à-vis de O₂ [Opila, 1999]. Ainsi, la variation massique des barreaux est positive (0,5 - 0,75%) dans l'environnement Air/H₂O_(g) (90/10) même après 1000 h d'essai. Cependant, pour une teneur en H₂O_(g) de 20%, la variation massique amorce une diminution vers 300 h et atteint -0,2% après 600 h. Il semble que l'oxydation de la matrice (gain de masse), prépondérant dans les premiers temps du vieillissement, fini par être de plus en plus concurrencé par la volatilisation des oxydes associée à l'oxydation active du renfort. Ainsi, pour une teneur en H₂O_(g) de 50%, correspondant à un rapport $P_{H_2O}/P_{O_2} = 5$, une perte de masse est obtenue dès le début du vieillissement. Cette absence de gain de masse initial semble être due à de très importantes vitesses d'oxydation du renfort et de récession de la matrice. La vitesse de variation massique est alors très importante et la perte de masse atteint une valeur comprise entre 2 et 15% après 600 h d'essai. Comme observé pour les résultats à 600°C (§ IV.1.2.), la dispersion du matériau brut de fabrication explique celle des variations de masse.

La variation de masse de l'éprouvette de type haltère (Figure IV.2-11) vieillie dans l'ambiance Air/H₂O_(g) (90/10) débute, comme pour le barreau testé dans les mêmes conditions (Figure IV.2-10), par un gain de masse allant jusqu'à 0,75%. Toutefois, une chute est amorcée après 500 h d'essai et la variation de masse finale est de -0,65% (600 h). L'éprouvette de géométrie haltère, caractérisée par une épaisseur de revêtement externe deux fois plus faible que le barreau, semble donc être plus pénalisée que ce dernier dans les environnements humides à haute température. Ceci soulignerait l'influence de l'épaisseur du revêtement externe sur l'efficacité de la protection matricielle.

(ii) Vieillissements à haute pression

Pour des mélange gazeux de compositions identiques, l'augmentation de la pression totale favorise la perte de masse et donc les phénomènes de récession matricielle et d'oxydation du renfort (Figures IV.2-10 et IV.2-11). Ainsi, après 600 h d'essai sur barreaux dans une ambiance Air/H₂O_(g) (90/10), la variation massique de +0,5%, obtenue à P_a, chute jusqu'à -0,2 et -2,25% pour des pressions totales respectives de 0,45 et 1 MPa (Figure IV.2-10). La tendance est encore plus nette sur les éprouvettes de type haltère (Figure IV.2-11). En effet, la perte de masse de 0,65%, obtenue à 0,1 MPa - Air/H₂O_(g) (90/10), est multipliée par un facteur 14 et atteint 9% dans l'ambiance à 0,45 MPa - Air/H₂O_(g) (90/10). Comme précisé précédemment, il semble que la différence de comportement entre les géométries barreaux et haltère soit reliée à l'épaisseur de leur revêtement externe.

Comme à P_a, l'augmentation de la teneur en H₂O_(g), c'est à dire du rapport P_{H_2O}/P_{O_2} , favorise la dégradation de la matrice et du renfort (Figure IV.2-10). Ainsi, une teneur en H₂O_(g) de 20% conduit, après 330 h d'essai à 1 MPa, à une perte de masse de 7,5% alors qu'elle est trois fois plus faible après 600 h dans l'ambiance Air/H₂O_(g) (90/10).

(iii) Epreuves de référence en C_f/SiC_m

A 1200°C, la variation de masse des composites C_f/SiC_m (Figure IV.2-12) résulte de la compétition entre l'oxydation passive de la matrice en SiC (gain de masse) et l'oxydation active des fibres carbone (perte de masse). Dans tous les environnements testés, les C_f/SiC_m affichent des pertes de masse catastrophiques pouvant atteindre 35% après 600 h à 0,1 MPa - Air/H₂O_(g) (80/20). Compte tenu de la génération de silice par oxydation du SiC à 1200°C (gain de masse), les vitesses de perte de masse sont plus faibles qu'à 600°C (Figure IV.2-13). Toutefois, la formation de silice ne apparaît insuffisante rapide pour s'opposer efficacement à la diffusion de O₂ vers les fibres.

D'une manière générale, les plus faibles vitesses de perte de masse à 1200°C, en comparaison avec celles à 600°C (Figure IV.1-12), sont essentiellement dues au gain de masse engendré par l'oxydation de la matrice plus qu'à une protection des fibres vraiment plus efficace (Figure IV.2-13). Pour des mélanges gazeux de compositions identiques, la vitesse de perte de masse du composite à 1200°C est associée à la pression totale avec un ordre partiel, n , similaire à celui à 600°C (Figure IV.2-13). Ceci résulte du fait que la vitesse de perte de masse à 0,45 MPa et à 600°C est sous-estimée (Figure IV.1-12, § IV.1.2.).

L'accroissement de la pression totale d'un facteur 10 augmente de 80% la vitesse de perte de masse d'un C_f/SiC_m vieilli à 1200°C dans une ambiance Air/ $H_2O_{(g)}$ (80/20) (Figure IV.2-13). Ceci est attribué à une forte accélération des vitesses de consommation du renfort et de volatilisation de l'oxyde, en accord avec l'augmentation de P_{O_2} et P_{H_2O} . L'importante quantité de SiO_2 , formée à cœur, cristallise à 1200°C sous forme cristobalite (identifiée en Diffraction des Rayons X). La transition de phase cristobalite β - cristobalite α lors du refroidissement ($T \approx 275^\circ C$) [Hummel, 1984] s'accompagne d'un changement volumique et d'une fissuration qui peut conduire à la dégradation du composite. Ainsi, les vieillissements à haute pression ont dû être arrêtés prématurément en raison de l'éclatement du C_f/SiC_m (pointillés sur Figure IV.2-12). La cristallisation, le changement volumique et la fissuration lors du refroidissement ont été confirmés à partir de vieillissements à 1200°C effectués sur des échantillons de silice amorphe.

L'augmentation à P_a , d'un facteur 2,2 du rapport P_{H_2O}/P_{O_2} accroît de 60% la vitesse de perte de masse d'un composite C_f/SiC_m (Figure IV.2-13). En effet, $H_2O_{(g)}$ est un oxydant puissant des fibres de carbone à 1200°C [Verrilli, 2004] (§ I.3.1.) mais elle accroît également la volatilisation de SiO_2 et abaisse son caractère protecteur par création de liaisons Si-OH (perméabilité vis-à-vis de O_2 est augmentée) [Opila, 1999_a] (§ I.1.1.).

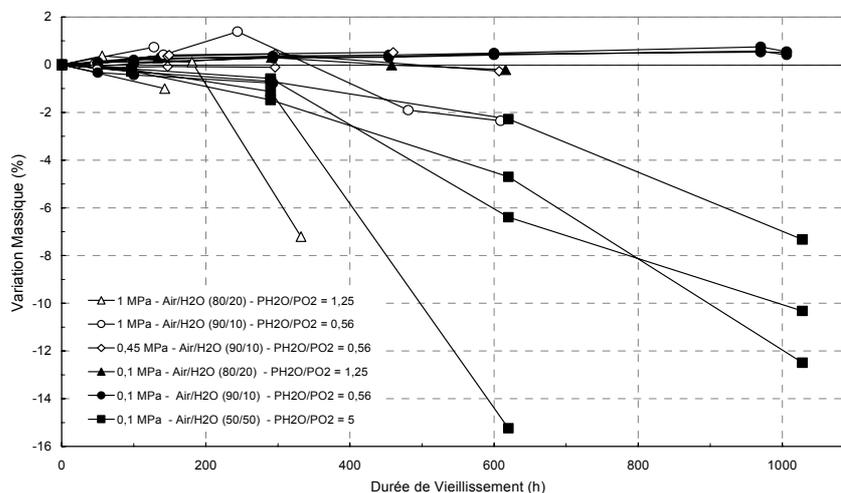


Figure IV.2-10 : Variations massiques des éprouvettes de type barreau en SEPCARBINOX[®] A500 vieilles à 1200°C dans des environnements variés.

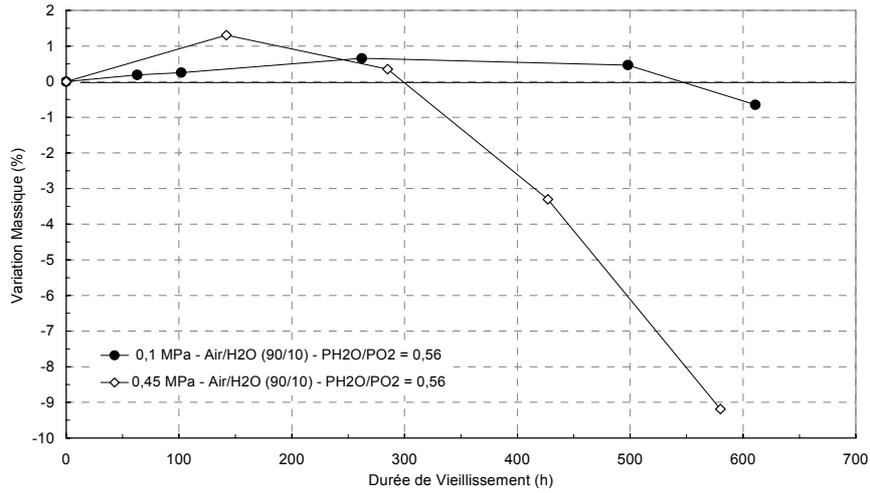


Figure IV.2-11 : Variations massiques des éprouvettes de type haltère en SEPCARBINOX[®] A500 vieillies à 1200°C dans des environnements variés.

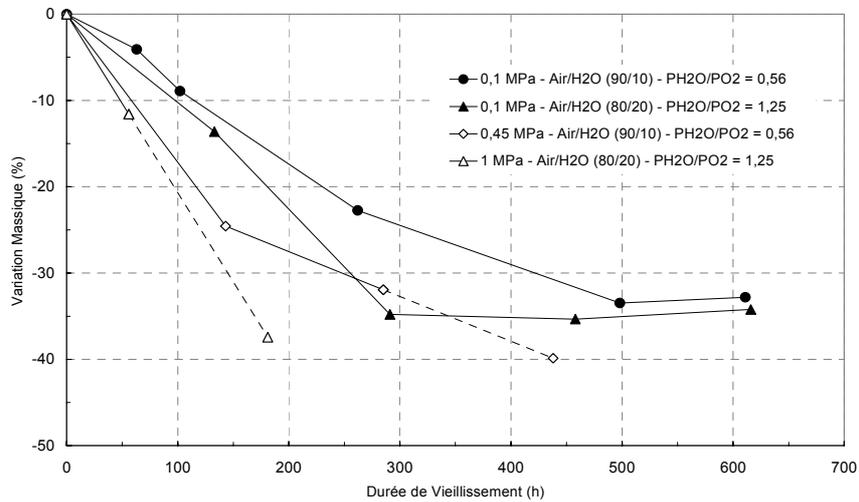


Figure IV.2-12 : Variations massiques des éprouvettes de type barreau en C_f/SiC_m vieillies à 1200°C dans des environnements variés.

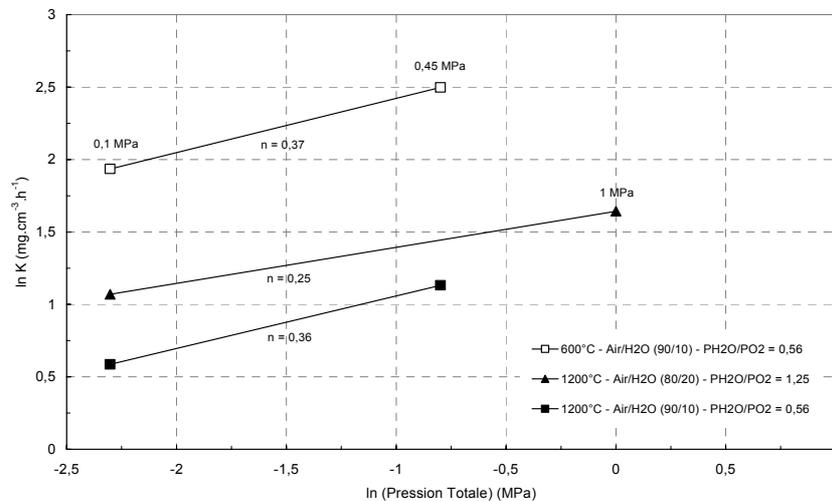


Figure IV.2-13 : Comparaison des vitesses de perte de masse K (mg.cm⁻³.h⁻¹) de composites C_f/SiC_m dans des environnements variés. Estimation de l'ordre partiel "n" associé à P_{Tot}.

IV.2.3. Observations morphologiques

(i) Vieillissements à pression atmosphérique

L'analyse morphologique des sections polies du barreau vieilli pendant 600 h à 0,1 MPa - Air/H₂O_(g) (90/10), avec $P_{H_2O}/P_{O_2} = 0,56$, montre une oxydation importante du revêtement (initiation de la dissolution du SiC dans le borosilicate, § 1.2.5.) et de la matrice sans dégradation significative du renfort (Figure IV.2-14). Comme attendu, la phase oxyde provenant de l'oxydation des séquences matricielles, remplit les microfissures pré-existantes ainsi que certaines porosités internes. Il apparaît donc que la matrice soit capable de fournir une protection efficace du renfort, au moins jusqu'à 600 h, par remplissage des micro-fissures et des porosités. En accord avec les analyses des section polies, le faciès de rupture du barreau est de type non-fragile, similaire à celui d'un matériau non vieilli.

Les observations réalisées sur les sections polies d'une éprouvette de type haltère, vieillie dans les mêmes conditions que le barreau précédent, font état d'une dégradation plus importante du renfort, notamment dans les fils situés sous le revêtement de surface (Figure IV.2-15). Ceci met en évidence l'influence déterminante de l'épaisseur du revêtement en tant que première barrière de protection puisque celle des éprouvettes de type haltère est deux fois plus faible que celle des barreaux.

L'augmentation du rapport P_{H_2O}/P_{O_2} amplifie nettement l'oxydation du renfort. Ainsi, l'observation des sections polies d'un barreau vieilli pendant 600 h dans l'ambiance Air/H₂O_(g) (50/50), caractérisée par un rapport $P_{H_2O}/P_{O_2} = 5$, fait apparaître des zones de dégradation étendues (Figure IV.2-16). Elles sont observées jusqu'au cœur du matériau où de nombreux fils ont été entièrement consommés. La corrosion se propage de manière hétérogène et certaines zones du composite, situées plutôt à cœur et sous le revêtement des faces non usinées, demeurent relativement saines. Le faciès de rupture fait apparaître une co-existence de zones de rupture fragile et non fragile. Les premières sont facilement repérables car elles correspondent aux régions avec une phase oxyde présente en grande quantité. Enfin, les dégradations peuvent être très importantes et empêcher la réalisation des caractérisations mécaniques si elles sont situées au niveau des talons des éprouvettes (Figure IV.2-17).

L'observation des sections polies et du faciès de rupture du composite vieilli pendant 600 h dans l'ambiance Air/H₂O_(g) (80/20), avec $P_{H_2O}/P_{O_2} = 1,25$, confirme l'influence pénalisante de l'augmentation de la teneur en vapeur d'eau. L'obtention de dégradations du même type que celle provoquées par l'environnement à 50% de H₂O_(g), suggère qu'un faible basculement du rapport P_{H_2O}/P_{O_2} en faveur de H₂O_(g), peut diminuer sensiblement l'efficacité de la protection matricielle.

(ii) Vieillissements à haute pression

Le faciès de rupture du barreau vieilli pendant 600 h à 0,45 MPa - Air/H₂O_(g) (90/10) fait apparaître une co-existence de zones de rupture fragile et non fragile (Figure IV.2-18). Les fibres situées dans les zones de rupture fragile sont gainées d'une phase oxyde et présentent une faible longueur d'extraction (< 50 μm). En outre, leur section est sensiblement réduite et elles prennent un aspect "mine de crayon", caractéristique d'une oxydation liée à un gradient de O₂ progressif au niveau d'une fissure matricielle. Ces dégradations ont été également observées sur les sections polies. Par conséquent, la résistance à la corrosion du composite diminue avec l'augmentation de la pression totale.

Le faciès de rupture très oxydé de l'éprouvette de type haltère vieillie à 0,45 MPa - Air/H₂O_(g) (90/10) confirme l'influence pénalisante de la pression totale. Par ailleurs, comme pour l'environnement à P_a, l'état de dégradation de l'éprouvette de type haltère est beaucoup plus avancé que celui du barreau testé dans les mêmes conditions (Figure IV.2-19). Ainsi, les zones de rupture fragile sont beaucoup plus étendues et une importante quantité d'oxyde est mise en évidence sur le faciès de rupture. Les fibres qui n'ont pas été entièrement consommées présentent un faciès caractéristique d'une oxydation active et ont rompu dans le plan de la matrice oxydée (rupture fragile). Ceci suggère une contrainte de cisaillement interfaciale élevée et donc un ancrage mécanique fort de la fibre dans sa gaine d'oxyde. Il semble que le blocage mécanique soit dû à la forte rugosité de surface, créée suite à l'oxydation, plus qu'à la liaison chimique oxyde-carbone, connue pour être assez faible [Dugne, 1989].

Les analyses morphologiques réalisées sur les sections polies des barreaux vieillis à 1 MPa - Air/H₂O_(g) (90/10) pendant 130 et 600 h mettent en évidence l'effet de la durée du vieillissement (Figure IV.2-20). Ainsi, le niveau de dégradation, caractérisé par la quantité de matrice oxydée et la proportion de fibres consommées, augmente avec le temps d'exposition. En effet, le composite vieilli pendant seulement 128 h présente une oxydation du renfort limité, localisée dans quelques fils sous le seal-coat et en périphérie de certaines porosités internes. A l'opposé, le barreau vieilli pendant 609 h est fortement dégradé avec la consommation de fils entiers sous le seal-coat et plus à cœur (Figure IV.2-20).

Les observations effectuées sur les barreaux vieillis à 1 MPa - Air/H₂O_(g) (80/20), pendant 140 et 330 h, confirment l'influence de la durée de vieillissement. Cependant, la comparaison avec les barreaux vieillis à 1 MPa - Air/H₂O_(g) (90/10) montre également l'effet du rapport P_{H₂O}/P_{O₂} (Figure IV.2-21). Ainsi, comme à P_a, l'augmentation du rapport P_{H₂O}/P_{O₂} favorise la propagation de la corrosion et pénalise donc la protection matricielle. Le faciès de rupture du barreau vieilli pendant seulement 330 h est caractéristique d'une rupture de type fragile. En outre, il est dans un état d'oxydation extrêmement important, bien plus avancé que le matériau exposé à 1 MPa - Air/H₂O_(g) (90/10) pendant un temps pourtant deux fois plus long (600 h). Les observations réalisées sur les sections polies confirment les analyses des fractographies et montrent, qu'à des degrés divers, toutes les régions du composite ont été dégradées. Une pression totale de 1 MPa et un rapport P_{H₂O}/P_{O₂} supérieur à 1, apparaissent pour le SEPCARBINOX[®] A500 comme les conditions de vieillissement les plus sévères de cette étude.

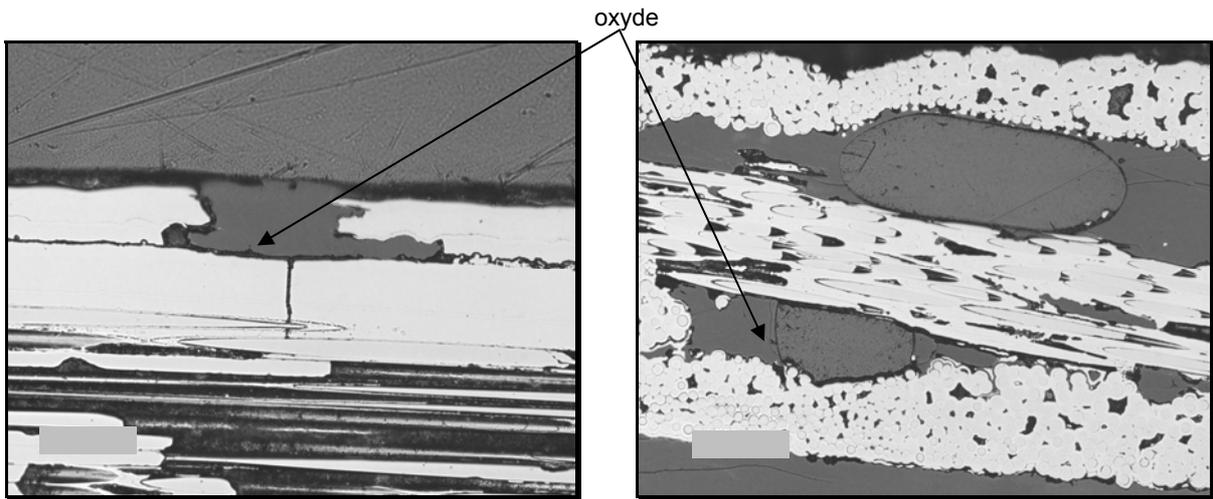


Figure IV.2-14 : Micrographies optiques d'un barreau en SEPCARBINOX[®] A500 vieilli à 1200°C - 0,1 MPa - Air/H₂O_(g) (90/10) pendant 600 h puis sollicité en traction monotone à T_a, montrant la cicatrisation du revêtement (droite) et celle des porosités internes à cœur (gauche).

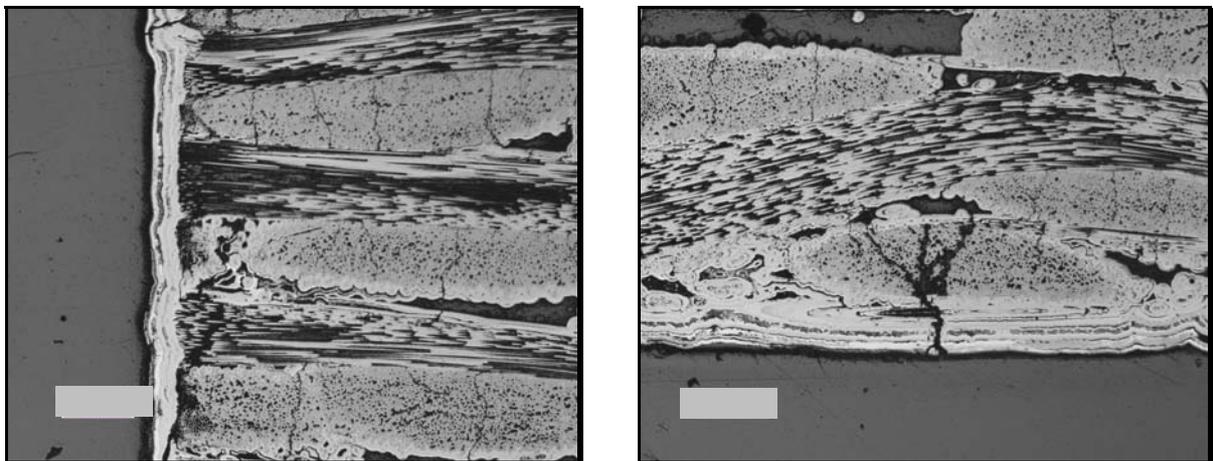


Figure IV.2-15 : Micrographies optiques d'une éprouvette de type haltère en SEPCARBINOX[®] A500 vieillie à 1200°C - 0,1 MPa - Air/H₂O_(g) (90/10) pendant 600 h puis sollicitée en traction cyclée à T_a, montrant l'oxydation des fibres situées sous le revêtement d'une face usinée (gauche) et non usinée (droite).

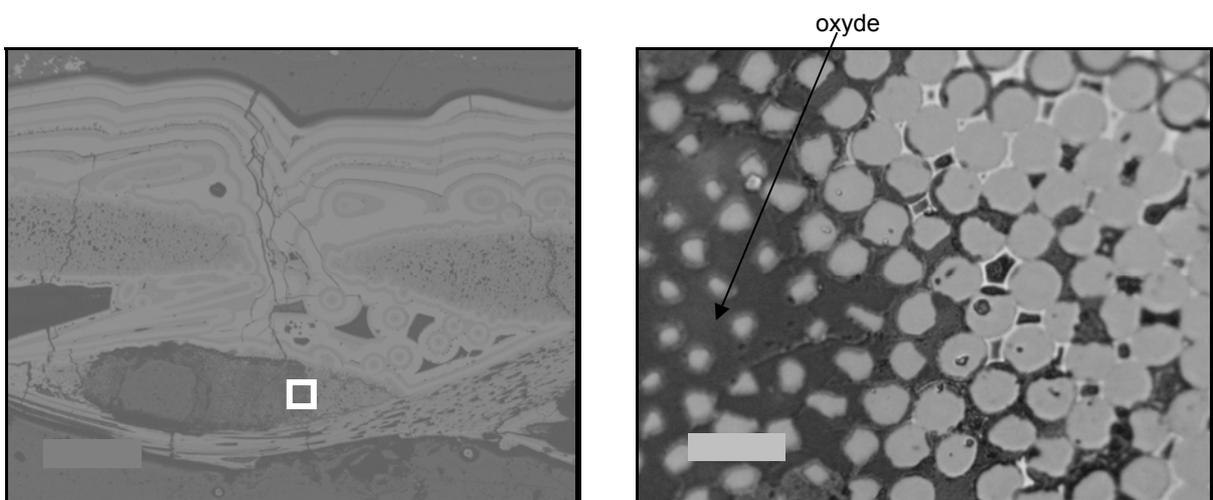


Figure IV.2-16 : Micrographies optiques d'un barreau en SEPCARBINOX[®] A500 vieilli à 1200°C - 0,1 MPa - Air/H₂O_(g) (50/50) pendant 600 h puis sollicité en traction monotone à T_a, montrant l'oxydation du renfort (gauche) et le détail d'un fil oxydé (droite).

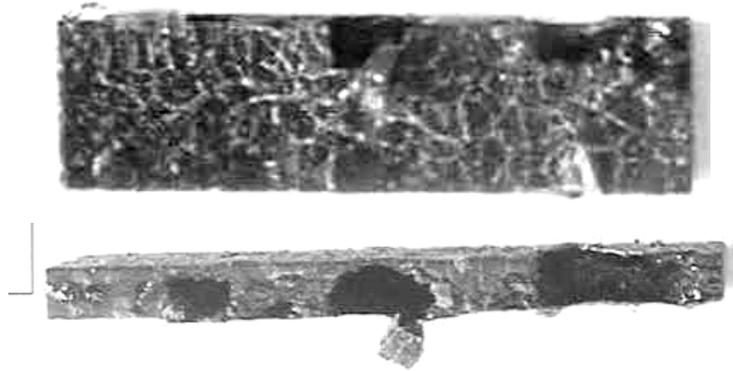


Figure IV.2-17 : Photographies d'un barreau en SEPCARBINOX[®]A500 vieillie à 1200°C - 0,1 MPa - Air/H₂O_(g) (50/50) pendant 1000 h, montrant un état de dégradation incompatible avec la réalisation d'un essai mécanique.

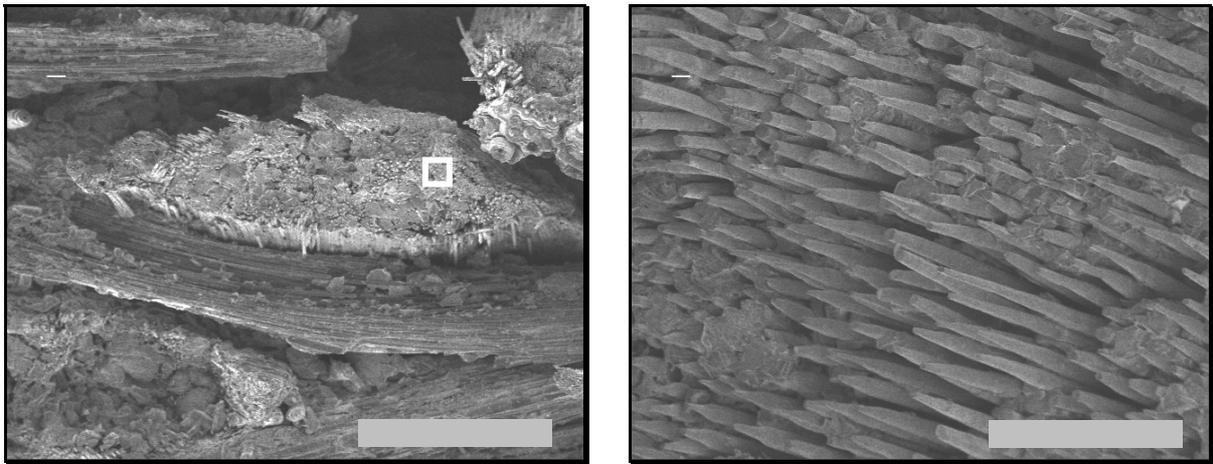


Figure IV.2-18 : Fractographies MEB d'un barreau en SEPCARBINOX[®]A500 vieillie à 1200°C - 0,45 MPa - Air/H₂O_(g) (90/10) pendant 600 h puis sollicitée en traction monotone à T_a, montrant une zone de rupture fragile à cœur du matériau (gauche) et l'aspect "mine de crayon" des fibres oxydées (droite).

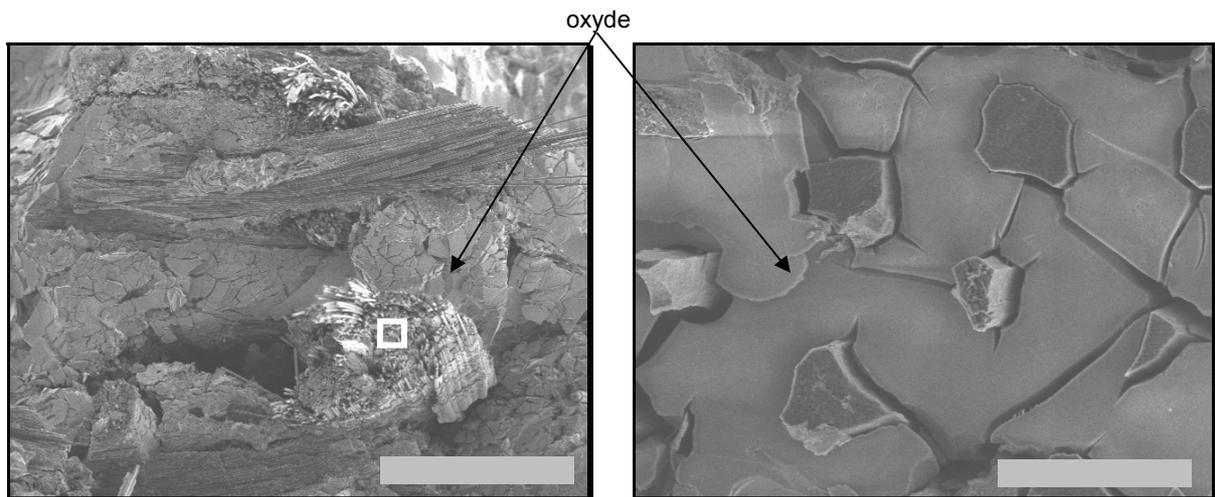


Figure IV.2-19 : Fractographies MEB d'une éprouvette de type haltère en SEPCARBINOX[®]A500 vieillie à 1200°C - 0,45 MPa - Air/H₂O_(g) (90/10) pendant 600 h puis sollicitée en traction cyclée à T_a, montrant une zone de rupture fragile (gauche) et les fibres consommées et entourées d'oxyde (droite).

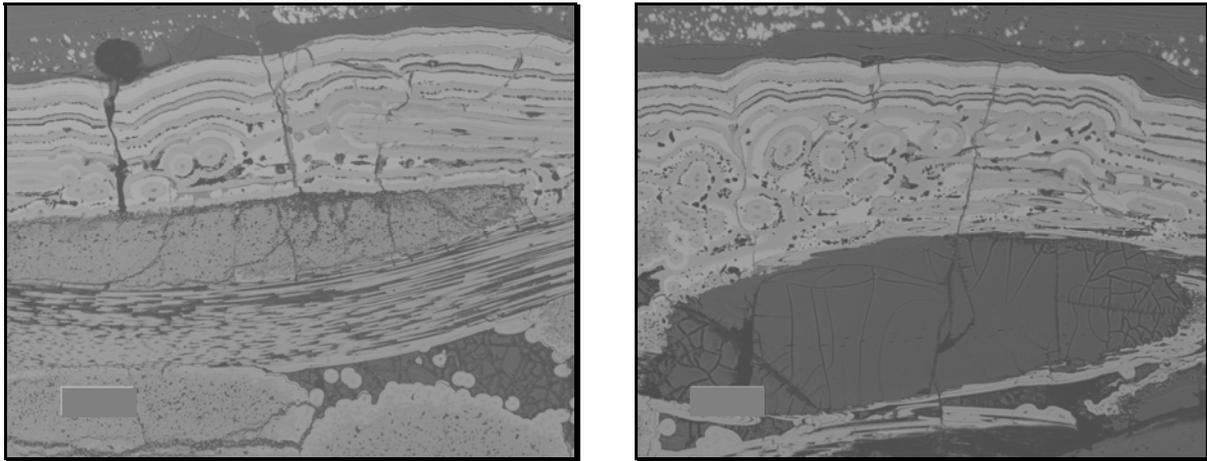


Figure IV.2-20 : Micrographies optiques de barreaux en SEPCARBINOX[®] A500 vieillis à 1200°C - 1 MPa - Air/H₂O_(g) (90/10) pendant 128 h (gauche) et 600 h (droite) puis sollicités en traction cyclée à T_a, montrant respectivement l'initiation de l'oxydation et la consommation totale d'un fil sous le seal-coat.

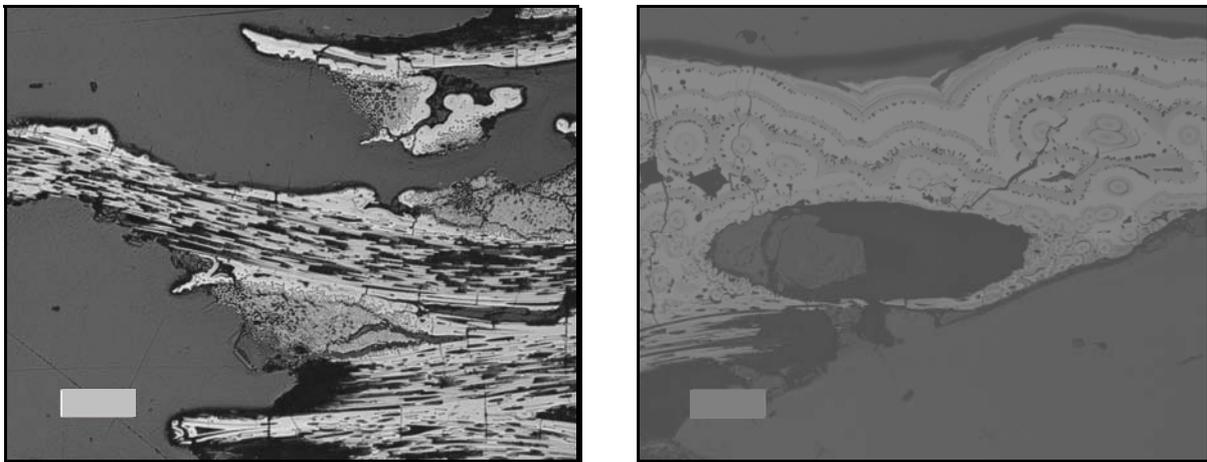


Figure IV.2-21 : Micrographies optiques d'un barreau en SEPCARBINOX[®] A500 vieilli à 1200°C - 1 MPa - Air/H₂O_(g) (80/20) pendant 330 h puis sollicité en traction cyclée à T_a, montrant l'importante dégradation du cœur (gauche) et celle des fils sous le revêtement (droite).

IV.2.4. Analyses physico-chimiques

(i) Diffraction des Rayons X (DRX)

Des analyses ont été réalisées à la surface de composites vieillis à 0,1 et 0,45 MPa - Air/H₂O_(g) (90/10) pendant des durées comprises entre 50 et 600 h. La présence d'une couche de SiO₂ cristallisée de type cristobalite a été identifiée sur tous les matériaux analysés. La dévitrification de la silice, générée par oxydation du SiC, a donc lieu dès 1200°C, et elle est sans doute favorisée par la présence d'impuretés alcalines (Na,...) contenues dans le matériau lui-même ainsi que dans le tube d'essai en alumine. Par ailleurs, la vapeur d'eau, présente dans les environnements de vieillissement, assure le transport des espèces alcalines et favorise ainsi leur diffusion [Opila, 1994 et Opila, 1999_a]. Il faut préciser que la DRX ne permet pas d'identifier avec certitude l'éventuelle présence de la phase B₂O₃. Toutefois une bosse aux petits angles apparaît sur tous les diffractogrammes, et pourrait être attribuée à une phase amorphe composée de B₂O₃ et/ou de SiO₂ non cristallisée.

(iii) Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Les analyses IRTF avec des pastilles de KBr sont réalisées à partir de prélèvements d'oxyde effectués en surface d'un barreau vieilli pendant 600 h à 0,45 MPa - Air/H₂O_(g) (90/10) (Figure IV.2-22). Les spectrogrammes font clairement apparaître deux compositions distinctes en fonction de la morphologie de l'oxyde prélevé. Ainsi, l'oxyde présent sous forme de gouttes transparentes est un borosilicate caractérisé par les liaisons Si-O (bandes à 3433, 1091, 798 et 669 cm⁻¹), B-O (une bande à 1384 cm⁻¹: B₃O₃(O⁻)₃) et Si-O-B (une bande à 911 cm⁻¹). Au contraire, l'oxyde présent sous forme d'un dépôt blanc est de la silice pratiquement pure affichant les liaisons Si-O dont les bandes caractéristiques apparaissent à 3466, 1092, 792 et 621 cm⁻¹. En outre, cette silice est totalement ou en partie cristallisée, en accord avec l'étalement de la bande à 1092 cm⁻¹, plutôt assimilable à un pic. Ce résultat est confirmé par les analyses précédentes en DRX qui avaient déjà révélé la présence de cristobalite ainsi que par des analyses FTIR d'échantillons de cristobalite. Des analyses FTIR similaires et aboutissant aux mêmes conclusions ont également été réalisées sur des barreaux vieillis pendant 300 h à 0,1 MPa - Air/H₂O_(g) (50/50).

La couche externe du SEPCARBINOX[®] A500 étant en SiC, les gouttes de borosilicate proviennent de l'écoulement, par les fissures pré-existantes, de l'oxyde formé par oxydation des couches borées internes du revêtement. Cet écoulement est dû à la faible viscosité du borosilicate. En effet, des études antérieures montrent que la viscosité d'un borosilicate à 1200°C, déjà beaucoup plus faible que celle de la silice, diminue encore avec l'augmentation de la teneur en B₂O₃ [Riebling, 1964 et Napolitano, 1965]. Le dépôt de silice pure, résulte quand à lui de l'oxydation de la couche finale en SiC.

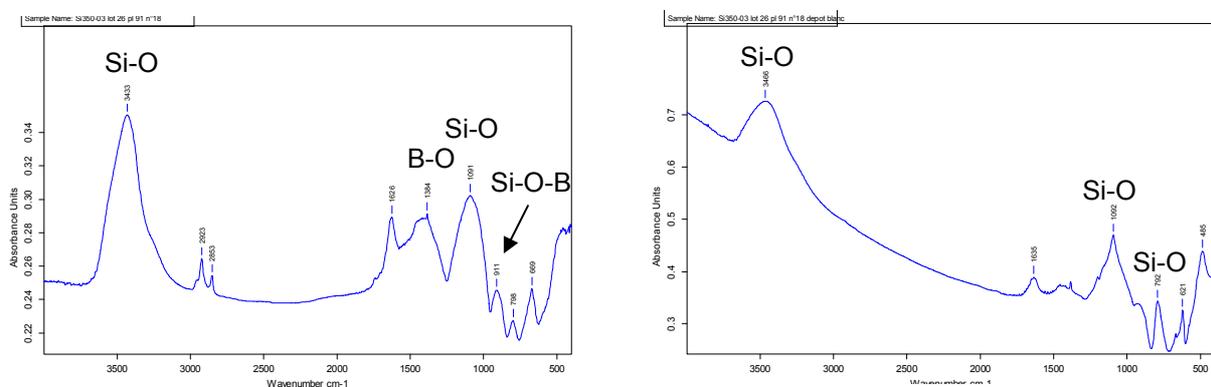


Figure IV.2-22 : Spectrogrammes FTIR réalisés en surface d'un barreau en SEPCARBINOX[®] A500, vieilli à 1200°C - 0,45 MPa - Air/H₂O_(g) (90/10) pendant 600 h, au niveau d'une goutte d'oxyde (gauche) et d'un dépôt d'oxyde (droite).

(iv) Micro-analyse par Spectrométrie de Rayons X (EPMA)

La phase oxyde, formée à cœur des matériaux vieillis à 1200°C, a été analysée par EPMA sur des coupes polies réalisées dans la longueur de jauge (Figure IV.2-23). Les compositions molaires moyennes du borosilicate, formé à cœur des composites, sont obtenues à partir d'une cinquantaine de points de mesure situés dans différentes porosités internes. Ainsi, tous les matériaux contiennent une phase borosilicatée riche en silice avec une teneur molaire en B₂O₃ variant de 4 à 16%. La faible teneur en B₂O₃ est due à sa forte volatilité à haute température dans les atmosphères humides et à la réaction d'oxydation/dissolution du SiC dans le B₂O₃ qui génère SiO₂ (Réac. I.2-5). En accord avec les vitesses de volatilisation de B₂O₃ et d'oxydation/dissolution du SiC, les plus fortes teneurs en SiO₂ correspondent aux phases oxydes des barreaux vieillis à haute pression et dans des ambiances très riches en vapeur d'eau. A titre d'exemple, l'augmentation de la pression totale d'un facteur 10 conduit

à la génération d'un oxyde avec une teneur en B_2O_3 quatre fois plus faible qu'à P_a (Figure IV.2-23). Enfin, il n'y a pas d'évolution notable de la composition du borosilicate avec le temps de vieillissement dans un environnement à 1 MPa - Air/ $H_2O_{(g)}$ (90/10).

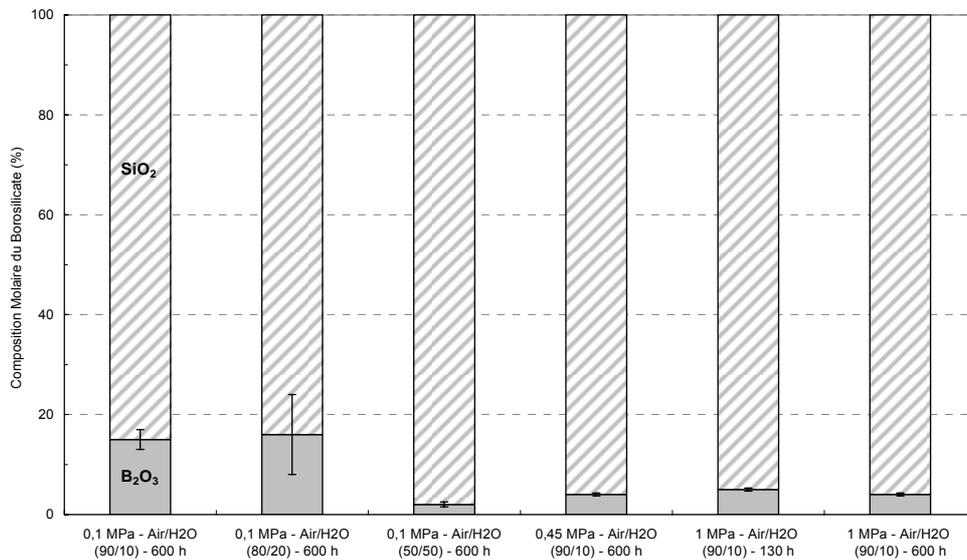


Figure IV.2-23 : Analyses par EPMA des phases oxydes formées à cœur des barreaux en SEPCARBINOX[®] A500 vieillis à 1200°C dans des conditions variées.

IV.3. Bilan - Discussion : Durée de vie du SEPCARBINOX® A500

IV.3.1. Influence de la pression totale (P_{Tot})

(i) A 600°C

L'influence de P_{Tot} est mise en évidence en comparant les vieillissements réalisés dans des mélanges Air/H₂O (90/10) à 0,1, 0,45 et 1 MPa. En premier lieu, les comparaisons des variations massiques des C_f/SiC_m (§ IV.1.2.) ainsi que des dépôts B₄C et Si-B-C (Annexe 7), indiquent que l'augmentation de la pression totale favorise l'oxydation du renfort carbone et la récession des couches borées. Ceci devrait alors se traduire, sur SEPCARBINOX® A500, par des pertes de masse plus importantes à haute pression qu'à P_a. Or, bien qu'une perte de masse soit obtenue à P_a (0,2 et 0,5% après 600 h), c'est un gain de masse qui est mesuré à haute pression (0,4% après 600 h).

Les analyses morphologiques ont permis d'attribuer la perte de masse à P_a à une récession des couches borées externes du revêtement, au niveau des fissures pré-existantes (§ IV.1.3.). Un scénario de dégradation de la matrice est alors proposé à la Figure IV.3-1. D'après celui-ci, la cicatrisation des fissures pré-existantes interviendrait au niveau des couches à base de bore les plus internes (non représentées sur la Figure IV.3-1), en relation avec la diminution du gradient de P_{H₂O} le long de la fissure (volatilisation de l'oxyde réduite en fond de fissure). Pour les composites vieillis à haute pression, une oxydation passive des couches borées du revêtement et de la matrice, à l'origine du gain de masse, est mise en évidence. Ce phénomène, attribué à la forte P_{O₂} dans les milieux à haute pression, permet une protection efficace du renfort par cicatrisation des micro-fissures (§ IV.1.3.). La littérature (§ I.1.1.) et le modèle analytique développé (§ III.2.) montrent que la volatilisation des oxydes dépend fortement de la vitesse des gaz. Or, les couches borées ne sont accessibles de l'extérieur que par les fissures pré-existantes. La vitesse des gaz y est nettement plus faible qu'en surface, réduisant ainsi la volatilisation du B₂O₃ et favorisant la cicatrisation. Cependant, ce sont surtout les positions relatives des couches borées dans la matrice qui permettraient de limiter la volatilisation de l'oxyde à haute pression (Figure IV.3-2). En effet, l'importante quantité de borosilicate (P_{O₂} élevée), produite par oxydation de la couche Si-B-C la plus externe permettrait une cicatrisation rapide en surface. L'oxyde cicatrisant réagit avec H₂O_(g) (volatilisation du B₂O₃) et limite ainsi sa diffusion vers la couche B₄C plus interne. A l'inverse, la quantité d'oxygène résiduelle, non consommée par l'oxydation de la couche Si-B-C, continue à diffuser et provoque une oxydation significative de la couche de B₄C, associée à une volatilisation limitée du B₂O₃ ainsi produit. Comme en témoignent les observations morphologiques, les largeurs consommées des couches borées dans les environnements à P_a sont alors inversées par rapport aux milieux à haute pression (Figure IV-3-3).

L'efficacité de la protection à haute pression est confirmée par (i) le non-abattement des contraintes à rupture (σ_r) après 600 h de vieillissement (§ IV.1.1.) et (ii) les évolutions de l'endommagement, de la déformation résiduelle à chaque cycle de charge -décharge (ϵ_{res}) et de l'ouverture des cycles des matériaux vieillis qui demeurent comparables à celles des composites de référence (§ IV.1.1.). Cependant, il est pertinent de noter que les déformations à rupture (ϵ_r) présentent généralement une diminution notable, comprise entre 20 et 50%. Ce comportement n'est pas élucidé mais pourrait être relié à la présence d'oxyde solide, à T_a, à l'interphase (Figure IV.1-17). Ceci renforcerait la liaison fibre/matrice et provoquerait des surcontraintes locales conduisant à une diminution de ϵ_r sans modification de σ_r . Toutefois, les analyses morphologiques n'ont pas permis de déceler la présence d'oxyde au niveau de la liaison fibre/matrice.

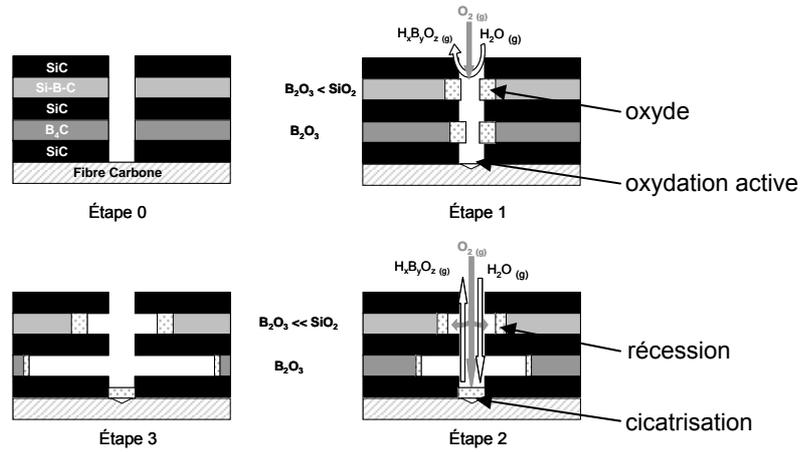


Figure IV.3-1 : Description schématique du mode de dégradation de la matrice [Si,C,B] au niveau d'une fissure pré-existante dans un environnement à 0,1 MPa - 600°C - Air/H₂O_(g) (90/10). (cicatrisation au niveau des couches borées les plus internes).

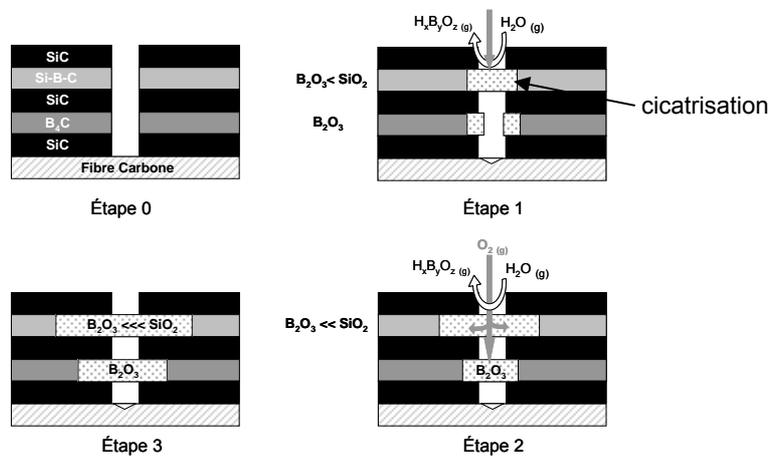


Figure IV.3-2 : Description schématique du mode de dégradation de la matrice [Si,C,B] au niveau d'une fissure pré-existante dans des environnements à 0,45 et 1 MPa - 600°C - Air/H₂O_(g) (90/10). (cicatrisation dès la 1^{ère} couche borée).

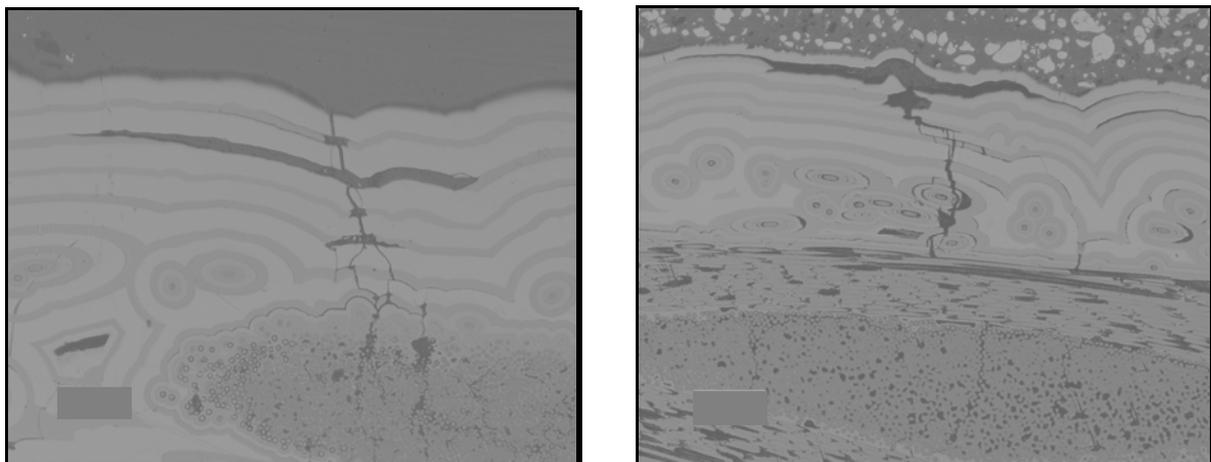


Figure IV.3-3 : Micrographies optiques du revêtement externe de barreaux en SEPCARBINOX® A500 vieillis à 600°C pendant 600 h dans une ambiance Air/H₂O_(g) (90/10) à 0,1 MPa (gauche) et 1 MPa (droite), montrant la contribution inverse des couches Si-B-C et B₄C.

(ii) A 1200°C

L'influence de P_{Tot} est mise en évidence en comparant les vieillissements réalisés dans des mélanges Air/H₂O (90/10) à P_a , 0,45 et 1 MPa ainsi que ceux menés dans les ambiances Air/H₂O (80/20) à 0,1 et 1 MPa. En premier lieu, les comparaisons des variations massiques des C_f/SiC_m indiquent que l'augmentation de la pression totale favorise l'oxydation du renfort carbone, déjà importante à P_a (§ IV.2.2. et Figure IV.2-12). Ceci est attribué aux augmentations respectives des pressions partielles en O₂ et H₂O(g) qui sont, à 1200°C, de puissants oxydants des fibres de carbone (§ I.3.1.).

Bien que la matrice [Si,C,B] apporte une protection plus importante que celle de la matrice SiC, le SEPCARBINOX[®] A500 adopte un comportement similaire à celui des C_f/SiC_m (§ IV.2.2. et Figures IV.2-10 et IV.2-11). Ainsi, les observations morphologiques témoignent d'un accroissement du nombre de fils consommés dans les environnements à haute pression, même si certaines régions du composite, plutôt situées à cœur, demeurent saines (§ IV.2.3.). En outre, comme dans le cas du CERASEP[®] A410 (§ V.2. et Annexe 8), la réactivité du SiC avec le B₂O₃ de la phase oxyde, conduit à une oxydation/dissolution des couches de SiC de la matrice. En accord avec ces résultats, l'augmentation de P_{Tot} se traduit par une diminution des propriétés mécaniques et une accélération de la progression de l'endommagement à T_a (§ IV.2.1. et Figure IV.3-4). A titre d'exemple, l'environnement à 1 MPa - Air/H₂O (90/10) conduit à un abattement de σ_r sur barreaux qui atteint 80% après respectivement 600 h alors qu'il n'est que de 15% après 1000 h à 0,1 MPa - Air/H₂O (90/10). Des résultats similaires sont obtenus avec les éprouvettes de type haltère.

A haute pression, l'augmentation de la cinétique d'oxydation des fibres de carbone est telle que la génération d'oxyde n'est pas suffisamment rapide pour assurer une cicatrisation efficace des fissures pré-existantes. Cet effet est d'autant plus marqué dans les environnements humides car l'accroissement de P_{H_2O} , due à celle de P_{Tot} , accélère la vitesse d'oxydation des fibres tout en augmentant la volatilisation et la perméabilité du borosilicate protecteur.

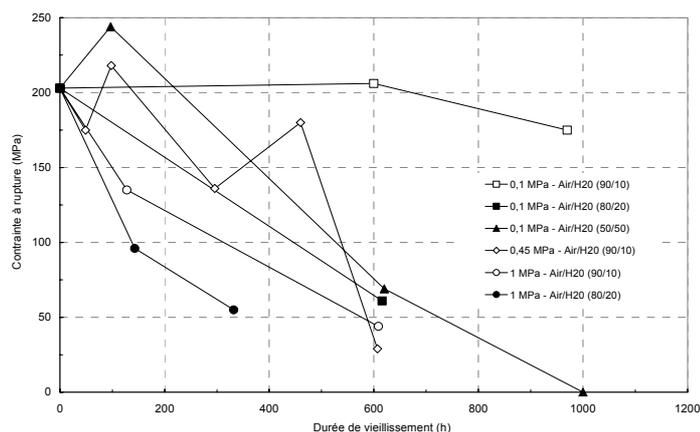


Figure IV.3-4 : Evolution à T_a des contraintes à rupture, de barreaux en SEPCARBINOX[®] A500 exposés à 1200°C dans des environnements variés. (La contrainte nulle à 1000 h signifie que les talons du barreau étaient trop dégradés pour permettre la réalisation d'un essai mécanique).

IV.3.2. Influence du rapport P_{H_2O}/P_{O_2}

(i) A 600°C

L'influence du rapport P_{H_2O}/P_{O_2} est mis en évidence en comparant les vieillissements réalisés à P_a dans les mélanges Air/H₂O (90/10) - $P_{H_2O}/P_{O_2} = 0,56$ et (50/50) - $P_{H_2O}/P_{O_2} = 5$. Les environnements à 1 MPa - Air/H₂O (90/10) et (80/20), respectivement caractérisés par $P_{H_2O}/P_{O_2} = 0,56$ et 1,25, sont également considérés.

A P_a , une augmentation de P_{H_2O}/P_{O_2} se traduit par un accroissement très net de la perte de masse (§ IV.1.2.). Les analyses morphologiques permettent d'attribuer ce phénomène à une importante augmentation de la consommation du renfort (§ IV.1.2.). Il apparaît donc que l'enrichissement du milieu en vapeur d'eau favorise l'oxydation du renfort du SEPCARBINOX® A500. Or, le pouvoir oxydant de H₂O_(g) à 600°C est nettement inférieur à celui de O₂ (§ I.3.5.). Ainsi, l'augmentation de la vitesse d'oxydation des fibres serait directement reliée à une diminution de l'efficacité de la protection matricielle. Ceci est provoqué par un accroissement de la vitesse de volatilisation du B₂O₃ et donc de la récession des couches borées en milieu très humide (§ I.1.2.). Un scénario de dégradation du composite est proposé dans lequel la cicatrization n'intervient pas, même au niveau des couches borées les plus internes (Figure IV.3-5). Ainsi, un milieu avec un rapport très supérieur à 1 peut limiter la quantité d'oxyde protecteur et par conséquent réduire la capacité de la matrice à s'opposer à la diffusion de l'oxygène vers le renfort (pas de cicatrization matricielle).

L'augmentation de la vitesse d'oxydation du renfort, dans les environnements à P_a caractérisés par un rapport P_{H_2O}/P_{O_2} très élevé, est confirmée par la mesure des propriétés mécaniques résiduelles (§ IV.1.1.). Ainsi, des abattements significatifs de σ_r et de ε_r ont été constatés sur les géométries barre et haltère. Une progression plus rapide de l'endommagement aboutissant à la rupture prématurée du composite a également été notée. En outre, des augmentations notables des ε_{res} et de l'ouverture des cycles d'hystérésis sont mises en évidence à partir d'une contrainte de 100 MPa environ. Enfin, les fractographies montrent des zones dégradées avec des fibres partiellement oxydées et gainées d'oxyde qui présentent une rupture fragile. A la vue de ces résultats, un scénario de ruine du composite peut être proposé. Ainsi, les zones oxydées, présentant un ancrage mécanique fort de la fibre dans l'oxyde, rompent à partir d'un faible niveau de contrainte (100 MPa). La charge est alors reportée sur les fibres saines et moins oxydées, entraînant ainsi leur glissement dans la gaine matricielle. Ceci accélère la progression de l'endommagement et provoque une augmentation des ε_{res} et de l'ouverture des cycles, conduisant à une ruine prématurée du composite. En outre, l'évolution linéaire de l'ouverture des cycles en fonction de ε_{res} des éprouvettes vieilles et du matériau de référence sont équivalentes, confirmant que le transfert de charge fibre/matrice dans les zones non oxydées n'est pas modifié.

Contrairement à P_a , l'augmentation du rapport P_{H_2O}/P_{O_2} entraîne, à 1 MPa, un accroissement notable du gain de masse. Il est en accord avec les observations morphologiques qui mettent en évidence le développement de zones matricielles oxydées (cicatrization), situées sous le revêtement, qui est plus important pour un rapport $P_{H_2O}/P_{O_2} = 1,25$ ($P_{H_2O} = 200$ kPa et $P_{O_2} = 160$ kPa), que pour un rapport $P_{H_2O}/P_{O_2} = 0,56$ ($P_{H_2O} = 100$ kPa et $P_{O_2} = 180$ kPa). De plus, l'oxydation limitée des fibres en contact avec l'oxyde montre que ce dernier est protecteur. A haute pression, l'augmentation de P_{H_2O} , avec P_{O_2} maintenue quasi constante, accroît la vitesse d'oxydation de la matrice par rapport à la vitesse de volatilisation de l'oxyde produit. Un scénario de cicatrization de la matrice à haute pression, en relation avec la disposition particulière des couches borées, a été précédemment proposé (§

IV.1.1. et Figure IV.3-2). Sur la base de ce scénario, l'augmentation de P_{H_2O} à 1 MPa, accélère la vitesse de volatilisation du B_2O_3 de la phase borosilicatée. Ceci augmente alors les dégagements en $H_xB_yO_z(g)$, menant à un accroissement de la porosité de l'oxyde (Figure IV.3-6). La diffusion de O_2 vers la couche de B_4C plus interne est alors amplifiée alors que $H_2O(g)$ continue à réagir avec la couche d'oxyde supérieure. Ainsi, le B_2O_3 produit en forte quantité par oxydation du B_4C , conserve une volatilisation limitée, d'où l'augmentation du gain de masse. De plus, les gaz dégagés lors de l'oxydation du B_4C augmentent à leur tour la perméabilité de l'oxyde supérieur et donc la diffusion de O_2 à travers le borosilicate.

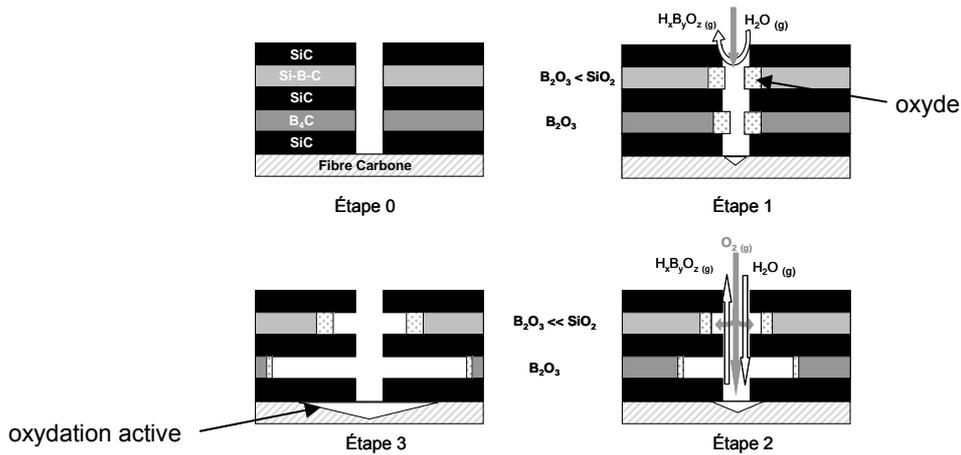


Figure IV.3-5 : Description schématique du mode de dégradation de la matrice [Si,C,B] au niveau d'une fissure pré-existante dans un environnement à 0,1 MPa - 600°C - Air/H₂O(g) (50/50). (aucune cicatrisation).

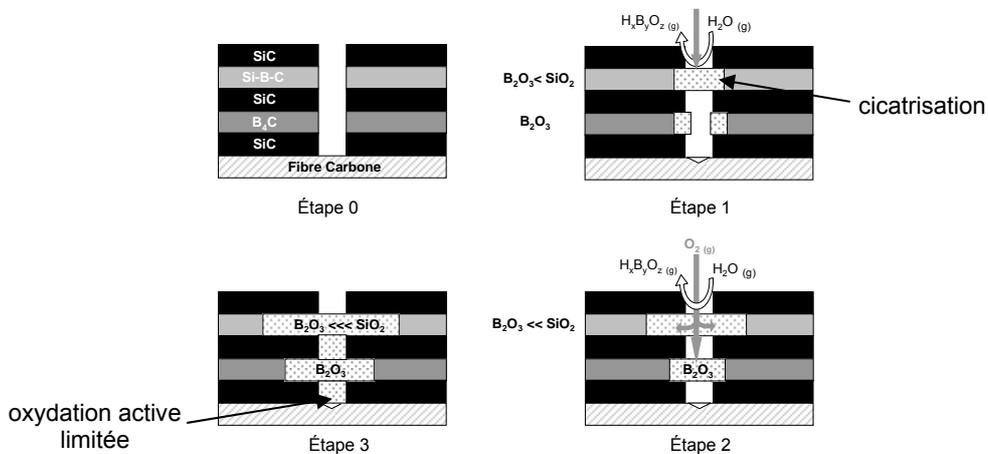


Figure IV.3-6 : Description schématique du mode de dégradation de la matrice [Si,C,B] au niveau d'une fissure pré-existante dans des environnements à 1 MPa - 600°C - Air/H₂O(g) (80/20). (cicatrisation dès la 1^{ère} couche borée).

(ii) A 1200°C

L'influence du rapport P_{H_2O}/P_{O_2} est mise en évidence en comparant les vieillissements réalisés à P_a dans les mélanges Air/H₂O (90/10), (80/20) et (50/50), respectivement caractérisés par $P_{H_2O}/P_{O_2} = 0,56, 1,25$ et 5 . Les environnements à 1 MPa - Air/H₂O (90/10) - $P_{H_2O}/P_{O_2} = 0,56$ et (80/20) - $P_{H_2O}/P_{O_2} = 1,25$ sont également considérés.

A P_a , une augmentation de P_{H_2O}/P_{O_2} se traduit par un accroissement très net de la perte de masse, associé à une chute de σ_r (§ IV.2.1, § IV.2.2, et Figure IV-3.3). Il est intéressant de noter qu'un

simple basculement du rapport P_{H_2O}/P_{O_2} au dessus de 1, suffit à provoquer une chute de σ_r de 70% après 600 h d'essai. Bien que la perte de masse associée soit négligeable (-0,2%), la dégradation du renfort est donc déjà très avancée. A ce titre, il faut rappeler qu'à 1200°C, la génération importante d'oxyde (gain de masse) peut masquer la perte de masse associée à la dégradation du renfort. Enfin, l'augmentation du rapport P_{H_2O}/P_{O_2} jusqu'à une valeur de 5 favorise la consommation des fils (perte de masse très importante comprise entre 8 et 12% après 1000 h) mais n'entraîne pas une chute supplémentaire de σ_r par rapport à l'environnement avec $P_{H_2O}/P_{O_2} = 1,25$. L'accroissement des dégradations avec l'augmentation du rapport P_{H_2O}/P_{O_2} est dû au double rôle de la vapeur d'eau. En effet, à 1200°C, l'augmentation de P_{H_2O} accélère la vitesse d'oxydation des fibres de carbone (§ I.3.1., § I.3.5. et Figure IV.2-12), tout en augmentant la volatilisation des oxydes protecteurs SiO_2 et B_2O_3 et leurs perméabilités vis-à-vis de O_2 (§ I.1.1. et § I.1.2.). C'est principalement la synergie de ces phénomènes qui pénalise le SEPCARBINOX[®]A500.

L'effet du rapport P_{H_2O}/P_{O_2} dans les environnements à 1 MPa est identique à celui décrit à P_a (Figure IV.3-4). A titre d'exemple, un abattement de près de 80% est atteint deux fois plus rapidement dans l'environnement à 1 MPa - Air/ H_2O (80/20) - $P_{H_2O}/P_{O_2} = 1,25$ que dans celui à 1 MPa - Air/ H_2O (90/10) - $P_{H_2O}/P_{O_2} = 1,25$.

IV.3.3. Influence de P_{O_2} à P_{H_2O} constant

(i) A 600°C

Les environnements à 0,45 MPa - Air/ H_2O (90/10) et 0,1 MPa - Air/ H_2O (50/50) sont respectivement caractérisés par des P_{O_2} de 81 et 10 kPa ainsi que par des P_{H_2O} équivalentes de 45 et 50 kPa. Leur comparaison montre que la diminution de P_{O_2} d'un facteur 8 avec P_{H_2O} quasi constant, favorise la perte de masse du matériau (§ IV.1.2.). En outre, des augmentations significatives de la vitesse de récession des couches borées et de l'oxydation des fibres (§ IV.1.3.), associées à une réduction de σ_r à T_a (§ IV.1.1.) sont notées. Ceci indique qu'une protection efficace du renfort dans les environnements à forte P_{H_2O} exige une P_{O_2} élevée pour générer une phase oxyde protectrice. L'efficacité de la protection du renfort dépend donc fortement du rapport P_{H_2O}/P_{O_2} . En outre, la vapeur d'eau étant nettement moins oxydante que O_2 vis-à-vis des fibres à 600°C (§ I.3.1.), c'est avant tout son effet sur la volatilisation de l'oxyde qui pénalise la durée de vie du SEPCARBINOX[®]A500.

(ii) A 1200°C

Les environnements à 0,45 MPa - Air/ H_2O (90/10) et 0,1 MPa - Air/ H_2O (50/50) sont respectivement caractérisés par des P_{O_2} de 81 et 10 kPa ainsi que par des P_{H_2O} équivalentes de 45 et 50 kPa. Comme à 600°C, leur comparaison montre que l'augmentation de P_{O_2} d'un facteur 8 avec P_{H_2O} quasi constant réduit la perte de masse du matériau (§ IV.1.2.). Ceci est en accord avec une augmentation de la quantité d'oxyde produit associée à l'accroissement de P_{O_2} . Toutefois, la comparaison des propriétés mécaniques résiduelles après 600 heures et les analyses morphologiques montrent que la quantité supplémentaire d'oxyde produit et sa vitesse de formation restent insuffisantes pour assurer une protection efficace du renfort.

IV.3.4. Initiation et propagation de la corrosion

(i) A 600°C

Les observations morphologiques (§ IV.1.3.) montrent que le mécanisme initial de dégradation du composite est l'oxydation des couches borées internes du revêtement (B_4C et Si-B-C). Il est provoqué par la diffusion de O_2 et $H_2O_{(g)}$ le long des fissures pré-existantes du seal-coat et via les décohésions existantes entre certaines couches. Comme indiqué précédemment, la contribution de chacune des couches borées est influencée par la pression totale (§ IV.3.1.) et le rapport P_{H_2O}/P_{O_2} (§ IV.3.2.). Dans tout les cas, et par comparaison avec les C_f/SiC_m , l'oxydation des couches borées et la formation d'une phase borosilicatée limitent la diffusion des espèces corrosives vers le cœur du matériau.

Dans les conditions les plus pénalisantes et pour une durée d'au moins 300 h à 0,1 MPa - Air/ H_2O (50/50), la protection matricielle ne peut empêcher la corrosion de progresser vers le cœur du matériau (§ IV.1.3.). Les fils, situés sous le seal-coat, sont d'abord consommés via les fissures pré-existantes intra-fils puis, les dégradations se propagent petit à petit vers le cœur du matériau en "empruntant" les porosités internes. Un front d'oxydation hétérogène progresse ainsi de la surface vers le cœur du composite (Figure IV.1-15). En effet, même après 1000 h de vieillissement à 0,1 MPa - Air/ H_2O (50/50), des régions du composite demeurent totalement saines, montrant ainsi que l'initiation de la corrosion s'effectue préférentiellement à certains endroits. Ces points faibles sont (i) les faces usinées qui possèdent une épaisseur de revêtement plus faible que les autres faces, (ii) les porosités débouchantes (défaut d'infiltration), (iii) les délaminages des séquences du revêtement conduisant à son écaillage (défaut de fabrication) et (iv) certaines fissures pré-existantes du revêtement qui sont très larges (cicatrisation plus lente).

(ii) A 1200°C

Le mécanisme initial de dégradation du composite est l'oxydation des couches du revêtement externe (SiC , B_4C et Si-B-C). Une couche de silice, dont l'épaisseur croît en fonction du temps, est formée en surface du seal-coat par oxydation de la couche finale en SiC . Comme à 600°C, l'oxydation des couches internes du revêtement s'effectue par diffusion de O_2 et $H_2O_{(g)}$ le long des fissures pré-existantes et via les décohésions existantes entre certaines couches. La cicatrisation des nombreux chemins d'accès est trop tardive et/ou partielle (certaines fissures sont très larges à T_a et l'oxyde est relativement perméable en milieu humide). La diffusion des espèces O_2 et $H_2O_{(g)}$ se poursuit alors jusqu'au cœur du composite. L'oxydation du revêtement est donc toujours associée à celle de la matrice inter-fil, située en périphérie des porosités internes. Une phase oxyde, remplissant ces porosités, se forme donc à cœur du matériau (Figure IV.2-14).

Dans la plupart des environnements, une oxydation significative des fibres, associée à une perte de masse globale du composite et à un abattement des propriétés mécaniques résiduelles sont observés. La progression de l'oxydation à cœur emprunte les chemins déjà évoqués pour la température de 600°C. Toutefois, la réactivité des fibres de carbone à 1200°C est telle que ces dernières se comportent comme de véritables "pompes" à O_2 et à $H_2O_{(g)}$. Ainsi, le bouchage des fissures pré-existantes n'est pas assez rapide et le cœur du matériau finit par être beaucoup plus dégradé que son revêtement externe. Il apparaît également que dès qu'un fil commence à être corrodé, l'oxydation rapide le long des fibres, génère des canaux de diffusion internes supplémentaires qui vont à leur tour amplifier l'oxydation des fils contigus. En outre, comme dans le

cas du CERASEP[®]A410 (§ V.2. et Annexe 8), les couches de SiC de la matrice peuvent être dissoutes par le B₂O₃ du borosilicate situé à cœur du composite. L'oxydation des fibres de carbone et l'oxydation/dissolution des couches de SiC sont des phénomènes synergiques qui peuvent conduire à de fortes dégradations du cœur du matériau (Figure IV.2-21, § IV.2.3.).

Dans l'environnement le moins pénalisant, à 0,1 MPa - Air/H₂O (90/10), les vitesses d'oxydation et de volatilisation sont relativement faibles et permettent un fonctionnement plus efficace de la matrice. Ainsi, de nombreuses fissures pré-existantes du revêtement et de la matrice inter-fil sont cicatrisées (Figure IV.2-14). Le renfort fibreux reste globalement bien protégé et les propriétés mécaniques des barreaux, avant et après vieillissement, sont comparables, au moins jusqu'à 600 heures. En effet, l'efficacité de la protection décroît après 1000 heures où l'amorçage d'une perte de masse et une diminution de σ_r sont alors observés (§ IV.2.1. et IV.2.2.). Le phénomène d'oxydation du renfort étant enclenché dès 1000 h d'essai, une diminution rapide des propriétés mécaniques avec la durée d'exposition est alors attendu pour des durées d'exposition plus longues. Ainsi, même dans l'environnement le moins agressif, la matrice ne permet que de retarder l'oxydation du renfort pendant environ un millier d'heures. Ceci montre qu'il n'y a pas d'effet cicatrisant et de blocage important de la diffusion de O₂ et H₂O_(g) vers les fibres. En effet, avec l'avancement de l'oxydation de la matrice, les couches consomment moins d'oxygène dû à l'épaisseur d'oxyde en croissance qui les sépare de la fissure matricielle. Dans le cas de fissures très ouvertes, le bouchage n'a pas lieu et l'oxygène finit par atteindre significativement les fibres. Ce phénomène sera d'autant plus retardé que la vitesse d'oxydation des couches est faible (faibles P_{H2O} et P_{O2}) et que le seal-coat est épais.

IV.3.5. Influence de l'épaisseur du revêtement externe

Les éprouvettes de type haltère et les barreaux sont issus de deux lots de fabrication différents. Ainsi, les barreaux ont un revêtement externe environ deux fois plus épais que celui des éprouvettes de type haltère. Dans des conditions de vieillissement pénalisantes et identiques, les comparaisons des variations massiques, des observations morphologiques et des propriétés mécaniques résiduelles à T_a, montrent que le renfort des éprouvettes de type haltère est toujours plus dégradé que celui des barreaux (§ IV.2.1., § IV.2.2., § IV.2.3. et Figure IV.3-7). Ceci est observé à 600 comme à 1200°C et suggère que l'épaisseur du revêtement externe est un paramètre déterminant pour la protection du composite. En effet, en considérant les mécanismes d'initiation et de propagation précédemment décrits (§ IV.3.4.), il apparaît qu'un revêtement plus épais allonge le chemin de diffusion des espèces oxydantes et corrosives vers le renfort. Ainsi, les surfaces réactives et la quantité de matériau susceptible de consommer O₂ et H₂O_(g) avant qu'elles n'atteignent les fibres sont augmentées.

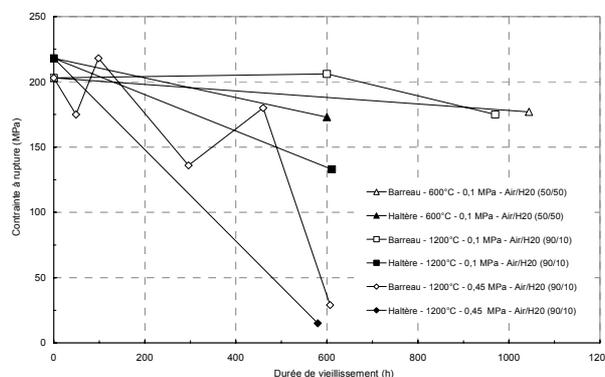


Figure IV.3-7 : Comparaison de l'évolution des contraintes à rupture obtenues à T_a, de barreaux et d'éprouvettes de type haltère en SEPCARBINOX[®]A500 exposés à 600 et 1200°C dans des environnements variés.

IV.3.6. Représentativité des essais à P_a

(i) A 600°C

Les résultats évoqués précédemment (§ IV.3.1.) ont montré que l'agencement des couches borées de la matrice conduit à des comportements différents à P_a et à haute pression. En effet, à haute pression, la protection efficace du renfort est assurée par une oxydation passive des couches borées, le long des fissures pré-existantes, peu concurrencée par la volatilisation du B_2O_3 (Figures IV.3-2 et IV.3-6). A l'inverse, à P_a , la protection du renfort est plutôt assurée par la consommation de O_2 le long des fissures pré-existantes. L'oxydation des couches s'accompagne alors d'une volatilisation du B_2O_3 , aboutissant à leur récession. Néanmoins, dans les milieux avec une teneur en $H_2O_{(g)}$ modérée (10%), la cicatrization interviendrait au niveau des couches borées les plus internes, c'est-à-dire proche de la fibre (Figure IV.3-1). Par contre, dans les environnements riches en vapeur d'eau (50%, $P_{H_2O}/P_{O_2} = 5$), la récession concerne toutes les couches borées et il n'y a jamais de cicatrization (Figure IV.3-5). L'efficacité de la protection matricielle est donc considérablement réduite, entraînant une oxydation significative du renfort.

Ainsi, l'augmentation du rapport P_{H_2O}/P_{O_2} permet de générer à P_a des environnements plus pénalisants qu'à haute pression. Cependant, plus ce rapport est élevé, plus les vitesses de récession des couches borées de la matrice sont amplifiées, et moins les essais à P_a sont représentatifs des phénomènes existant à haute pression. Compte tenu de l'ensemble des résultats obtenus, il n'apparaît pas possible de reproduire, à P_a et avec un milieu Air/ $H_2O_{(g)}$, les phénomènes de corrosion existant à haute pression. Néanmoins, il pourrait être intéressant d'utiliser des mélanges avec une teneur en O_2 élevée afin d'obtenir, à P_a , des environnements favorisant nettement plus l'oxydation que la volatilisation. A ce titre des mélanges O_2/H_2O (50/50 ou 60/40) à la place des mélanges Air/ $H_2O_{(g)}$ pourraient être testés. Enfin, tenter d'obtenir des conditions d'équivalence, entre environnements à P_a et à haute pression, en jouant sur le paramètre température apparaît difficile car chaque processus chimique (oxydations du B_4C , du Si-B-C, des fibres, volatilisation,...) suit une évolution avec la température qui lui est propre.

(ii) A 1200°C

D'après l'ensemble des résultats obtenus, l'augmentation de la pression totale, reliée à celles des pressions partielles en O_2 et $H_2O_{(g)}$, accélère les vitesses d'oxydation des fibres et de la matrice. En outre, la quantité d'oxyde présent au cœur du matériau est augmentée et favorise donc la dissolution du SiC dans B_2O_3 . A P_a , l'augmentation du rapport P_{H_2O}/P_{O_2} , avec un basculement en faveur de P_{H_2O} ($P_{H_2O}/P_{O_2} > 1$), permet également d'accélérer tous les phénomènes de dégradation (§ IV.3.2). Ainsi, des états de dégradations similaires ou supérieures à ceux observés à haute pression peuvent être obtenus à P_a . A titre d'exemple, un vieillissement de 600 h à 0,1 MPa - Air/ H_2O (50/50) permet d'obtenir une diminution de σ_r , une perte de masse et un état de dégradation du renfort comparables à ceux rencontrés après un vieillissement de 600 h à 1 MPa - Air/ H_2O (90/10).

Néanmoins, la représentativité des essais à P_a est limitée dans le cas d'environnements très pénalisants. Ainsi, les vitesses de dégradations obtenues à 1 MPa - Air/ H_2O (80/20) restent supérieures à celles qui caractérisent l'environnement à 0,1 MPa - Air/ H_2O (50/50) (Figures IV.3-5 et IV.2-10). Une nouvelle augmentation du rapport P_{H_2O}/P_{O_2} à P_a permettra sans doute de se rapprocher de la sévérité de l'environnement à 1 MPa - Air/ H_2O (80/20). Par contre, il est probable que les fortes vitesses de dégradation dans les environnements à très haute pression (> 2 MPa) ne puissent être

reproduites à P_a , même avec un mélange extrêmement riche en $H_2O_{(g)}$ de type Air/ $H_2O_{(g)}$ (10/90).

L'analyse des propriétés mécaniques résiduelles, des variations massiques et des observations morphologiques montre que l'environnement à 0,1 MPa - Air/ H_2O (90/10) - $P_{H_2O}/P_{O_2} = 0,56$, n'est pas assez pénalisant pour être représentatif des conditions de corrosion qui règnent à haute pression. Par extension, il est probable que ce soit le cas de tous les environnements à P_a présentant un rapport P_{H_2O}/P_{O_2} inférieur à 1.

V. DURÉE DE VIE DU CERASEP®A410

Synthèse

A 600°C, les mécanismes de protection du CERASEP®A410, pré-endommagé au delà du double de sa limite élastique, sont proches de ceux du SEPCARBINOX®A500. La cicatrisation des microfissures, moins larges que pour le SEPCARBINOX®A500, est efficace dans les environnements à haute pression et à P_a . A 600°C, aucune condition de vieillissement n'a donc affecté significativement les propriétés mécaniques résiduelles à T_a au terme de 600 heures. Toutefois, une oxydation/dissolution locale significative de quelques fibres (réduction de section de 75% en 600 heures dans le B_2O_3 cicatrisant), situées en fond des fissures de pré-endommagement a été identifiée. L'antagonisme des effets de la pression totale et de l'enrichissement du milieu en vapeur d'eau, mis en évidence sur certains échantillons très fissurés, rend difficile la possibilité de reproduire à 600°C et à P_a , le comportement du matériau obtenu à haute pression. A 1200°C, l'oxydation de la matrice génère une grande quantité d'un borosilicate riche en silice qui comble les fissures et les porosités internes. Néanmoins, l'oxydation/dissolution des couches de SiC de la matrice et du revêtement, puis celle des fibres Hi-Nicalon® dans le B_2O_3 du borosilicate, provoquent une chute importante des propriétés mécaniques résiduelles du composite après 600 heures de vieillissement (diminution de la contrainte à rupture de 20 à 75%). Cette dernière est amplifiée par le collage, avec la phase oxyde, des fibres non dissoutes (fragilisation du composite). Ces dégradations sont favorisées par les augmentations de la pression totale et du rapport P_{H_2O}/P_{O_2} qui accélèrent l'oxydation de la matrice et donc l'oxydation/dissolution des fibres. Comme pour le SEPCARBINOX®A500, les dégradations obtenues à 1200°C sous une pression totale de 1 MPa et dans un mélange Air/H₂O (90/10) sont comparables à celles engendrées par un vieillissement à P_a sous Air/H₂O (50/50).

V.1. Durée de vie du CERASEP®A410 à 600°C	95
V.1.1. Propriétés mécaniques post-vieillessement	95
V.1.2. Variations de masse	95
V.1.3. Observations morphologiques	96
V.1.4. Analyses physico-chimiques	99
V.2. Durée de vie du CERASEP®A410 à 1200°C	100
V.2.1. Propriétés mécaniques post-vieillessement	100
V.2.2. Variations de masse	100
V.2.3. Observations morphologiques	102
V.2.4. Analyses physico-chimiques	103
V.3. Bilan - Discussion : Durée de vie du CERASEP®A410	106
V.3.1. Influence de la pression totale (P_{Tot})	106
V.3.2. Influence du rapport P_{H_2O}/P_{O_2}	106
V.3.3. Initiation et propagation de la corrosion	107
V.3.4. Dissolution des fibres Hi-Nicalon®	108
V.3.5. Influence de l'état d'endommagement du matériau avant vieillissement	109
V.3.6. Représentativité des essais à P_a	110

La durée de vie du CERASEP® A410 ($\text{SiC}_f/[\text{Si,C,B}]_m$) a été étudiée à partir de vieillissements réalisés à 600 et 1200°C dans des ambiances Air/ $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ (90/10, 80/20 et 50/50), à pression atmosphérique et à haute pression (0,45 et 1 MPa). Suite aux conséquences du pré-endommagement des barreaux (§ II.1.1.), seules les propriétés mécaniques résiduelles des éprouvettes de type haltère sont exploitées. Ces dernières sont obtenues, à température ambiante (T_a), à partir d'essais de traction monotone ou avec cycles de charge - décharge. Les comportements mécaniques des éprouvettes vieilles sont alors comparés à ceux de composites non vieillis provenant du même lot de fabrication. Les contraintes à rupture des matériaux sont données par rapport à la section initiale du composite avant vieillissement, incluant l'épaisseur du revêtement externe.

Les coupes polies et les faciès de rupture de la grande majorité des éprouvettes vieilles de type barreau et haltère ont été observés, respectivement en microscopie optique et en microscopie électronique à balayage. Enfin, l'étude est complétée par des analyses physico-chimiques qualitatives et semi-quantitatives réalisées à la surface et à cœur des matériaux vieillis afin de caractériser (i) leurs modifications structurales ainsi que (ii) la nature et la composition des oxydes formés. Les différents résultats obtenus sont alors corrélés et permettent de discuter l'influence des paramètres environnementaux sur la durée de vie du matériau.

Ce chapitre est une synthèse des résultats obtenus sur éprouvettes de type haltère qui sont plus largement décrits dans les deux projets de publication (Annexes 7 et 8). Les variations de masse et les observations morphologiques réalisées sur les barreaux vieillis en CERASEP® A410 et en $\text{SiC}_f/\text{SiC}_m$ viennent compléter l'étude.

V.1. Durée de vie du CERASEP® A410 à 600°C

V.1.1. Propriétés mécaniques post-vieillissement

Quelles que soient les conditions de vieillissement, aucune modification significative du comportement mécanique à T_a n'a été observée sur les éprouvettes de type haltère (Annexe 7). Ainsi, les propriétés mécaniques à rupture, la progression de l'endommagement (évolution des modules sécants) et l'évolution des déformations résiduelles sont comparables à celles de matériaux non vieillis. La liaison fibre/matrice n'est donc pas modifiée après des expositions de 600 heures à 600°C dans des environnements humides, notamment à haute pression. Dans ces conditions, la matrice $[\text{Si,C,B}]$ apparaît donc capable de protéger l'interphase de Pyrocarbone (PyC).

V.1.2. Variations de masse

Les variations de masse des éprouvettes de type haltère et barreau sont respectivement présentées en Annexe 7 et à la Figure V.1-1. Elles traduisent un comportement global et sont le résultat de phénomènes simultanés de l'oxydation des différents constituants borés de la matrice et de la volatilisation du B_2O_3 généré. Les gains de masse sont associés à la production d'une phase oxyde alors que les pertes de masses correspondent à des phénomènes plus marqués de volatilisation aboutissant à la récession des couches borées matricielles. La variation massique associée à l'oxydation du PyC est négligeable, compte tenu de sa faible quantité dans le composite.

Les tendances mises en évidence sur la géométrie haltère, sont également observées sur barreaux (Figure V.1-1). En accord avec l'augmentation des surfaces réactives provoquée par un état d'endommagement plus sévère avant vieillissement (§ II.1.1.), les barreaux affichent des variations de

masse quasi-linéaires nettement plus importantes que celles des éprouvettes de type haltère (Facteur 3 à 18). Ainsi, des pertes de masse maximales de 10 et 1% sont respectivement obtenues à pression atmosphérique et à 0,45 MPa. Elles sont à comparer aux gains de masse, allant jusqu'à 6%, qui sont mesurés dans des environnements à plus haute pression (1 MPa).

A P_a , le vieillissement dans le mélange Air/H₂O (50/50) entraîne une vitesse de perte de masse quatre fois plus élevée que pour le mélange Air/H₂O (90/10), cinq fois plus pauvre en vapeur d'eau (Figure V.1-1). Comme pour le SEPCARBINOX® A500 (§ IV.1.2.), l'augmentation de la teneur en vapeur d'eau d'un environnement à P_a favorise la volatilisation de l'oxyde et donc la récession des couches borées de la matrice. Dans le cas de la géométrie haltère, la récession, associée à la perte de masse, n'est pas significative, même après 600 h. Ceci est sans doute dû aux surfaces réactives plus faibles (endommagement limité et fissures plus étroites) qui limitent l'oxydation et la volatilisation. Il est probable que la mise en évidence de l'effet de P_{H_2O} , à P_a , nécessite sur géométrie haltère, des durées de vieillissements plus longues (> 1000 h).

Comme pour le SEPCARBINOX® A500 et la géométrie haltère en CERASEP® A410, des gains de masse quasi-linéaires sont obtenus à 1 MPa (Figure V.1-1). Ils résultent d'une vitesse d'oxydation des couches borées de la matrice qui est supérieure à la vitesse de volatilisation et, dans une moindre mesure, de l'oxydation/dissolution de certaines fibres SiC dans le B₂O₃ de la phase oxyde qui s'accompagne de la formation de silice (Annexe 7). En outre, contrairement à des environnements à P_a , l'enrichissement du milieu en vapeur d'eau favorise, à haute pression, l'oxydation des couches à base de bore et la dissolution des fibres. Ainsi, la multiplication par deux de la teneur en vapeur d'eau double la vitesse de gain de masse du barreau (Figure V.1-1). Cette tendance est également constaté sur le SEPCARBINOX® A500 et sur la géométrie haltère en CERASEP® A410.

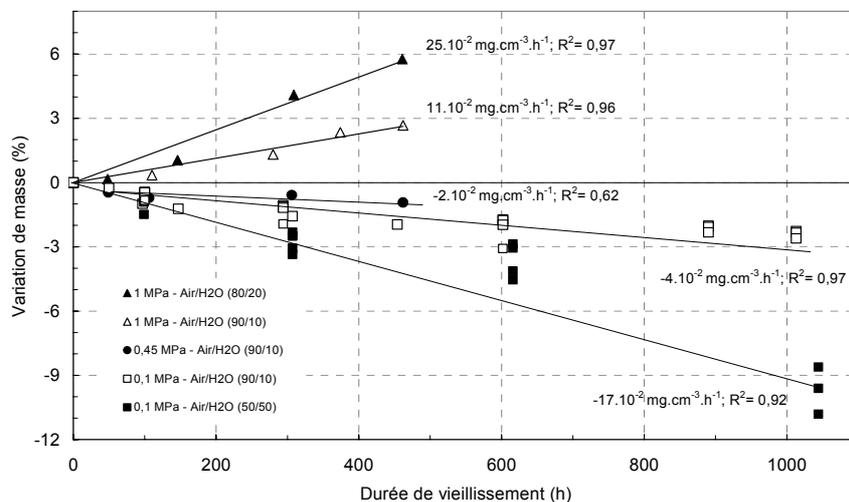


Figure V.1-1 : Variations massiques des éprouvettes de type barreau en CERASEP® A410 vieillies à 600°C dans des environnements variés.

V.1.3. Observations morphologiques

(i) Vieillissements à pression atmosphérique

Comme pour les éprouvettes de type haltère (Annexe 7), les pertes de masse mesurées sur barreaux à P_a sont dues à un phénomène de récession des couches matricielles à base de bore. Les dégradations sont essentiellement localisées au niveau des talons des barreaux (Figure V.1-2). En

effet, ces zones sont fortement endommagées (serrage lors du pré-endommagement) et offrent un accès plus facile à O_2 et H_2O . Ainsi, les dégradations sont principalement localisées dans les premiers fils sous le seal-coat et un gradient de récession matricielle apparaît au sein du composite (Figures V.1-2 et V.1-3). Les analyses morphologiques confirment l'augmentation de la récession avec celle de la teneur en vapeur d'eau (Figures V.1-2 et V.1-3).

(i) Vieillissements à haute pression

Les observations morphologiques confirment que les gains de masse obtenus à 1 MPa sont dus à la production d'une phase oxyde générée par l'oxydation des couches matricielles à base de bore (Figure V.1-4). En effet, bien que l'oxyde ne soit pas visible sur les images, l'endommagement mécanique des fibres SiC témoigne de sa présence lors de la phase de découpe. En effet, son éjection lors de cette étape de préparation de l'éprouvette a provoqué un arrachage de la périphérie des fibres en contact. Toutefois, à ce phénomène s'ajoute une dissolution de certaines fibres SiC par le B_2O_3 de la phase oxyde qui a été mise en évidence sur les faciès de rupture des éprouvettes de type haltère (Annexe 7 et Figure V.1.5). La réduction de section est très localisée mais peut atteindre 75 % après 600 heures de vieillissement. En outre, le faciès de rupture de type miroir (lignes de fracture qui convergent vers le point d'initiation de la rupture de la fibre) confirme que la réduction de section a eu lieu lors du vieillissement [Youngblood, 2001] (Annexe 7). Enfin, aucun endommagement mécanique ou dissolution des fibres ne sont observés au niveau des talons des barreaux vieillis à P_a puisque la grande majorité de l'oxyde a été volatilisée lors du vieillissement (Figure V.1-3).

Les couches borées, oxydées sous une pression totale de 1 MPa, appartiennent au revêtement externe et à la matrice inter-fil située en bordure des porosités internes. Comme à P_a et compte tenu de leur fort état d'endommagement, ce sont essentiellement les talons des barreaux qui sont concernés par le phénomène d'oxydation et de dissolution des fibres. Ainsi, un gradient d'oxydation est mis en évidence à la limite entre la zone utile et le talon (Figure V.1-4). Le faible état de dégradation de la zone utile des barreaux est alors représentatif d'une éprouvette de type haltère. En accord avec la nette augmentation du gain de masse, les analyses morphologiques confirment que le doublement de la teneur en vapeur d'eau dans un environnement à 1 MPa conduit à une extension des zones oxydées et un accroissement du nombre de fibres attaquées par le B_2O_3 .

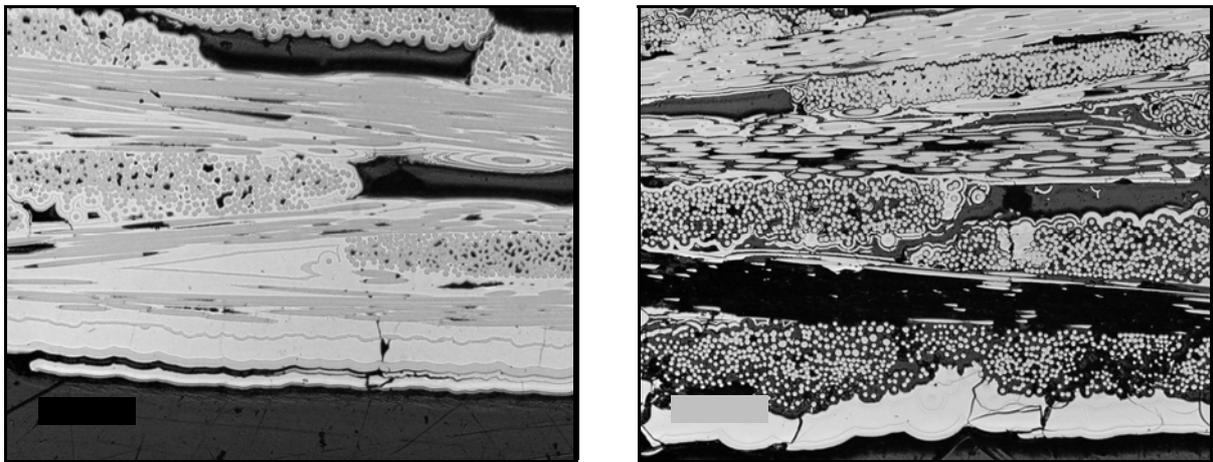
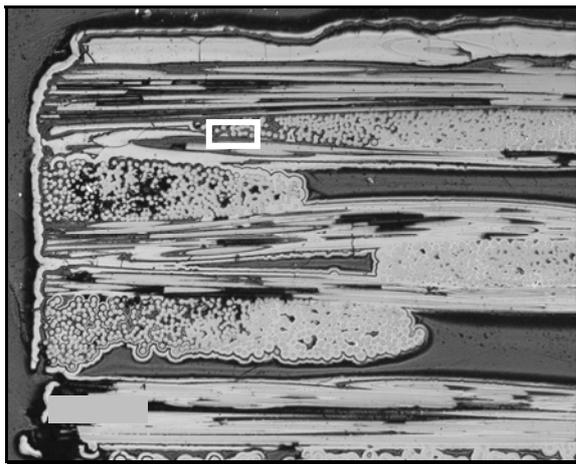


Figure V.1-2 : Micrographies optiques d'un barreau pré-endommagé en CERASEP® A410, vieilli pendant 620 h à 600°C - 0,1 MPa - Air/ H_2O (50/50) montrant l'état de dégradation de la zone utile (gauche) et d'un talon (droite).



consommation totale des couches borées

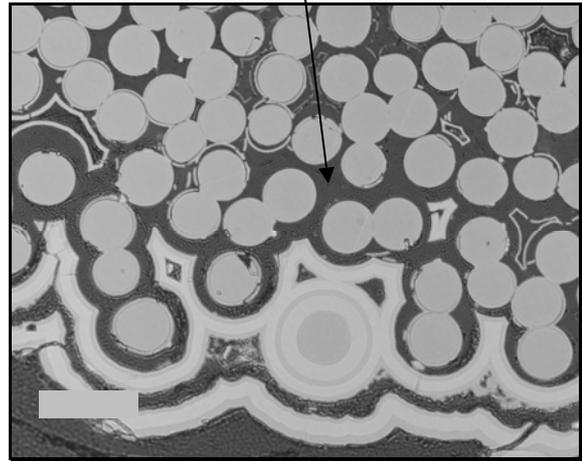


Figure V.1-3 : Micrographies optiques d'un talon d'un barreau pré-endommagé en CERASEP® A410, vieilli pendant 600 h à 600°C - 0,1 MPa - Air/H₂O (90/10) montrant la récession des couches borées de la matrice des fils situés sous le revêtement externe.

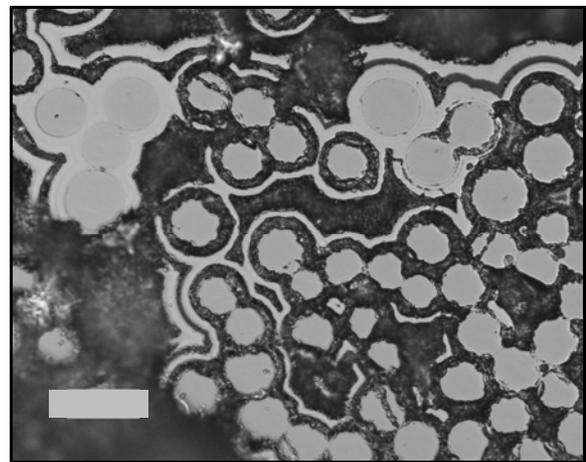
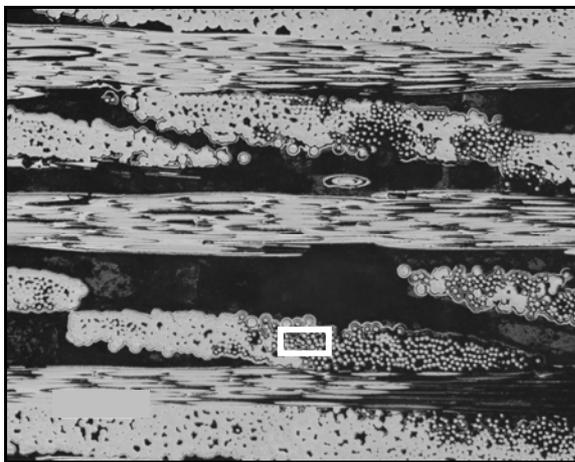


Figure V.1-4 : Micrographies optiques d'un barreau pré-endommagé en CERASEP® A410, vieilli pendant 460 h à 600°C - 1 MPa - Air/H₂O (80/20) montrant l'oxydation de la matrice dans le talon et l'oxydation/dissolution des fibres SiC à la limite zone utile - talon.

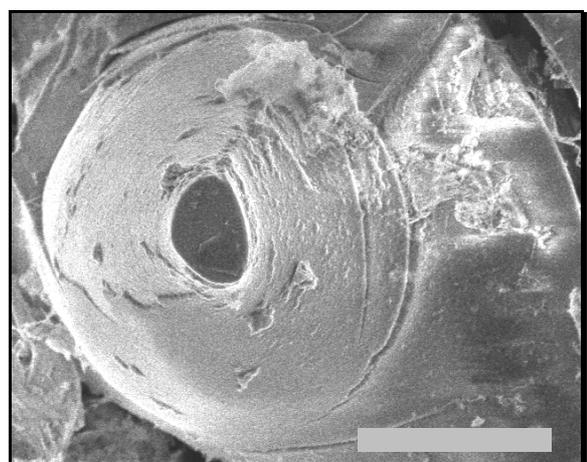
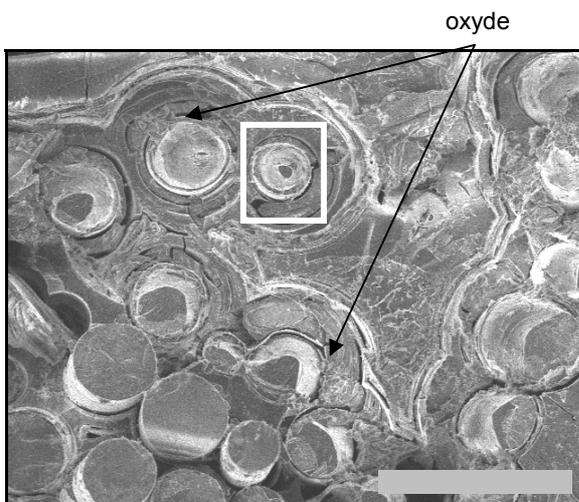


Figure V.1-5 : Fractographies MEB d'une éprouvette de type haltère en CERASEP® A410, vieillie pendant 611 h à 600°C - 1 MPa - Air/H₂O (80/20) montrant l'oxydation de la matrice et l'oxydation/dissolution des fibres SiC.

V.1.4. Analyses physico-chimiques

Les analyses effectuées en Microspectrométrie Raman (MSR) et en Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) ont permis d'identifier les présences de B_2O_3 et de sa forme hydratée H_3BO_3 dans des gouttes d'oxyde, en surface des éprouvettes de type haltère (Annexe 7). En outre, la présence de silice n'a pas été décelée, indiquant ainsi que l'oxyde qui s'écoule à la surface via les fissures de pré-endommagement est très riche en B_2O_3 .

Des analyses en XPS, réalisées à la surface des barreaux vieillis pendant 300 et 1000 heures à 0,1 MPa - Air/ $H_2O_{(g)}$ (50/50), révèlent la présence d'un borosilicate riche en SiO_2 de composition molaire moyenne SiO_2/B_2O_3 (80-85/20-15). Aucune évolution significative de la composition en fonction du temps de vieillissement n'est observée. La présence de B_2O_3 confirme qu'il y a eu écoulement vers la surface, via les fissures pré-existantes, de la phase oxyde formée dans les couches borées internes du revêtement de surface. Néanmoins, la présence de SiO_2 , non détectée en IRTF, est ici présente en quantité significative. Ceci provient de la grande résolution latérale des analyses en XPS. En effet, cette dernière étant de 200 μm , l'analyse s'effectue sur les gouttes de surface mais également sur la couche finale de SiC oxydée. Or, même après un décapage destiné à éliminer les pollution de surface (C, Na,...), cette dernière possède encore une couche de SiO_2 (150 nm environ) facilement détectable en XPS.

V.2. Durée de vie du CERASEP® A410 à 1200°C

V.2.1. Propriétés mécaniques post-vieillessement

Les environnements à haute pression (0,45 et 1 MPa) ou présentant, à P_a , un rapport P_{H_2O}/P_{O_2} élevé (Air/H₂O (50/50)), conduisent à des diminutions importantes des propriétés mécaniques à rupture (Annexe 8). Ainsi, dans l'environnement le plus sévère (1 MPa - Air/H₂O (80/20)), un abattement de σ_r de 70% est obtenu après 300 h d'essai. Les dégradations se traduisent par une rupture fragile et prématurée du composite due à une consommation et à un collage des fibres dans l'oxyde cicatrisant (Annexe 8).

V.2.2. Variations de masse

Comme pour la géométrie haltère, les barreaux présentent des variations de masse significatives qui débutent par un gain de masse rapide tendant à se stabiliser par la suite (Annexe 8 et Figure V.2-1). Ce gain de masse est attribué à la production d'une phase oxyde en grande quantité suite, notamment, à l'oxydation de la matrice. Ainsi, les environnements à haute pression et les milieux riches en vapeur d'eau, à P_a , augmentent notablement la vitesse de prise de masse. A titre d'exemple, la multiplication de la pression totale par un facteur 10 d'un mélange Air/H₂O (90/10), accroît d'un facteur 20 la vitesse de prise de masse d'un barreau (Figure V.2-2). Comme pour la géométrie haltère, ce phénomène est expliqué par les augmentations de P_{O_2} et P_{H_2O} qui favorisent la vitesse d'oxydation de la matrice à haute pression.

Compte tenu du fait que la première mesure de la prise de masse n'est effectuée qu'après 50 h de vieillissement, les vitesses élevées de gain de masse à haute pression sont sous-estimées et sont difficilement comparables entre elles (Figure V.2-2). Les vitesses de gain de masse, déterminées sur barreaux et géométrie haltère, sont similaires excepté pour l'environnement à 0,45 MPa où la vitesse de la géométrie haltère est fortement sous-estimée (en raison d'une première mesure très tardive, après 150 h). Par contre, à P_a , les vitesses sont moindres et leurs estimations plus précises. Ainsi, la géométrie haltère affiche une vitesse trois fois plus élevée que le barreau dans l'environnement à P_a le plus riche en vapeur d'eau (Figure V.2-2). Ceci pourrait être relié au fort endommagement du barreau qui favorise la diffusion de H₂O vers l'oxyde, augmentant par conséquent la volatilisation du B₂O₃.

Conformément à la littérature (§ I.I.1.), les variations massiques des composites en SiC/SiC présentent une évolution para-linéaire dans la majorité des environnements (Figure V.2-3). En accord avec l'absence de couches borées dans la matrice, les gains de masse obtenus sont plus faibles que dans le cas du CERASEP® A410. Ils sont le résultat d'une compétition entre la vitesse d'oxydation parabolique du SiC et celle de volatilisation linéaire de SiO₂ reliées aux valeurs de P_{O_2} et P_{H_2O} . Toutefois, sous 0,1 MPa et Air/H₂O (50/50), la vitesse de volatilisation est suffisamment élevée, par comparaison avec la vitesse d'oxydation, pour entraîner une perte de masse globale du composite dès 300h. La vitesse linéaire de récession k_r est alors de $5,2 \cdot 10^{-3} \text{ mg}_{\text{SiC}} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ et elle est proche de celle déterminée théoriquement ($k_r = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mg}_{\text{SiC}} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) avec le nouveau modèle proposé (§ III.2.2.). Cette récession, directement relié à la valeur très élevée du rapport P_{H_2O}/P_{O_2} , est à opposer au gain de masse quasi-linéaire obtenu à 1 MPa - Air/H₂O (80/20). Ce dernier traduirait la croissance d'une couche de silice poreuse et non protectrice, et serait à attribuer aux fortes P_{O_2} et P_{H_2O} qui accélèrent l'oxydation du SiC et le dégagement des gaz produits, responsable de la porosité de l'oxyde (§ I.I.1.) [More, 2003].

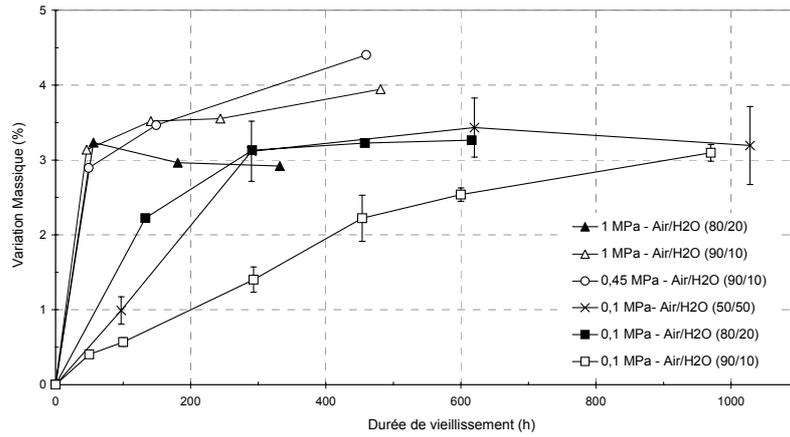


Figure V.2-1 : Variations massiques des barreaux en CERASEP® A410 vieillies à 1200°C dans des environnements variés.

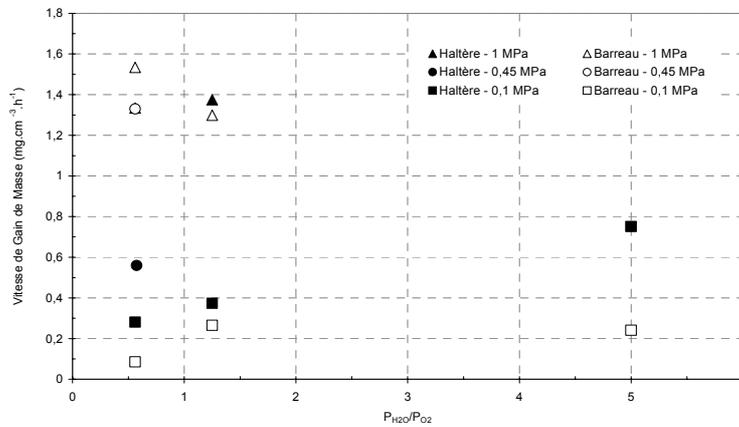


Figure V.2-2 : Comparaison des vitesses linéaires de gain de masse des éprouvettes de type barreau et haltère en CERASEP® A410 vieillies à 1200°C dans des environnements variés.

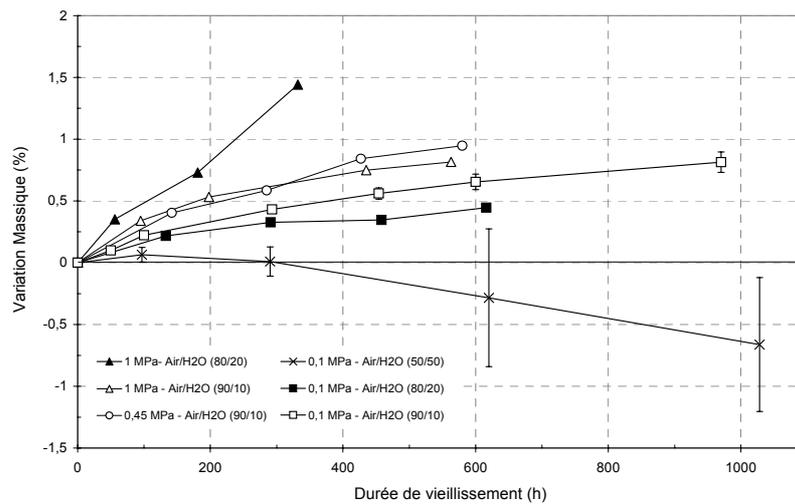


Figure V.2-3 : Variations massiques des éprouvettes en SiC_f/SiC_m vieillies à 1200°C dans des environnements variés

V.2.3. Observations morphologiques

Les analyses morphologiques des coupes polies et des faciès de rupture des éprouvettes de type haltère (Annexe 8) sont en accord avec les observations faites sur barreaux. Ainsi, les environnements à P_a , avec des teneurs en vapeur d'eau de 10 et 20%, conduisent à un état de dégradation limité (Figure V.2-4). Une oxydation des couches matricielles provoquant une production d'oxyde en surface et en périphérie des porosités internes est observée. Cet oxyde remplit les fissures de pré-endommagement et commence à combler certaines porosités internes, en accord avec le ralentissement de la prise de masse. La protection du renfort est efficace et explique la diminution limitée des propriétés mécaniques post-vieillessement. Cependant, les fibres et la matrice en périphérie de certains fils commencent à être consommées (Figure V.2-4). Cette consommation est due à une réaction de dissolution du SiC dans le B_2O_3 de la phase oxyde. Un collage fibre-oxyde est alors noté et il se caractérise par une contrainte interfaciale de cisaillement élevée (liaison chimique SiC/oxyde très forte).

Les environnements à haute pression et celui à 0,1 MPa - Air/ H_2O (50/50) provoquent, comme le montre la diminution des propriétés mécaniques résiduelles, des dégradations importantes de la matrice et du renfort des éprouvettes de géométrie haltère. Ces dégradations sont également observées sur les barreaux, dans des proportions équivalentes. Ainsi, une oxydation importante des couches matricielles produit une phase oxyde qui remplit la plupart des porosités internes du matériau (Figure V.2-5). En outre, les fibres de SiC, en contact avec le B_2O_3 , sont dissoutes et fortement liées entre elles par la phase borosilicatée (Figure V.2-5). Pour les deux géométries d'éprouvette, l'augmentation de la pression totale et de la teneur en vapeur d'eau accroît le nombre et l'étendue des zones dégradées. Ces dernières sont alors maximales dans le cas de l'environnement le plus sévère, à savoir 1 MPa - Air/ H_2O (80/20) (Annexe 8).

La principale différence entre les deux géométries concerne l'état de dégradation du revêtement externe. En effet, à conditions de vieillissement équivalentes et en accord avec leur fort endommagement avant vieillissement, le seal-coat des talons des barreaux est toujours beaucoup plus oxydé que celui de leur zone utile et donc aussi des éprouvettes de type haltère.

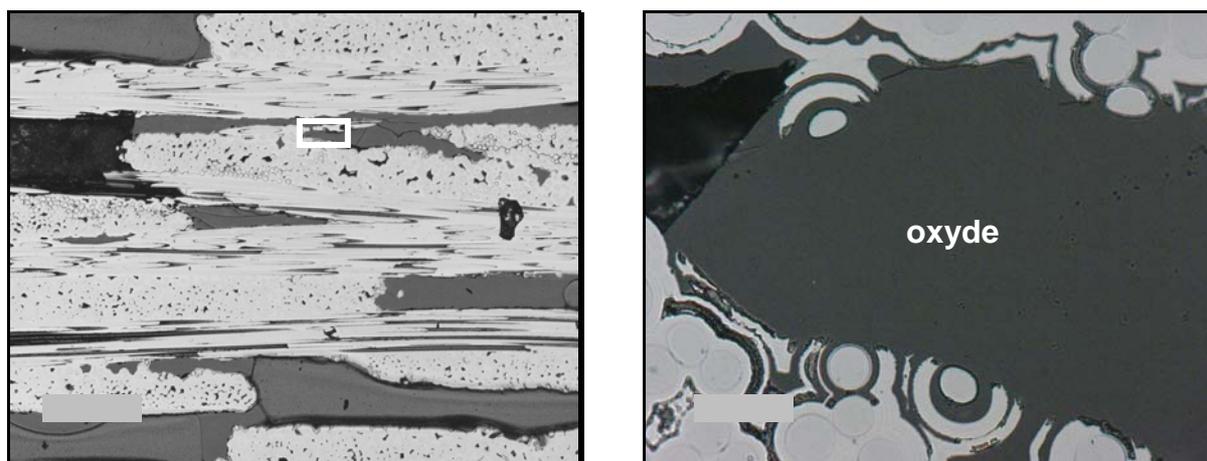


Figure V.2-4 : Micrographies optiques du cœur d'un barreau pré-endommagé en CERASEP® A410, vieilli pendant 600 h à 1200°C - 0,1 MPa - Air/ H_2O (90/10), montrant un état de dégradation limité et l'initiation de l'oxydation/dissolution des fibres SiC en contact avec la phase oxyde.

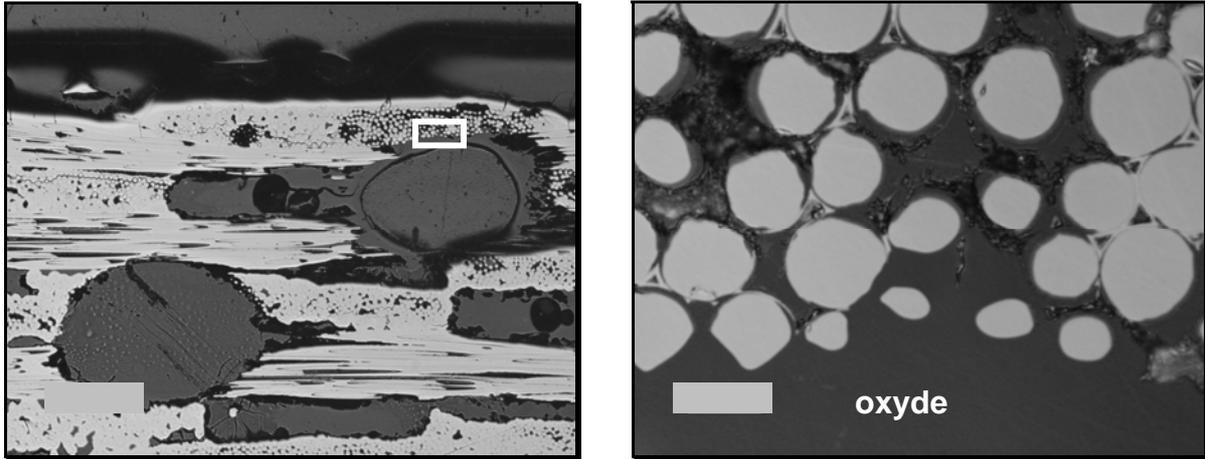


Figure V.2-5 : Micrographies optiques d'un talon d'un barreau pré-endommagé en CERASEP® A410, vieilli pendant 480 h à 1200°C - 1 MPa - Air/H₂O (90/10), montrant un état de dégradation très avancé ainsi que l'oxydation/dissolution des fibres SiC et leur collage dans la phase oxyde.

V.2.4. Analyses physico-chimiques

L'oxyde à cœur des éprouvettes de type haltère, analysé par EPMA, est un borosilicate riche en silice dont la teneur molaire en B₂O₃ est comprise entre 5 et 20% (Annexe 8). La faible teneur en B₂O₃ est due à sa grande volatilité dans les milieux humides et à la dissolution du SiC qui enrichit la phase oxyde en silice. En outre, il semble que les conditions de vieillissement influencent peu la composition du borosilicate. Une diminution de la teneur en Bore de l'oxyde est mise en évidence à la périphérie des fibres SiC attaquées dans les environnements à 0,1 MPa - Air/H₂O (90/10) et Air/H₂O (50/50) (Annexe 8).

Des analyses ont également permis de caractériser la phase oxyde qui bouche les fissures de pré-endommagement du revêtement externe après 600 h de vieillissement à 0,1 MPa - Air/H₂O (90/10) (Figure V.2-6). Ainsi, le borosilicate, riche en silice, a une composition molaire moyenne SiO₂/B₂O₃ (88-84/12-16). En outre, des analyses similaires ont été menées sur le barreau vieilli pendant 600 h dans l'environnement à 0,1 MPa - Air/H₂O (50/50). En accord avec la plus forte teneur en H₂O_(g), le borosilicate cicatrisant, de composition molaire moyenne SiO₂/B₂O₃ (94-96/6-4), est plus pauvre en B₂O₃.

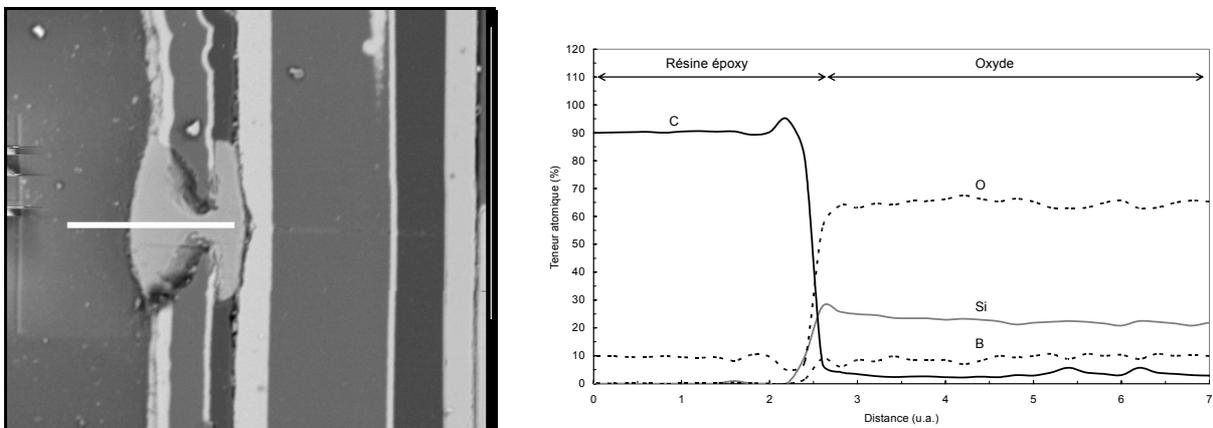


Figure V.2-6 : Profil en ligne réalisé en EPMA donnant la composition de la phase oxyde qui remplit une fissure de pré-endommagement du revêtement externe d'un barreau en CERASEP® A410 vieilli à 1200°C - 0,1 MPa - Air/H₂O (90/10) pendant 600 h.

Des analyses en Diffraction des RX ont été réalisées en surface d'éprouvettes vieilles à 0,45 MPa - 1200°C - Air/H₂O_(g) (90/10) - 8 cm.s⁻¹ (Figure V.2-7). Comme pour le SEPCARBINOX® A500 (§ IV.2-4), la croissance d'une couche de SiO₂ entièrement ou partiellement cristallisée de type cristobalite (SiO₂ (c)) a été identifiée. La dévitrification dès 1200°C est due à la présence d'impuretés alcalines contenues dans le matériau lui-même et dans le tube d'essai en alumine. Par ailleurs la vapeur d'eau favorise leur transport et accélère le processus de cristallisation [Opila, 1994 et Opila, 1999_a]. Il est intéressant de noter la présence minoritaire d'une autre forme de SiO₂ cristallisée, à savoir la forme Tridymite (SiO₂ (t)) dont l'intensité du pic caractéristique augmente avec le temps de vieillissement par comparaison avec celui de la forme Cristobalite.

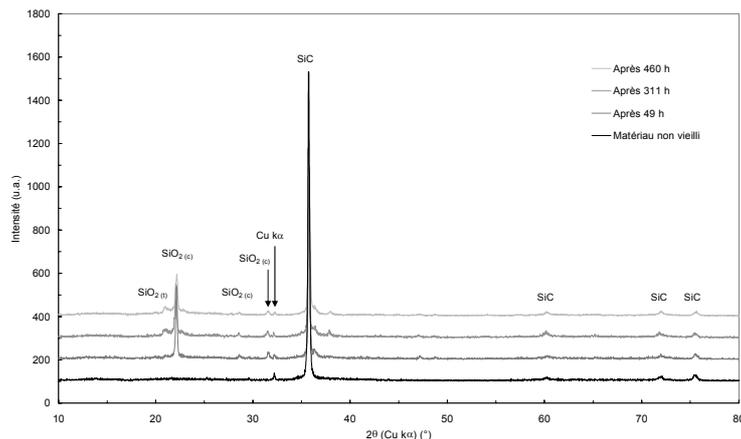


Figure V.2-7 : Diffractogrammes RX de la surface de barreaux pré-endommagés en CERASEP® A410 et vieillis à 1200°C - 0,45 MPa - Air/H₂O (90/10) jusqu'à 480 h.

Des analyses en Microspectrométrie Raman ont été menées sur le dépôt d'oxyde situé au niveau des fissures de pré-endommagement, en surface des barreaux vieillis à 0,45 MPa - Air/H₂O_(g) (90/10) jusqu'à 460 h. Confirmant les résultats des analyses en EPMA et en DRX précédemment évoqués, les présences de cristobalite (2 pics intenses à 227 et 423 cm⁻¹), de B₂O₃ (1 pic peu intense à 809 cm⁻¹) ont été identifiées. En outre, 2 pics intenses à 1348 et 1609 cm⁻¹ témoignent de la présence de carbone libre organisé qui est due à l'oxydation des couches de carbures matricielles et à la cristallisation des couches de B₄C et Si-B-C (graphitisation du carbone en excès par rapport à la composition stœchiométrique du B₄C cristallisé). Dans le cas de systèmes similaires soumis à des atmosphères oxydantes, la présence de carbone libre est thermodynamiquement prévue et vérifiée expérimentalement dans le cas de très faibles P_{O2} au voisinage de la surface du matériau [Martin, 2003 et McKee, 1984].

La cristallisation des couches à base de bore (§ I.1.2.) provoque des sur-contraintes locales dont la relaxation engendre des fissures non traversantes de forme lenticulaire (Figure V.2-8). Les couches borées de forte épaisseur sont plus sensibles à ce phénomène car elles s'accommodent moins facilement de ces surcontraintes. Ainsi, les fissures se développent essentiellement dans les couches borées du revêtement externe et ne se propagent pas à travers les séquences de SiC. L'influence de ce phénomène sur la résistance à la corrosion du CERASEP® A410 apparaîtrait donc mineure.

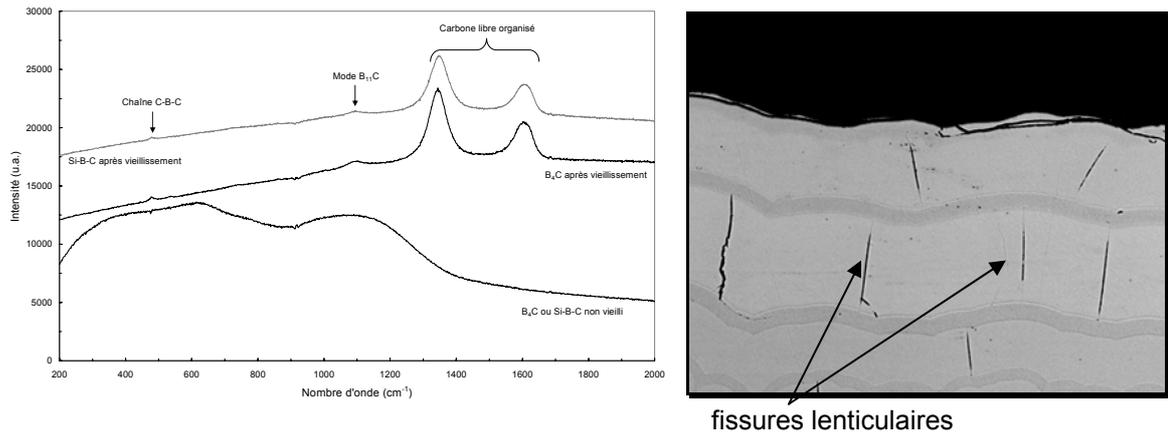


Figure V.2-8 : Spectrogrammes Raman des couches à base de bore du revêtement externe d'une éprouvette en CERASEP® A410 vieillie à 1200°C - 0,1 MPa - Air/H₂O (50/50) pendant 600 h.

V.3. Bilan - Discussion : Durée de vie du CERASEP® A410

V.3.1. Influence de la pression totale (P_{Tot})

A 600°C, les variations massiques, nettement plus importantes sur barreaux que sur éprouvettes de type haltère (Annexe 7), confirment que l'augmentation de pression favorise l'oxydation des couches à base de bore et la production d'une phase oxyde en quantité plus importante qu'à P_a . Contrairement à P_a , aucune récession des couches borées n'intervient mais le comblement rapide des fissures, associé à une importante production d'oxyde, favorise la dissolution locale des fibres situées en fond de fissure. En effet, l'oxyde s'écoule le long des fissures de pré-endommagement pour atteindre la fibre et accélère son oxydation (Annexe 7 et figure IV.1.5.). En dépit d'une vitesse d'oxydation/dissolution relativement élevée à 600°C (réduction de section jusqu'à 75% en 600 heures), l'attaque des fibres semble limitée par l'ouverture des fissures de pré-endommagement et reste donc localisée sur une faible longueur. Conformément à ces observations, des scénarii de dégradation du composite sont proposés en Annexe 7. Cependant, au bout de 600 heures d'exposition, le nombre de fibres et d'interphases attaquées reste limité et n'a pas d'influence significative sur le comportement mécanique post-vieillessement du matériau à T_a (Annexe 7).

A 1200°C, les variations de masse des barreaux sont comparables à celles des éprouvettes de type haltère (Annexe 8 et § V.2.2.). L'augmentation de la pression totale se traduit par un accroissement de la vitesse d'oxydation des composites, entraînant un remplissage des porosités internes et des fissures de pré-endommagement. La dégradation du renfort est alors provoquée par l'oxydation/dissolution des fibres SiC au contact du B_2O_3 de la phase oxyde. Outre la diminution du nombre de fibres supportant la charge, la dissolution entraîne également un collage des fibres entre elles (ponts d'oxyde). Ceci se caractérise par des contraintes interfaciales de cisaillement élevées qui favorisent la rupture fragile du matériau (Annexe 8). L'oxydation de la matrice et l'oxydation/dissolution des fibres conduisent à un front de dégradation du matériau, qui prend naissance en périphérie des porosités internes, puis se propage dans les trois directions de l'espace. Les propriétés mécaniques des éprouvettes haltère diminuent avec l'extension des zones dégradées.

V.3.2. Influence du rapport P_{H_2O}/P_{O_2}

(i) A 600°C

Les variations de masse des barreaux vieillis à P_a (Figure V.1-1) ont mis en évidence que l'augmentation de la teneur en vapeur d'eau du milieu favorise la volatilisation du B_2O_3 , produit par oxydation des couches à base de bore. Le phénomène se traduit par une augmentation de la perte de masse et est comparable à celui observé sur SEPCARBINOX® A500 (§ IV.1.2.), l'oxydation du renfort en moins. Les observations morphologiques confirment ces interprétations (§ V.1.3.), et les explications évoquées dans le cas du SEPCARBINOX® A500 (§ IV.3.2) restent valable pour décrire le comportement de la matrice du CERASEP® A410 à P_a . Toutefois, en relation avec la dispersion matériaux et de faibles valeurs, les variations de masse des éprouvettes de type haltère n'ont pas permis de mettre en évidence l'influence du rapport P_{H_2O}/P_{O_2} observé sur barreaux (Annexe 7).

Pour des raisons similaires à celles évoquées dans le cas du SEPCARBINOX® A500 (§ IV.3.2.), l'augmentation de la teneur en vapeur d'eau à haute pression favorise la production d'oxyde. Ceci se traduit par un accroissement de la vitesse de gain de masse des barreaux et des éprouvettes de type haltère (Figure V.1-1 et Annexe 7) et entraîne une augmentation des zones oxydées et du nombre de

fibres Hi-Nicalon® oxydées/dissoutes. Ces dernières restent néanmoins en quantité très limitée puisque les propriétés mécaniques post-vieillessement restent maintenues à T_a (Annexe 7).

(ii) A 1200°C

L'influence du rapport P_{H_2O}/P_{O_2} a été mise en évidence sur éprouvettes de type haltère (Annexe 8) et confirmée sur les barreaux. En effet, en accord avec l'accélération de la vitesse de gain de masse du matériau, l'augmentation du rapport P_{H_2O}/P_{O_2} accroît la vitesse d'oxydation de la matrice et favorise l'oxydation/dissolution des fibres SiC dans le B_2O_3 de la phase oxyde. Cela se traduit par une fragilisation du composite (collage fibre/oxyde) associée à une diminution des propriétés mécaniques résiduelles (Annexe 8) et une extension des zones dégradées (Annexe 8, § V.2.3.). $H_2O_{(g)}$ est bien connue pour augmenter la vitesse d'oxydation du SiC (augmentation de la perméabilité de SiO_2 vis-à-vis de O_2 § I.1.1.). sa vitesse de récession dans des conditions adéquates (0,1 MPa - Air/ H_2O (50/50) (Figure V.2-3). Toutefois, les éprouvettes de type barre et haltère, vieillessement dans un environnement identique présentent un net gain de masse après 600 h d'essai. Il est principalement dû au phénomène de dissolution des fibres SiC dans le B_2O_3 qui s'accompagne de la production de silice. En outre, cette dernière est relativement stable à cœur du matériau puisque les vitesses de gaz y sont faibles et donc la volatilisation très limitée (§ I.1.1. et § III.2.3.).

V.3.3. Initiation et propagation de la corrosion

(i) A 600°C

L'initiation de la corrosion a lieu au niveau du revêtement externe du matériau selon un processus similaire à celui du matériau SEPCARBINOX® A500 (§ IV.3.4). La principale différence concerne le nombre de chemins d'accès, plus faible dans le cas du CERASEP® A410, car réduit aux seules fissures de pré-endommagement. La protection matricielle de l'interphase en PyC du CERASEP® A410 est alors d'autant plus efficace dans les milieux très pénalisants tels que l'environnement à 0,1 MPa - Air/ H_2O (50/50). Les phénomènes majeurs de dégradation à cœur concernent l'oxydation et/ou la récession des couches borées matricielles au niveau des fissures de pré-endommagement, en périphérie des porosités internes. A haute pression, la cicatrisation de fissures est rapide mais la grande quantité d'oxyde produit favorise l'oxydation/dissolution locale mais marquée des fibres situées en fond de fissure. Cependant, après 600 heures de vieillissement, cette dégradation reste mineure et sans influence sur le comportement mécanique du composite à T_a (Annexe 7). De la même façon que pour le SEPCARBINOX® A500 (§ IV.3.4.), les faces usinées possédant un revêtement moins épais, offrent souvent la protection la plus faible à la matrice des fils sous-jacents.

(ii) A 1200°C

Comme pour le SEPCARBINOX® A500, l'initiation de la corrosion s'effectue au niveau du revêtement externe (§ IV.3.4). Un dépôt de silice croît en surface de la couche finale de SiC et l'oxydation des couches borées internes produit un borosilicate qui s'écoule par les fissures de pré-endommagement. Toutefois, cette cicatrisation des fissures, partielle et/ou trop lente, ne permet pas d'éviter une diffusion des espèces O_2 et $H_2O_{(g)}$ à l'intérieur du composite. Elles provoquent une oxydation de la matrice inter-fil le long des fissures de pré-endommagement, accompagnée d'un remplissage des porosités internes par la phase oxyde. Le B_2O_3 , contenu dans cette phase oxyde, accélère, au contact des fils, une oxydation des couches en SiC puis des fibres Hi-Nicalon® (dissolution). Le front de dégradation, initié en périphérie des porosités internes, progresse à cœur

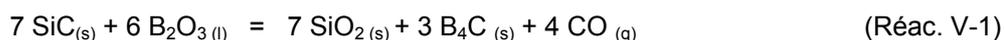
dans les trois directions de l'espace. Dans des conditions favorisant une vitesse d'oxydation rapide, tels que les environnements très humides ou à haute pression, les zones dégradées sont très étendues et la consommation totale de certains fils, associée au collage fibre/oxyde, provoque une fragilisation du matériau et une diminution catastrophique de ses propriétés mécaniques résiduelles (Annexe 8). Contrairement au SEPCARBINOX® A500, la dégradation du renfort par dissolution, enrichit la phase oxyde, en silice. Ainsi, la perte des propriétés mécaniques à T_a du CERASEP® A410 est associée à un gain de masse du matériau.

V.3.4. Dissolution des fibres Hi-Nicalon®

L'accroissement de l'oxydation des fibres de SiC en présence de B_2O_3 (dissolution) est le phénomène majeur de dégradation du CERASEP® A410 à $1200^\circ C$ (§ V.2.3. et Annexe 8). Il a été déjà observé sur CERASEP® A410 dans le cas d'essais de fluage à $1300^\circ C$ sous air [Farizy, 2002] mais le nombre des fibres attaquées était faible. Dans cette étude, il est observé dans tous les environnements à $1200^\circ C$ et est favorisé par l'augmentation de P_{O_2} et P_{H_2O} (B_2O_3 produit en plus grande quantité). A $1200^\circ C$, un appauvrissement en B_2O_3 de la phase borosilicatée a été mis en évidence par EPMA autour des fibres de SiC en cours de dissolution (Annexe 8). En outre, bien que seules les fibres situées en fond de fissure soient attaquées (quelques fibres par fil), une oxydation/dissolution significative peut intervenir dès $600^\circ C$ dans les environnements à 1 MPa (réduction de section de 75% en 600 heures). Ceci est dû à la grande quantité de B_2O_3 produite à haute pression (P_{O_2} élevée) et à la durée relativement longue du vieillissement. De plus, bien que limitée, la diffusion de O_2 vers l'interphase de PyC et les fibres se poursuit à travers le B_2O_3 . En effet, le coefficient de diffusion de O_2 dans B_2O_3 est beaucoup plus élevé que dans SiO_2 [Schlichting, 1982; Schlichting, 1984 et Martin, 2003]. Le PyC peut donc être oxydé, permettant ainsi les contacts directs fibre/ B_2O_3 . Enfin, pour les fibres situées en fond de fissure, la déviation de la fissure au niveau de l'interphase entraîne des décohésions fibre/interphase et interphase/matrice qui peuvent favoriser l'oxydation de l'interphase puis celle des fibres.

L'oxydation/dissolution du SiC a déjà été observée dans le cas de l'oxydation de l'interphase BN de composites Hi-Nicalon®/SiC soumis à un environnement contenant O_2 et H_2O , à haute vitesse (Mach 0,3) et à 0,1 MPa, entre 600 et $900^\circ C$ [Ogbuji, 1998 ; Ogbuji, 1999 ; Ogbuji, 2000] (§ I.2.5.). Toutefois, la quantité de B_2O_3 produite est beaucoup plus faible que dans les conditions à haute pression de cette étude car le BN est présent en faible quantité (interphase). Ainsi, les dégradations se limitent à l'apparition de ponts de SiO_2 entre fibres, sans réduction significative de leur section.

D'après le diagramme quaternaire Si-B-C-O, le SiC et le B_2O_3 ne peuvent coexister à l'équilibre car il n'y a aucune conode entre eux [Martin, 2003]. Si la quantité de B_2O_3 en contact avec le SiC est suffisante, les phases à l'équilibre sont alors $B_2O_3/SiO_2/C/B_4C$. Sous Argon, l'oxydation du SiC, directement par B_2O_3 est thermodynamiquement prévu à $1200^\circ C$ [Hatta, 2003] :



A $1200^\circ C$, l'énergie libre de la réaction (Réac V-1) est négative à partir d'une P_{CO} inférieure à 0,0381 atm (condition satisfaite dans une atmosphère d'Argon).

En présence d' O_2 et de B_2O_3 (cas de cette étude), deux mécanismes d'oxydation du SiC peuvent être discutés. Le premier est une oxydation directe du SiC par le B_2O_3 selon une réaction du type (Réac V-1). B_4C , instable en présence d'oxygène, s'oxyde alors en B_2O_3 . Une équation bilan de dissolution du SiC du type (Réac. I.2-5) peut être écrite [Ogbuji, 1998].

L'autre mécanisme envisagé est une oxydation du SiC par O₂ (Réac. I.1-2), suivie de la formation d'un mélange intime SiO₂-B₂O₃ (réseau borosilicaté avec liaisons Si-O-B). Ainsi, le caractère passivant de la silice est fortement abaissé et la diffusion de O₂ vers le SiC est favorisée. En outre, ce mécanisme est en accord avec la diminution de la teneur en B₂O₃ de la phase oxyde mise en évidence autour des fibres du CERASEP® A410 exposé à 1200°C - 0,1 MPa - Air/H₂O (50/50) et (90/10) pendant 600 heures (Annexe 8). Une étude en Résonance Magnétique Nucléaire du Solide (RMN) sur la structure d'oxydes amorphes x SiO₂ - (1-x) B₂O₃ [Wüllen, 2002], élaborés entre 1450 et 1550°C, a montré qu'un réseau borosilicaté (mélange intime SiO₂-B₂O₃ avec liaisons Si-O-B) peut s'accommoder d'un maximum de 0,48 moles de B₂O₃ par mole de SiO₂. Au delà de 0,48 moles, correspondant à un mélange SiO₂-B₂O₃ (68/32), deux phases coexistent. L'une est un mélange intime borosilicaté et l'autre est une phase B₂O₃ pure. Ainsi, à 1200°C, O₂ diffuserait via un réseau borosilicaté (liaisons Si-O-B détectées en IRTF dans la phase oxyde du SEPCARBINOX® A500, § IV.2.4.) alors qu'à 600°C, ce serait à travers une phase B₂O₃ pure. En effet, la température de 600°C serait trop faible pour permettre la création de liaisons Si-O-B en quantité significative (liaisons non détectées en IRTF, § V.1.4.).

Actuellement, le mécanisme envisagé, expliquant l'accélération de l'oxydation du SiC en présence de B₂O₃, serait un mélange des deux précédents dans lequel B₂O₃ et O₂ sont des oxydants directs du SiC. Toutefois, une étude spécifique en atmosphère inerte (sans O₂) serait à mener pour pouvoir statuer sur le mécanisme réactionnel mis en jeu. De plus, des études cinétiques devront être également réalisées afin de déterminer la température seuil du phénomène et son évolution avec la température.

V.3.5. Influence de l'état d'endommagement du matériau avant vieillissement

L'influence de l'état d'endommagement initial est mis en évidence en comparant les variations de masse et les analyses morphologiques des éprouvettes de géométries barre et haltère. Ces comparaisons montrent que l'effet du fort état d'endommagement des barreaux est beaucoup plus marqué à 600 qu'à 1200°C. En effet, les pertes de masse des barreaux vieillis dans le mélange Air/H₂O (90/10) après 600 h sont 3 à 5 fois plus importantes que pour les éprouvettes de géométrie haltère (§ V.1.3). Ce décalage est dû aux augmentations des surfaces réactives et des chemins de diffusion pour O₂ et H₂O_(g), respectivement provoquées par les dégradations des talons du barre (délaminage des couches du seal-coat et fissuration à coeur) (Figures V.1-2 et V.1-3). Dans les environnements à haute pression et pour des raisons similaires, les gains de masse à 600°C - 1 MPa - Air/H₂O (80/20) et (90/10) sont 16 à 18 fois plus importants sur barreaux que sur géométrie haltère après des vieillissements respectifs de 450 et 600 heures. En outre, la dissolution des fibres, génératrice de silice (gain de masse), y est évidemment plus marquée que pour les éprouvettes de géométrie haltère.

A 1200°C, les vitesses d'oxydation de la matrice sont très élevées et l'endommagement initial du matériau influence relativement peu la vitesse de gain de masse du composite, notamment à haute pression (§ V.2.2.). En outre, excepté le seal-coat toujours plus oxydé dans le cas des barreaux (§ V.2.3.), les analyses morphologiques montrent que les états de dégradation du coeur des deux géométries sont comparables. La vitesse de dégradation du matériau à 1200°C apparaît suffisamment rapide pour ne pas être influencé par son état d'endommagement avant vieillissement.

V.3.6. Représentativité des essais à P_a

(i) A 600°C

D'après l'ensemble des résultats obtenus sur CERASEP® A410 et pour des raisons similaires à celles du matériau SEPCARBINOX® A500 (§ IV.3.6), il semble qu'il ne soit pas possible de reproduire à P_a , les dégradations observées à haute pression. Ceci est lié au comportement de la matrice et à son architecture (positions relatives des couches de B_4C et Si-B-C). En effet, l'augmentation du rapport P_{H_2O}/P_{O_2} renforce, à P_a , le phénomène de récession des couches borées alors que c'est un phénomène d'oxydation, générateur d'un borosilicate cicatrisant, qui prédomine à haute pression et accélère l'oxydation des fibres (dissolution). Toutefois, il pourrait être intéressant d'utiliser des mélanges gazeux O_2/H_2O avec une teneur en O_2 élevée (50 kPa ou plus) afin d'obtenir, à P_a , des environnements favorisant nettement plus l'oxydation que la volatilisation.

(ii) A 1200°C

Les corrélations des différents résultats obtenus sur les géométries barreaux et haltère montrent que l'augmentation de la pression totale et du rapport P_{H_2O}/P_{O_2} accélèrent les vitesses d'oxydation matricielle et d'oxydation/dissolution des fibres. Par conséquent, il apparaît que l'augmentation du rapport P_{H_2O}/P_{O_2} dans les environnements à P_a permette de reproduire des dégradations comparables à celles rencontrées dans les milieux à haute pression. Ainsi, la variation de masse, la diminution de la contrainte à rupture à T_a , l'évolution des modules sécants, la variation des déformations résiduelles à chaque cycle et la nature des dégradations d'une éprouvette de type haltère vieillie pendant 600 heures à 0,1 MPa - Air/ H_2O (50/50) - $P_{H_2O}/P_{O_2} = 5$ sont comparables à celles de l'éprouvette vieillie à 1 MPa - Air/ H_2O (90/10) - $P_{H_2O}/P_{O_2} = 0,56$ pendant 600 heures (Annexe 8). L'équivalence de ces deux environnements a déjà été notée dans le cas du SEPCARBINOX® A500 (§ IV.3.6.). Comme pour ce dernier, une augmentation supplémentaire du rapport P_{H_2O}/P_{O_2} (> 5) devrait permettre de se rapprocher des conditions de corrosion testées les plus sévères, c'est à dire 1 MPa - Air/ H_2O (80/20) - $P_{H_2O}/P_{O_2} = 1,25$. Par contre, il est aussi probable que les fortes vitesses de dégradation dans les environnements à très haute pression (> 2 MPa) ne puissent être reproduites à P_a , même avec un mélange extrêmement riche en $H_2O_{(g)}$ de type Air/ $H_2O_{(g)}$ (10/90).

L'analyse des propriétés mécaniques résiduelles, des variations massiques et des observations morphologiques montre que les environnements à 0,1 MPa - Air/ H_2O (90/10) - $P_{H_2O}/P_{O_2} = 0,56$ et Air/ H_2O (80/20) - $P_{H_2O}/P_{O_2} = 1,25$, ne sont pas assez pénalisants pour être représentatif des conditions de corrosion qui règnent à haute pression. Par extension, il est probable que ce soit le cas de tous les environnements à P_a avec un rapport P_{H_2O}/P_{O_2} inférieur ou proche de 1.

CONCLUSION GÉNÉRALE

BILAN DE L'ÉTUDE

Les composites thermostructuraux à matrice séquencée CERASEP®A410 ($\text{SiC}_f/[\text{Si,C,B}]_m$) et SEPCARBINOX®A500 ($\text{C}_f/[\text{Si,C,B}]_m$) sont destinés à remplacer les super-alliages comme éléments de structure des parties chaudes des moteurs aéronautiques. Des phases borées sont incorporées au sein de leur matrice base SiC pour allonger leur durée de vie sous sollicitation thermo-mécanique et dans des environnements oxydants. Ainsi, la génération d'une phase oxyde borosilicatée sous air en dessous de 600°C permet de combler les microfissures matricielles et de limiter la diffusion des espèces oxydantes vers le renfort fibreux et l'interphase. Cependant, la vapeur d'eau, produit de combustion des hydrocarbures, provoque la volatilisation de la phase borosilicatée sous forme d'espèces hydroxydes. Ce phénomène est susceptible de réduire l'efficacité de la protection du composite dans les environnements des moteurs aéronautiques.

L'objectif de cette étude était d'identifier et de comprendre les phénomènes physico-chimiques qui gouvernent la corrosion des composites CERASEP®A410 et SEPCARBINOX®A500, dans des environnements représentatifs des conditions de corrosion des moteurs aéronautiques. La principale originalité de ces travaux a été l'étude de l'influence de la pression totale (de 0,1 à 1 MPa) sur les mécanismes de protection de ces matériaux dans des environnements Air/ $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$, à température intermédiaire (600°C) et à haute température (1200°C).

La première partie du mémoire a été consacrée à la présentation des constituants des matériaux CERASEP®A410 et SEPCARBINOX®A500. Ainsi, une description et un bilan du comportement en corrosion des différentes séquences de la matrice, de l'interphase et des différentes fibres ont été effectués. Ensuite, la méthode d'élaboration, la morphologie, les propriétés mécaniques et un bilan des résultats de durée de vie de chacun des matériaux ont été détaillés. La présentation du contexte de l'étude s'est achevée avec une synthèse des résultats de durée de vie des composites thermostructuraux base SiC, concurrents des matériaux étudiés.

Près de 15000 heures d'essai de corrosion à haute température ont été réalisées dans le cadre de cette étude dont environ 5000 à haute pression. Ces vieillissements ont été menés dans des installations dont la mise en place a été effectuée lors de la première année de la thèse. Ainsi, un appareillage innovant permettant de réaliser des essais de corrosion à haute pression, dans des ambiances contrôlées Air/ $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$, et trois bancs de vieillissements à pression atmosphérique, fonctionnant avec des ambiances contrôlées $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_{(g)}$, ont été installés. Leurs principes de fonctionnement ont été décrits et l'installation haute température - haute pression a fait l'objet d'un article dans le cadre du congrès international HTCMC5 [Quémard, 2004_a].

En plus des matériaux CERASEP®A410 et SEPCARBINOX®A500, des vieillissements complémentaires ont été réalisés sur des matériaux de référence tels que des dépôts de SiC, de B_4C et de Si-B-C, des échantillons de SiO_2 ainsi que des composites de type $\text{SiC}_f/\text{SiC}_m$ et C_f/SiC_m . La résistance à la corrosion des matériaux, vieillis pendant des durées atteignant un millier d'heures, a été identifiée à partir de la mesure de leurs variations de masse et des observations morphologiques de coupes polies et de faciès de rupture, respectivement en microscopie optique et en microscopie électronique à balayage. Ces données expérimentales ont permis d'expliquer et de discuter le comportement mécanique résiduel des matériaux vieillis, déterminé à partir d'essais à T_a , en traction monotone et en traction avec cycles de charge-décharge. Les procédures employées pour les vieillissements et pour les essais mécaniques ont été détaillées.

De nombreuses analyses physico-chimiques ont également été menées sur les oxydes formés en surface et à cœur des matériaux. Ainsi, la Microspectrométrie Raman, la Diffraction des Rayons X et la Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier ont permis d'analyser la nature et la structure des phases oxydes par identification des liaisons chimiques et des états de cristallisation. La composition atomique des phases oxydes a été obtenue à partir d'analyses en Spectroscopie de Photons X, en Micro-analyse par spectrométrie de Rayons X et en Spectroscopie d'Electrons Auger. Le choix de la technique dépendait de la quantité d'oxyde susceptible d'être analysée et de la nature du support (coupe polie ou faciès de rupture).

Des travaux théoriques traitant de la volatilisation des oxydes B_2O_3 et SiO_2 ont permis d'appréhender l'influence de la pression totale sur la récession des carbures SiC et B_4C . Ainsi, la propension du B_2O_3 à se volatiliser est, du point de vue thermodynamique, 10^4 à 10^5 fois supérieure à celle de SiO_2 , quelles que soient la température et la pression totale considérées [Quémard, 2004_b]. En outre, des calculs thermodynamiques, effectués avec le programme CHEMSAGE [Ericksson, 1990], ont fourni les données nécessaires pour modéliser la volatilisation des oxydes. En effet, un modèle analytique, basé sur les équations de diffusion de Stephan-Maxwell, a été proposé pour déterminer la vitesse de volatilisation du B_2O_3 et de SiO_2 . Cette approche, validée par comparaison des résultats des calculs avec des données expérimentales issues de la littérature et de cette étude, permet de prévoir l'ordre de grandeur des vitesses de récession de revêtements de SiC et de B_4C dans les environnements des moteurs aéronautiques. Ces travaux ont donné lieu à deux articles qui ont été publiés dans les comptes rendus des congrès HTCMC5 [Quémard, 2004_b] et JNC14 [Quémard, 2005].

Les vitesses de récession théoriques du SiC et du B_4C sont plus favorisées par l'augmentation de la pression totale que par celle de la vitesse des gaz. En outre, les profils de composition de la phase gazeuse dans l'épaisseur de la couche limite de diffusion en fonction des conditions environnementales (température, pression totale, vitesse des gaz, composition du mélange H_2O/N_2) peuvent être déterminés. Ceci a permis de s'assurer que dans les conditions de corrosion de l'étude, les volatilisations de SiO_2 et du B_2O_3 sont contrôlées uniquement par les réactions de surface (régime réactionnel). L'approche théorique a également permis de montrer qu'il est possible de reproduire les vitesses de récession des carbures, à $1200^\circ C$ et à haute pression, à partir d'essais à pression atmosphérique mais avec une teneur en vapeur d'eau plus élevée.

L'axe principal du travail concernait l'étude de la résistance à la corrosion des matériaux SEPCARBINOX[®]A500 et CERASEP[®]A410. Sur la base des résultats expérimentaux et de leurs corrélations, des mécanismes d'initiation et de propagation de la corrosion ont été proposés pour chacun des matériaux et pour chacune des deux températures d'essai (600 et $1200^\circ C$). En outre, les influences des paramètres environnementaux tels que la pression totale, la durée des essais et les pressions partielles de O_2 et H_2O ainsi que des paramètres propres aux matériaux tels que l'état d'endommagement avant vieillissement et l'épaisseur du revêtement externe ont été mises en évidence et discutées. Enfin, l'analyse des données expérimentales a permis de statuer sur la représentativité des essais de corrosion à pression atmosphérique et la possibilité d'en extrapoler les résultats pour prévoir le comportement du matériau à haute pression.

Les dégradations du SEPCARBINOX[®]A500 débutent avec l'oxydation de son revêtement externe et la génération d'une phase oxyde borosilicatée au sein des micro-fissures pré-existantes. A $600^\circ C$, la protection des fibres est efficace à haute pression et les propriétés mécaniques résiduelles à température ambiante sont conservées au moins jusqu'à 600 heures d'exposition. L'augmentation

de la pression totale favorise l'oxydation de la matrice et renforce sa capacité de cicatrisation. A l'opposé, un fort accroissement du rapport P_{H_2O}/P_{O_2} à P_a augmente la volatilisation de l'oxyde cicatrisant B_2O_3 et favorise ainsi l'oxydation des fibres. Une diminution des propriétés mécaniques résiduelles est alors mise en évidence après 600 heures de vieillissement ou après 1000 heures avec un revêtement externe deux fois plus épais. L'antagonisme des effets de la pression totale et de l'enrichissement en vapeur d'eau du milieu rend difficile la possibilité de reproduire à pression atmosphérique et dans des mélanges Air/ $H_2O_{(g)}$, le comportement du matériau obtenu à haute pression. La progression hétérogène de la corrosion est favorisée par les fissures pré-existantes (intra-fil et dans le revêtement), les porosités internes débouchantes et le délaminage des couches du revêtement ("écaillage").

A 1200°C, la très forte réactivité des fibres de carbone vis-à-vis de O_2 et de $H_2O_{(g)}$, met en défaut la capacité de protection de la matrice [Si,C,B]. Ainsi, la génération, en grande quantité, d'un borosilicate riche en silice ne suffit pas à combler rapidement les nombreux chemins d'accès vers le cœur du SEPCARBINOX®A500 (fissures pré-existantes, porosités débouchantes,...). En outre, l'étude a principalement porté sur un lot de matériaux dont le revêtement présente une forte tendance à "l'écaillage". Ceci, associé à l'oxydation rapide le long des fibres et à l'oxydation/dissolution des couches de SiC de la matrice dans le B_2O_3 du borosilicate, conduisent à une dégradation catastrophique du matériau en quelques centaines d'heures (perforation et diminution de la contrainte à rupture de 40 à 80%). L'augmentation de la pression totale et du rapport P_{H_2O}/P_{O_2} accélèrent notablement l'oxydation des fibres et la production d'oxyde qui favorise à son tour l'oxydation/dissolution du SiC. Ainsi, l'état de dégradation d'un composite vieilli à 1 MPa - Air/ H_2O (90/10) - $P_{H_2O}/P_{O_2}= 0,56$ est proche de celui d'un matériau testé à pression atmosphérique, dans un environnement plus riche en vapeur d'eau (Air/ H_2O (50/50) - $P_{H_2O}/P_{O_2}= 5$). De plus, les environnements à P_a avec un rapport P_{H_2O}/P_{O_2} inférieur à 1 ne semblent pas assez pénalisants pour être représentatif des conditions de corrosion qui règnent à haute pression. A 600, comme à 1200°C, l'augmentation de l'épaisseur du revêtement allonge les chemins de diffusion, accroît la surface réactive de la matrice et réduit donc les quantités de O_2 et $H_2O_{(g)}$ qui atteignent les fibres. La protection du matériau est par conséquent renforcée à 600°C mais elle reste très insuffisante à 1200°C.

Au bilan, les résultats obtenus à 600°C sur SEPCARBINOX®A500 montrent que la matrice [Si,C,B] permet un gain de protection significatif en comparaison avec la matrice constituée uniquement de SiC. Ces résultats devront être confirmés (essais sous sollicitation mécanique et essais de corrosion longs, > 1000 h) mais ils sont encourageants dans la perspective d'applications à température intermédiaire (< 800-900°C), à haute pression et dans des mélanges gazeux avec un rapport P_{H_2O}/P_{O_2} peu supérieur à 1. Ce type d'environnement devrait constituer un domaine de fonctionnement optimum du SEPCARBINOX®A500. En effet, une température de 800-900°C et un rapport P_{H_2O}/P_{O_2} inférieur ou proche de 1 permettrait de conserver une vitesse de cicatrisation suffisamment élevée en comparaison avec la vitesse d'oxydation des fibres. Les éprouvettes utilisées dans le cadre des travaux sont potentiellement plus sensibles à la corrosion que des pièces élaborées car elles possèdent des faces usinées avec une épaisseur de revêtement externe relativement faible. Néanmoins, d'après cette étude, un environnement humide (teneur en $H_2O_{(g)} \geq 10\%$) à 1200°C et à haute pression constitue un domaine de fonctionnement critique du SEPCARBINOX®A500 où sa durée de vie est susceptible d'être très réduite. Ce domaine peut être étendu au delà de 1200°C et 1 MPa (accroissement attendu des vitesses de dégradation) mais aussi à plus basse température (vers 900-1000°C). En effet, les vitesses d'oxydation des fibres vis à vis de O_2 et de $H_2O_{(g)}$ pourraient être

déjà trop élevées pour que la matrice puisse en assurer une protection efficace, même à pression atmosphérique.

A 600°C, les mécanismes de protection du CERASEP®A410, pré-endommagé au delà de sa limite élastique, sont proches de ceux du SEPCARBINOX®A500. Ainsi, les vieillissements à haute pression provoquent une cicatrisation rapide des fissures de pré-endommagement. Cependant, ceci peut entraîner une oxydation/dissolution locale et significative d'un petit nombre de fibres (réduction de section de 75% en 600 heures), situées en fond de ces fissures. En effet, le B₂O₃ de la phase cicatrisante, formée en grande quantité à haute pression, s'écoule le long des fissures et attaque la fibre directement et/ou facilite son oxydation en profitant (i) d'une oxydation de l'interphase de PyC (diffusion de O₂ à travers B₂O₃) et (ii) des décohésions fibre/interphase engendrées par les déviations de fissure. Néanmoins, après 600 heures de vieillissement, l'oxydation/dissolution ne concerne que les fibres situées en fond de fissure ou à proximité des fissures de pré-endommagement (quelques fibres par fil) et n'affecte donc pas significativement les propriétés mécaniques à température ambiante. Le CERASEP®A410, même pré-endommagé, reste moins fissuré que le SEPCARBINOX®A500 (pas de fissuration intra-fil et ouverture des fissures plus faibles), ce qui lui permet de protéger efficacement l'interphase de PyC dans les milieux favorisant la volatilisation du B₂O₃ et la récession des couches borées tels qu'à 0,1 MPa - Air/H₂O (50/50) - P_{H₂O}/P_{O₂} = 5. Comme pour le SEPCARBINOX®A500, l'antagonisme des effets de la pression totale et de l'enrichissement du milieu en vapeur d'eau, mis en évidence sur des éprouvettes très fissurées (barreaux), rend difficile la possibilité de reproduire à 600°C et à P_a, le comportement du CERASEP®A410 à haute pression.

A 1200°C, l'oxydation de la matrice génère une grande quantité d'un borosilicate riche en silice qui comble les fissures et les porosités internes. Néanmoins, l'oxydation/dissolution des couches de SiC de la matrice, puis celle des fibres Hi-Nicalon® dans le B₂O₃ du borosilicate, provoquent une chute importante des propriétés mécaniques résiduelles du composite après 600 heures de vieillissement (diminution de la contrainte à rupture de 20 à 75%). Cette dernière est amplifiée par le collage, avec la phase oxyde, des fibres non dissoutes (fragilisation du composite). Ces dégradations sont favorisées par les augmentations de la pression totale et du rapport P_{H₂O}/P_{O₂} qui accélèrent l'oxydation de la matrice, la perméabilité de l'oxyde et donc la quantité d'oxyde générée. Au même titre que le SEPCARBINOX®A500, les dégradations obtenues sous une pression totale de 1 MPa et dans un mélange Air/H₂O (90/10) sont comparables à celles engendrées par un vieillissement à pression atmosphérique sous Air/H₂O (50/50). De plus, les environnements à P_a avec un rapport P_{H₂O}/P_{O₂} inférieur ou proche de 1 ne semblent pas assez pénalisants pour être représentatif des conditions de corrosion qui règnent à haute pression.

Comme pour le SEPCARBINOX®A500, les résultats obtenus à 600°C sur CERASEP®A410, montrent que la matrice [Si,C,B] permet un gain de protection significatif en comparaison avec la matrice constituée uniquement de SiC. Des essais de durée de vie sous sollicitation mécanique et des essais de corrosion plus longs (> 1000 h) devront confirmer ces résultats mais ils sont encourageants dans la perspective d'applications à température intermédiaire (< 900-1000°C) et à haute pression. Ce type d'environnement, moins limité en terme de rapport P_{H₂O}/P_{O₂} que pour le SEPCARBINOX®A500, devrait constituer un domaine de fonctionnement optimum du CERASEP®A410. En effet, une température de 900-1000°C devrait permettre de conserver une vitesse de cicatrisation élevée associée à une vitesse de dissolution du SiC encore compatible avec une propagation lente des dégradations. De la même façon que pour le SEPCARBINOX®A500, les éprouvettes utilisées dans le cadre de ces travaux possèdent un revêtement moins épais que les pièces élaborées et sont donc potentiellement plus sensibles à la corrosion. Toutefois, à 1200°C et dans des milieux humides à

haute pression (teneur en $H_2O_{(g)} \geq 10\%$), la réaction d'oxydation/dissolution des fibres de SiC dans la phase oxyde est relativement rapide et peut dégrader notablement le matériau. Ce type d'environnement constitue donc un domaine de fonctionnement critique du CERASEP®A410. Il peut être étendu au delà de 1200°C et 1 MPa (accroissement attendu des vitesses de dégradation) mais surtout à plus basse température (vers 1000-1100°C). En effet, la quantité d'oxyde en contact et la vitesse de dissolution des fibres pourraient être déjà suffisamment importantes pour provoquer des dégradations significatives du matériau.

Finalement, les points forts du SEPCARBINOX®A500 vis à vis de sa résistance à la corrosion sont :

- la génération d'une phase oxyde borée, dès une température inférieure à 600°C, qui permet un gain significatif en terme de protection du renfort en comparaison avec un C_f/SiC_m d'ancienne génération.
- un renfort en carbone inerte vis à vis de la phase oxyde protectrice et notamment du B_2O_3 .

Néanmoins, les points faibles du SEPCARBINOX®A500 demeurent principalement:

- les chemins d'accès nombreux pour O_2 et $H_2O_{(g)}$ avec (i) de larges fissures pré-existantes intra-fil (ouverture d'environ 1 μm) et dans le revêtement externe (ouverture jusqu'à 3-4 μm) qui défavorisent la cicatrisation, (ii) des porosités internes débouchantes et (iii) une tendance du seal-coat à "s'écailler" (délaminage des couches).
- un renfort en carbone qui présente un domaine d'oxydation active dès une température inférieure à 500°C et dont la vitesse d'oxydation augmente considérablement avec les accroissements de la température et des pressions partielles en O_2 et $H_2O_{(g)}$.
- une phase protectrice borosilicatée qui peut être volatilisée sous l'effet de la vapeur d'eau dès une température inférieure à 600°C.

Pour le CERASEP®A410, ses points forts vis-à-vis de la résistance à la corrosion sont essentiellement:

- la génération d'une phase oxyde borée, dès une température inférieure à 600°C, qui permet un gain significatif en terme de protection de l'interphase en comparaison avec un $SiC_f/PyC_i/SiC_m$ d'ancienne génération.
- l'absence de fissures pré-existantes (fibre et matrice de type carbure) qui facilite la protection matricielle et une tendance des couches du seal-coat au délaminage qui est limitée.
- une fibre qui possède un domaine d'oxydation passive étendu (formation de silice).

Toutefois, comme le SEPCARBINOX®A500, le CERASEP®A410 possède des points faibles qui vont limiter sa durée de vie. Ce sont surtout :

- une phase protectrice borosilicatée qui peut être volatilisée sous l'effet de la vapeur d'eau dès une température inférieure à 600°C.

- un renfort dont l'oxydation est fortement accélérée au contact du B_2O_3 de la phase oxyde cicatrisante dès au moins $600^\circ C$. De plus, la vitesse d'oxydation/dissolution augmente avec la quantité de B_2O_3 en contact (vitesse d'oxydation de la matrice s'accroît avec P_{O_2} et P_{H_2O}) et la température (mécanisme de dissolution supposé thermo-activé).

D'après cette étude, le gain de performance, en terme de protection contre l'environnement, dû à l'utilisation de fibres Hi-Nicalon[®] pour renforcer la matrice séquencée [Si,C,B] n'apparaît pas justifié leur grande différence de coût avec les fibres de carbone ex-Pan. En effet, au terme de 600 heures de vieillissement, la résistance à la corrosion du CERASEP[®]A410 est surtout supérieure à celle du SEPCARBINOX[®]A500, à pression atmosphérique et à $600^\circ C$ dans les environnements très humides (teneur en $H_2O_{(g)}$ de 50%) ainsi que dans les milieux moins humides (teneur en $H_2O_{(g)}$ inférieure à 20%), à pression atmosphérique et à $1200^\circ C$.

PERSPECTIVES

A la suite de cette étude, plusieurs perspectives apparaissent et méritent d'être citées. Du point de vue théorique, il serait intéressant d'appliquer l'approche de la volatilisation des oxydes, développée au cours de l'étude, à des systèmes plus réactifs tels que l'oxydation des fibres de carbone. Les calculs thermodynamiques dans le système hétérogène $C_{(s)}/O_{2(g)}/CO_{x(g)}$ seront alors à réaliser.

Dans cette étude, les essais de corrosion à haute température ont été menés sans sollicitation mécanique et les propriétés mécaniques ont été déterminées, après vieillissement, à température ambiante (T_a). Le principal effet de l'application d'une contrainte est d'éviter la re-fermeture totale ou partielle des micro-fissures de la matrice suite à un effet d'origine thermique. A titre d'exemple, une fissure de 6 μm de large à T_a dans un revêtement de SiC déposé sur un C_f/C_m se referme de 50% vers 600°C [Kobayashi, 2003]. L'application d'une contrainte ne peut donc que retarder ou empêcher la cicatrisation des fissures et favoriser l'oxydation du renfort et/ou de l'interphase. En outre, la présence d'oxyde solide à T_a peut influencer certaines propriétés mécaniques du matériau qui le seraient moins à chaud telles que le transfert de charge fibre/matrice (pontage entre fibres) et le module d'Young (cicatrisation des fissures et augmentation de la continuité des blocs de matrice). Ainsi, un comportement satisfaisant d'un matériau obtenu après un essai de corrosion statique doit être impérativement confirmé par un essai de durée de vie sous sollicitation mécanique dans un environnement équivalent. En outre, les effets d'un cyclage mécanique et thermique n'ont pas été appréhendés pendant ces travaux or ils peuvent influencer l'écoulement de l'oxyde et donc sa capacité à combler la fissure et protéger le renfort. A l'opposé, les cyclages peuvent limiter le temps d'accès des espèces oxydantes dans les fissures et le temps de contact des fibres Hi-Nicalon[®] avec le B_2O_3 . Ces aspects seront à prendre en compte dans les études futures.

La pression totale est apparue comme un facteur influençant significativement la corrosion des matériaux à matrice séquencée [Si,C,B]. Cette étude a montré qu'il sera difficile de reproduire à partir de mélanges Air/ $H_2O_{(g)}$ à pression atmosphérique et à 600°C, le comportement en corrosion des composites sous haute pression. En outre, à 1200°C, l'équivalence des environnements à pression atmosphérique apparaît limitée pour des pressions totales supérieures à 2 MPa. Il pourrait donc être envisagé de mettre au point une installation capable de réaliser des essais de durée de vie à haute pression sous sollicitation mécanique et dans des ambiances Air/ $H_2O_{(g)}$. Une version de ce type d'installation, qui permet de réaliser des essais de durée de vie à 1500°C sous une pression totale de 0,6 MPa avec un mélange Air/ H_2O (75/25), existe au Japon [Harada, 2003 et Harada, 2004]. Cependant, d'après les renseignements obtenus lors du congrès HTCMC5, la technologie employée apparaît peu robuste (casse fréquente de l'enceinte de vieillissement en alumine) et la longueur des éprouvettes ne peut dépasser 65 mm.

L'influence de la vitesse des gaz n'a pas été étudiée expérimentalement lors de cette étude car les moyens d'essai ne permettaient de travailler qu'à des vitesses limitées (5 à 10 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$). Or, les très hautes vitesses ($\geq 15 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), caractérisant les environnements des moteurs aéronautiques, amplifient significativement les phénomènes de récession de surface du SiC [Robinson, 1999 et Yuri, 2000] et pourraient participer significativement à la dégradation des revêtements des composites à matrice séquencée [Si,C,B]. Des essais de corrosion sous sollicitation mécanique dans des ambiances à P_a et à haute vitesse pourraient permettre de tenir compte de ce phénomène. Ces essais de durée de vie nécessiteraient la mise en place d'un brûleur à P_a sur une machine de traction [Yun, 2002]. Celui-ci

est alimenté par du carburant dont la combustion génère des gaz contenant 10% de vapeur d'eau avec une vitesse de 100 m.s^{-1} (Mach 0,3). La zone utile de l'éprouvette testée est alors placée dans la flamme du brûleur.

Le rapport $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{O}_2}$ est apparu comme un facteur influençant significativement la capacité de protection des composites à matrice séquencée. Or, les environnements des moteurs aéronautiques, en conditions de combustion riche ($\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \approx 12\text{-}13\%$ et $\text{O}_2 \approx 0\%$) ou pauvre ($\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \approx 10\text{-}12\%$ et $\text{O}_2 \approx 2\text{-}10\%$) [Robinson, 1997] sont proches de ceux qui sont étudiés dans le brûleur à haute température et à haute pression de NASA (Figure 1). Il serait donc pertinent d'envisager des essais de vieillissement à haute pression avec des rapports $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{O}_2}$ très élevés. Ces derniers pourraient être plus pénalisants que ceux réalisés pendant cette étude et permettraient de mieux rendre compte de la résistance à la corrosion du CERASEP[®]A410 et du SEPCARBINOX[®]A500 en conditions de service.

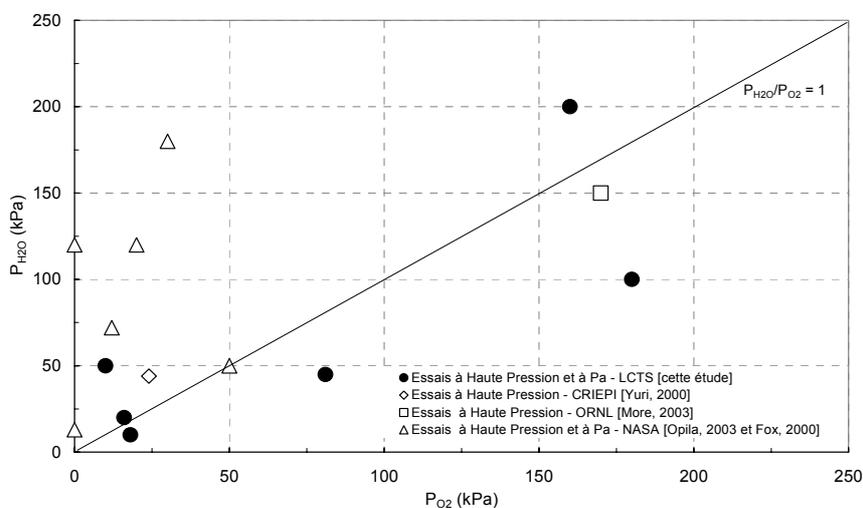


Figure 1 : Compositions des environnements utilisés pour les vieillissements de composites base SiC à 1200°C.

Cette étude ne permet pas de donner une tendance sur la durée de vie des matériaux à matrice séquencée à une température inférieure à 600°C. Pour cela, il sera nécessaire de déterminer avec précision les températures seuils d'oxydation et les cinétiques réactionnelles associées des fibres de carbone ex-PAN, du B_4C et du Si-B-C ainsi que celles de volatilisation du B_2O_3 , du mélange $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ et enfin d'oxydation/dissolution des fibres de SiC dans le B_2O_3 . En outre, Il serait intéressant d'étudier la dissolution de différents types de fibre de SiC (Hi-Nicalon[®], Hi-Nicalon[®]S, Sylramic[®]i-BN,...) en atmosphères neutre et oxydante. Enfin, l'influence de la température sur la cinétique réactionnelle doit être déterminée dans une large gamme, de la température seuil jusqu'à 1400°C.

Les limites des domaines de fonctionnement optimum et critique des matériaux à matrice séquencée ont été estimées précédemment. Néanmoins, pour les déterminer plus précisément, des essais de corrosion à 1 MPa et à 900°C dans des ambiances Air/ $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ (90/10) pourraient être envisagés.

A court terme, une solution pour augmenter la durée de vie à 1200°C du SEPCARBINOX[®]A500 et du CERASEP[®]A410 serait de leur adjoindre une barrière environnementale oxyde ou non-oxyde. Cette "armure" dont le but est de limiter la diffusion de O_2 et $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ vers le cœur du matériau devra posséder une stabilité thermique importante, une bonne résistance à la vapeur d'eau, une bonne adhésion au composite et une résistance importante à la fissuration lors des cycles thermiques et

mécaniques. Le développement de ces protections externes fait actuellement l'objet de nombreux travaux en Europe, aux Etats-Unis et au Japon. Ainsi, les revêtements oxydes les plus prometteurs sont séquencés et sont basés sur le système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopé aux Terres Rares de type BSAS ($\text{Ba}_x\text{-Sr}_y\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) [Jacobson, 2001 et Lee, 2003] et sur le système $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ [Goswami, 2004]. Pour les barrières non-oxydes, les développements se portent sur des mélanges de carbures et de borures avec, entre autres, les systèmes $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ ou $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ [Levine, 2002]. Il sera sans doute indispensable de tester le comportement de composites à matrice [Si,C,B], revêtus par ces barrières, dans des environnements à haute température et à haute pression.

L'amélioration des performances du CERASEP[®]A410 à 1200°C passe par la réduction de la réactivité des fibres SiC vis-à-vis du B_2O_3 . Outre, la possibilité d'une barrière environnementale déjà évoquée, d'autres stratégies sont envisageables. La première est de stabiliser la phase oxyde avec l'ajout d'un élément dans la matrice dont l'oxydation formerait un composé défini stable avec le B_2O_3 [Grente, 2003 et Grente, 2004]. Idéalement, une autre stratégie serait de protéger les fibres avec une interphase résistante à l'oxydation et inerte vis-à-vis du B_2O_3 (dissolution limitée et pas de formation d'un composé défini). Plus réaliste, le remplacement de la séquence de SiC la plus proche de la fibre par un carbure moins réactif vis à vis de B_2O_3 (TiC,...) pourrait permettre de protéger plus efficacement la fibre. Enfin, une dernière solution est d'élaborer une version spécifique du CERASEP[®]A410 pour les applications à haute température, où les composés de la matrice à base de bore tels que le B_4C seraient en plus faible quantité et/ou plus éloignés des fibres.

Cette étude a mis en évidence les influences de l'épaisseur du revêtement externe et de la présence de défauts d'élaboration, initiateurs de la corrosion du SEPCARBINOX[®]A500. Il apparaît indispensable de déterminer le meilleur compromis pour obtenir un revêtement séquencé suffisamment épais pour être protecteur mais avec une tendance des couches au délaminage minimisée ("écaillage" du revêtement). L'infiltration de la préforme doit être également améliorée afin de diminuer le nombre de porosités internes connectées avec l'environnement extérieur.

I. Acte de congrès sans comité de lecture

L. Quémard, F. Rebillat, A. Guette et H. Tawil, "Simulation des environnements de moteurs aéronautiques : mise en œuvre à l'échelle laboratoire", Journées annuelles du Groupement Français de la Céramique (GFC), 16 - 18 Mars, Bordeaux, France (2004).

II. Actes de congrès avec comité de lecture

L. Quémard, F. Rebillat, A. Guette et H. Tawil, "Development of an original design of high temperature - high pressure furnace", Proceedings of High Temperature Ceramic Matrix Composites 5 (HTCMC5), 12 - 16 Septembre, Seattle, E.U., édité par M. Singh, R. Kerans, E. Lara-Curzio et R. Naslain, publié par The Am. Ceram. Soc., 543-48 (2004). *Présenté en Annexe 1.*

L. Quémard, F. Rebillat, A. Guette, H. Tawil, A. Pisch et C. Bernard, "Thermodynamic study of $B_2O_{3(l)}$ reactivity in $H_2O_{(g)}/N_2_{(g)}/O_2_{(g)}$ atmospheres at high pressure and high temperature", Proceedings of High Temperature Ceramic Matrix Composites 5 (HTCMC5), 12 - 16 Septembre, Seattle, E.U., édité par M. Singh, R. Kerans, E. Lara-Curzio et R. Naslain, publié par The Am. Ceram. Soc., 327-32 (2004). *Présenté en Annexe 2.*

L. Quémard, F. Rebillat, A. Guette et H. Tawil, "Etude de la tenue en atmosphère corrosive du SiC CVD à haute température et à haute pression", Comptes Rendus des Quatorzièmes Journées Nationales sur les Composites (JNC14), 22 - 24 Mars, Compiègne, France, publiés par M. Benzeggagh et J. Lamon, [3] 1255-63 (2005). *Présenté en Annexe 3.*

L. Quémard, F. Rebillat, A. Guette, H. Tawil et C. Louchet-Pouillierie, "Comportement en atmosphère corrosive, à haute température et à haute pression d'un composite à matrice céramique base SiC", Comptes Rendus des Quatorzièmes Journées Nationales sur les Composites (JNC14), 22 - 24 Mars, Compiègne, France, publiés par M. Benzeggagh et J. Lamon, [3] 1245-53 (2005).

L. Quémard, F. Rebillat, A. Guette, H. Tawil et C. Louchet-Pouillierie, "Durability of self-sealing ceramic matrix composites $SiC_p/[Si,C,B]_m$ for aeronautic applications", soumis à 12th European Conference on Composite Materials (ECCM 12), 29 Août - 1^{er} Septembre, Biarritz, France (2006).

III. Projets de publication

L. Quémard, F. Rebillat, A. Guette, H. Tawil et C. Louchet-Pouillierie, "Self-Healing Mechanisms of a SiC Fiber Reinforced Multi-Layered Ceramic Matrix Composite in a High Pressure Steam Environment". Soumis au J. Eur. Ceram. Soc. (2005). *Présenté en Annexe 7.*

L. Quémard, F. Rebillat, A. Guette, H. Tawil et C. Louchet-Pouillierie, "Degradation Mechanisms of a SiC Fiber Reinforced Self-Sealing Matrix Composite in Simulated Combustor Environments". Soumis au J. Eur. Ceram. Soc. (2005). *Présenté en Annexe 8.*

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[Avril, 2005]

L. Avril, F. Rebillat, S. Le Gallet, C. Louchet, A. Guette et R. Naslain, "Oxidation kinetics of silicon carbide fibers", à soumettre à J. Eur. Cer. Soc. (2005).

[Bird, 1960]

R. B Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, "Transport Phenomena", édité par John Wiley and Sons New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 508-13 (1960).

[Bouillon, 2000]

E. Bouillon, F. Abbe, S. Goujard, E. Pestourie, G. Habarou et B. Dambrine, "Mechanical and thermal properties of a self sealing matrix composite and determination of the life time duration", 24th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials and Structures: A Volume 21, Issue 3 (2000).

[Bouillon, 2002_a]

E. Bouillon, F. Lamouroux, L. Baroumes, J. C. Cavalier, P. Spriet et G. Habarou, "An improved long life duration CMC for jet aircraft engine applications", Proceedings of ASME TURBO EXPO 2002, GT-2002-30625 (2002).

[Bouillon, 2002_b]

E. Bouillon, P. Spriet, G. Habarou, J. L. Lecordix, G. C. Ojard, D. T. Feindel, G. D. Linsey et D. P. Stetson, "Characterization and nozzle test experience of a self sealing ceramic matrix composite for gas turbine applications", Proceedings of ASME TURBO EXPO 2002, GT-2002-30458 (2002).

[Bouillon, 2003]

E. Bouillon, P. Spriet, G. Habarou, J. L. Lecordix, T. Arnold, G. C. Ojard, D. T. Feindel, C. P. Logan, K. Rogers, G. Doppes et R. J. Miller, "Engine test experience and characterization of self sealing ceramic matrix composite for nozzle applications in gas turbine engines", Proceedings of ASME TURBO EXPO 2003, GT-2003-38967 (2003).

[Bouillon, 2004]

E. Bouillon, P. Spriet, G. Habarou, C. Louchet, T. Arnold, G. C. Ojard, D. T. Feindel, C. P. Logan, K. Rogers et D. P. Stetson, "Engine test experience and post engine test characterization of self sealing ceramic matrix composite for nozzle applications in gas turbine engines", Proceedings of ASME TURBO EXPO 2004, GT-2004-53976 (2004).

[Bhatt, 2003]

R. T. Bhatt., T. R. McCue et J. A. DiCarlo, "Thermal stability of melt infiltrated SiC/SiC composites", Proceedings of 27th international Cocoa Beach Conference on Advanced Ceramic Composite, Cocobeach, FL (2003).

[Chawla, 1993]

K. K. Chawla et J. L. Chermant, "Ceramic Matrix Composites", Chapman et Hall (1993).

[Cheng 1979]

M. C. Cheng, "Vaporization of silica in steam atmosphere", J. Am. Ceram. Soc. 62 [11-12], 593-96 (1979).

[Cheng et al, 1986]

Cheng et P. Harriot, Carbon 24, 143 (1986).

[Chermant, 1989]

J. L. Chermant, "Les céramiques thermomécaniques", Presses du CNRS (1989).

[Chollon 1995]

G. Chollon, "Fibres céramiques à base de carbure de silicium et à faible taux d'oxygène", Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, n°1280 (1995).

[Christin, 2001]

F. Christin, "Design, fabrication and application of C/C, C/SiC and SiC/SiC composites", High Temperature Ceramic Matrix Composites, HTCMC-4, édité par W. Krenkel et R. Naslain, Munich, Allemagne, 731-43 (2001).

[Corne, 1992]

P. Corne, C. Rechiniac et J. Lamon, "Approche des propriétés de l'interface fibre-matrice dans les composites à matrice céramiques : résistance à la décohesion", Proc. JNC 8, Edité par Allix O., Favre J.P. et Ladeveze P., AMAC, Paris, 213-23, (1992).

[Deal, 1965]

B. E. Deal et A. S. Grove, "General relationship for the thermal oxidation of silicon", J. Appl. Phys. 36 [12], 3770-3778, (1965).

[Doremus, 1969]

R. H. Doremus, "The diffusion of water in fused silica", Reactivity of solids, Ed. J. N. Mitchell, 667-673 (1969).

[Doremus, 1976]

R. H. Doremus, "Oxidation of silicon by water and oxygen and diffusion in fused silica", J. Phys. Chem. 80 [16], 1773-75 (1976).

[Du, 1991]

Z. Du, A. F. Sarofim et J. P. Longwel, "The CO/CO₂ ratio in the products of carbon-oxygen reaction", Proceedings of the NATO workshops in fundamental issues in control of carbon gasification reactivity, 91-106, édité par J. Lahaye and P. Ehrburger (1991).

[Dugne, 1989]

O. Dugne, "Aspects chimiques, microstructuraux et micromécaniques des matériaux composites SiC-SiC à interphase de nitrure de bore", Thèse de doctorat n°375, Université Bordeaux 1 (1989).

[Eriksson, 1990]

G. Eriksson and K. Hack, "A Computer Program for the Calculation of Complex Chemical Equilibria", Metallurgical Transactions B, 21B, 1013 (1990).

[Farizy, 2002]

G. Farizy, "Mécanisme de fluage sous air de composites SiC_f/SiBC_m, à matrice auto-cicatrisante", Thèse de doctorat, Université Caen (2002).

[Ferber, 2000]

M. K. Ferber, H. T. Lin et J. Keiser, "Oxidation behavior of non-oxide ceramics in a high pressure, high temperature steam environment", Mechanical, Thermal and Environmental Testing and Performance of Ceramic Composites and Components, ASTM STP 1392, M. G. Jenkins, E. Lara-Curzio and S. T. Gonczy, Eds. American Society for testing and Materials, west conshocken, PA (2000).

[Filipuzzi, 1991]

L. Filipuzzi, "Oxydation des composites SiC/SiC et de leurs constituants : approche expérimentale, modélisation et influence sur le comportement mécanique", Thèse de doctorat, Université Bordeaux I (1991).

[Fox 2000]

D. S. Fox, "Paralinear oxidation of CVD SiC in simulated Fuel Rich Combustion ", J. Am. Ceram. Soc. 83 [7], 1761-67 (2000).

[Goswami, 2004]

B. Goswami, S. K. Sahay et A. K. Ray, "Application of thermal barrier coatings on combustion chamber liners - a review", High Temperature Materials and Processes, Vol. 23, n°3, 211-36 (2004).

[Goujard_a, 1994]

S. Goujard, L. Vandenbulcke et H. Tawil, "Oxidation behaviour of 2D and 3D carbon/carbon thermostructural materials protected by CVD polylayers coatings", Thin Solids Films, 252, 120-130 (1994).

[Goujard_b, 1994]

S. Goujard, L. Vandenbulcke et H. Tawil, "Oxidation behaviour of 2D and 3D C/SiC thermostructural materials protected by CVD polylayers coatings", J. Mat. Science, 29, 6212-20 (1994).

[Graham, 1970]

H. C. Graham et H. H. Davis, "Oxidation/Vaporization kinetics of Cr_2O_3 ", Presented at the 72nd Annual Meeting, The American Ceramic Society, Philadelphia (1970).

[Grente, 2003]

K. Grente, "Synthesis, characterization and high temperature corrosion of glass-ceramics in the B_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3 system", 203rd Meeting, Electrochemical society conference, Paris, France (2003).

[Grente, 2004]

K. Grente, "Amélioration de la résistance à la corrosion à haute température de composites à matrice céramique élaborés par voie gazeuse", Thèse de doctorat n°2784, Université Bordeaux I (2004).

[Halbig,1999]

M. C. Halbig et J. D. Cawley, "Modeling the oxidation kinetics fibers in ceramic matrix composites", Proceedings of Cocoa Beach, 25-29 January 1999, Florida (1999).

[Halbig, 2000]

M. C. Halbig, "Degradation of continuous fiber ceramic matrix composite under constant-load conditions", 290-305 in ASTM Special Technical Publication, Vol. 1392, Environmental Mechanical and Thermal Properties and Performance of Continuous Fiber Ceramic Matrix Composite (CFCC) Materials and components. édité par M. G. Jenkins, E. Lara-Curzio et S. T. Gonczy. American Society for testing Materials, West Conshohocken, PA (2000).

[Halbig, 2001]

M. C. Halbig, "Stressed oxidation and modeling of C/SiC in oxidizing environments", Ceramic Engineering and Science Proceedings, 22 (3), 625-32 (2001).

[Halbig, 2004]

M. C. Halbig, "Oxidation kinetics and strength degradation of carbon fibers in a cracked ceramic matrix composite", Proceedings of 28th international Cocoa Beach Conference on Advanced Ceramic Composite, Cocobeach, FL (2004).

[Harada, 2003]

Y. Harada, T. Suzuki, K. Hirano et Y. Waku, "Influence of moisture on ultra-High-Temperature tensile creep behavior of in situ Single-Crystal Oxide Ceramic Alumina/Yttrium Aluminium Garnet Eutectic composite", J. Am. Ceram. Soc. 86 [6], 951-58 (2003).

[Harada, 2004]

Y. Harada, T. Suzuki, K. Hirano, N. Nakagawa et Y. Waku, "Effect of water vapour in degradation of in-situ single-crystal oxide eutectic composites", Proceedings of High Temperature Ceramic Matrix Composites 5 (HTCMC5), édité par M. Singh, R. Kerans, E. Lara-Curzio et R. Naslain, publié par The Am. Ceram. Soc., 389-94 (2004).

[Hashimoto, 1992]

A. Hashimoto, "The effect of H₂O gas on volatilities of planet forming major elements: I, Experimental determination of thermodynamic properties of Ca-, Al-, and Si- hydroxide gas molecules and its application to the solar nebula", Geochim. Cosmochim. Acta 56, 511-32 (1992).

[Hatta, 2003]

H. Hatta, "High temperature crack sealant based on SiO₂-B₂O₃ for SiC coating on carbon - carbon composites", Adv. Composite Mater., Vol.12, N° 2-3, 93-106 (2003).

[Hildenbrand,1994]

D. L. Hildenbrand, "Thermochemistry of gaseous SiO(OH), SiO(OH)₂, and SiO₂", J. Chem. Phys. 101 [7] 6076-79 (1994).

[Hsu, 1960]

H. W. Hsu et R. B. Bird, "Three-Component Diffusion with Heterogeneous Chemical Reaction", A. I. Ch. E. Journal 6, 516-24 (1960).

[Hummel, 1984]

F. A. Hummel, "Introduction to phase equilibria in ceramic systems", Marcel Dekker, Inc.(1984).

[Ichikawa, 1995]

H. Ichikawa "Oxygen free ceramic fibers from organosilicon precursors and e-beam curing", High temperature ceramic matrix composite II: Design, durability and performance, HTCMC2, Santa Barbara, USA, Ceram. Trans. (1995).

[Jacobson, 1993]

N. S. Jacobson, "Corrosion of silicon-based ceramics in combustion environments", J. Am. Ceram. Soc. 76 [1], 3-28 (1993)

[Jacobson_a, 1999]

N. S. Jacobson, "High temperature oxidation of boron nitride: I, Monolithic boron nitride", J. Am. Ceram. Soc. 82 [2], 393-398 (1999).

[Jacobson_b, 1999]

N. S. Jacobson et G. N. Morscher, "High temperature oxidation of boron nitride: II, Boron nitride layers in composites", J. Am. Ceram. Soc. 82 [6], 1473-82 (1999).

[Jacobson, 2001]

N. S. Jacobson, "Oxidation and corrosion of ceramics and ceramic matrix composites", Current Opinion in Solid State and Materials Science 5, 301-309, (2001).

[Kobayashi, 2003]

S. Kobayashi, "Oxidation behavior and strength degradation of CVD-SiC coated C/Ccomposites at high temperature in air", Adv. Comp. Mater. Vol. 12, N° 2-3, 171-183 (2003).

[Lamon, 1995]

J. Lamon, F. Rebillat and A. Evans, "Assessment of a microcomposite test procedure for evaluating constituent properties of ceramic matrix composite", J. Am. Ceram. Soc., 78 [2], 401-05 (1995).

[La Rochelle, 2003]

K. J. La Rochelle et S. Mall, "Temperature and moisture effects upon stress rupture Life of Syl-iBN/BN/SiC composite", Proceedings of 27th international Cocoa Beach Conference on Advanced Ceramic Composite, Cocobeach, FL (2003).

[Lamouroux, 1992]

F. Lamouroux, "Etude du comportement en environnement oxydant des matériaux composites 2D C/SiC", Thèse de doctorat, Université Bordeaux I (1992).

[Lamouroux, 1994_a]

F. Lamouroux et G. Camus, "Kinetics and mechanisms of oxidation 2D woven C/SiC composites: I, experimental Approach", J. Am. Ceram. Soc. 77 [8], 2049-2057 (1994).

[Lamouroux, 1994_b]

F. Lamouroux et G. Camus, "Oxidation effects on the mechanical properties of 2D woven C/SiC composites", J. Eur. Ceram. Soc. [14], 177188 (1994).

[Lamouroux, 1999]

F. Lamouroux, S. Bertrand, R. Pailler, R. Naslain et M. Cataldi, "Oxidation-resistant carbon-fiber-reinforced ceramic-matrix composites", *Composites Science and Technology*, 59, 1073-85 (1999).

[Lamouroux, 2001]

F. Lamouroux, "An improved long life duration CMC for jet aircraft engine applications", *High temperature ceramic matrix composites, HTCMC 4*, Munich, Germany, 783-788 (2001).

[Lee, 2003]

N. Lee, D. S. Fox et J. I. Eldridge, "Upper temperature limit of environmental barrier coatings based on mullite and BSAS", *J. Am. Ceram. Soc.* 86 [8], 1299-1306 (2003).

[Le gallet, 2001]

S. Le gallet, "L'interphase de nitrure de bore multi-couche dans les composites thermostructuraux SiC/SiC", Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I (2001).

[Le gallet, 2003]

S. Le gallet, Travaux non publiés, L.C.T.S (2003).

[Letombe, 2003]

S. Letombe, C. Cluzel et P. Ladevèze, "Un modèle macroscopique prenant en compte le soulage oxidation/endommagement dans les CMC", *Comptes Rendus des Treizièmes Journées Nationales sur les Composites JNC13*, publiés par Y. Rémond et J. Lamon, [2], 713-22 (2003).

[Levine, 2002]

S. R. Levine, E. J. Opila et M. C. Halbig, "Evaluation of ultra-high temperature ceramics for aeropropulsion use", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22, 2757-67 (2002).

[Louchet, 2001]

C. Louchet, Travaux non publiés, L.C.T.S. (2001).

[Luthra, 1997]

K. L. Luthra, "Oxidation-resistant fiber coating for non-oxide ceramic composites", *J. Am. Ceram. Soc.* 80 [12], 3253-57 (1997).

[Martin, 1998]

E. Martin, "Microraman study of crystallographic defects in SiC crystals", *Solids-State Electronics*, 42 [12], 2309-14 (1998).

[Martin, 2003]

X. Martin, "Oxydation/Corrosion de matériaux composites (SiC_r/SiBC_m) à matrice auto-cicatrisante", Thèse de doctorat n°2749, Université Bordeaux 1 (2003).

[McKee, 1984]

D. W. McKee, "The Effect of Boron Additives on the Oxidation Behavior of Carbons", 6 [22], 507-11 (1984).

[Miriya, 1999]

N. Miriyala, J. F. Simpson, V. M. Parthasarathy et W. D. Brentnall, "The evaluation of CFCC liners after field-engine testing in a gas turbine", Proceedings of ASME TURBO EXPO 1999 (1999).

[Miriya, 2000]

N. Miriyala, J. R. Price, "The evaluation of CFCC liners after field testing in a gas turbine-II", Proceedings of ASME TURBO EXPO 2000, 2000-GT-648 (2000).

[More_a, 2000]

K. L. More, "Observations of accelerated silicon carbide recession by oxidation at high water vapor pressures", J. Am. Ceram. Soc. 83 [1], 211-13 (2000).

[More_b, 2000]

K. L. More, "Observations of accelerated silicon carbide recession by oxidation at high water vapor pressures", Journal of Engineering for Gas Turbine and Power, Vol. 122, 212-18 (2000).

[More, 2001]

K. L. More, "Effects of high water vapor pressures on the oxidation of SiC-based fiber reinforced composites", Mat. Sc. Forum 369-372, 385-93 (2001).

[More, 2002]

K. L. More, "Evaluating environmental barrier coatings on ceramic matrix composites after engine and laboratory exposures", Proc. ASME, Amsterdam (2002).

[More, 2003]

K. L. More, "High-temperature stability of SiC-based composites in high water vapor pressure", J. Am. Ceram. Soc. 86 [8], 1272-1281 (2003).

[Moulson, 1961]

A. J. Moulson, "Water in silica glass", Trans. Faraday Soc. 57, 1208 (1961).

[Napolitano 1965]

A. Napolitano, P. B. Macedo et E. G. Hawkins "Viscosity and density of boron trioxide" J. Am. Ceram. Soc. 48 [12], 613-16 (1965).

[Narisawa et al, 2001]

M. Narisawa, K. Sano, Y. Katase et K. Okamura, "Temperature atmosphere dependence of creep behavior of advanced SiC-based fibers", Proc. of the 7th Int. Conference on creep and fatigue at elevated temperatures, Japan society of mechanical Engineers, Tsukuba, Japan, 281-85 (2001).

[Naslain, 1985]

R. Naslain, "Introduction aux matériaux composites fibreux à matrice inorganique", dans "Introduction aux matériaux composites", Editions CNRS-IMC, Vol.2, 19-36 (1985).

[Naslain, 1997]

R. Naslain, "Design des interfaces fibre/matrice dans les composites à matrice céramique, par une nouvelle chimie du solide", Journée Paul Hagenmuller, Paris, Maison de la Chimie (1997).

[Naslain, 2003]

R. Naslain et F. Christin, "SiC Matrix Composite Materials for Advanced Jet Engines", in MRS bulletin/September 2003, 654-58 (2003).

[Naslain, 2004_a]

R. Naslain, A. Guette, F. Rebillat, S. Le Gallet, F. Lamouroux, L. Filipuzzi et C. Louchet, "Oxidation mechanisms and kinetics of SiC-matrix composites and their constituents", J. Mater. Sci., Vol.39, 7303-16 (2004).

[Naslain, 2004_b]

R. Naslain, A. Guette, F. Rebillat, R. Pailler, F. Langlais et X. Bourrat, " Boron-bearing species in ceramic-matrix composites for long term aerospace applications", Journal of Solid State Chemistry, 177 (2), 449-56 (2004).

[Ogbuji, 1998]

L. U. J. T. Ogbuji, "A pervasive mode of oxidative degradation in a SiC-SiC composite", J. Am. Ceram. Soc. 81 [11], 2777-84 (1998).

[Ogbuji, 1999]

L. U. J. T. Ogbuji, "Oxidative Pest Degradation of Hi-Nicalon/BN/SiC Composite as a Function of Temperature and Time in the Burner Rig", Proceedings of 23rd international Cocoa Beach Conference on Advanced Ceramic Composites Cocoa Beach, Florida (1999).

[Ogbuji, 2000]

L. U. J. T. Ogbuji, "Interphase oxidation and composite degradation in SiC-matrix composites", Ceram. Eng. And Sci. Proceedings, Vol. 21, 477-84 (2000).

[Opila, 1994]

E. J. Opila, "Oxidation kinetics of chemically vapor deposited silicon carbide in wet oxygen", J. Am. Ceram. Soc. 77 [3], 730-36 (1994).

[Opila, 1995]

E. J. Opila, "Influence of alumina reaction tube impurities on the oxidation of chemically vapor deposited silicon carbide", J. Am. Ceram. Soc. 78 [4], 1107-10 (1995).

[Opila_a, 1997]

E. J. Opila, "Mass spectrometric identification of Si-O-H(g) species from the reaction of silica with water vapor at atmospheric pressure", J. Am. Ceram. Soc. 80 [4], 1009-12 (1997).

[Opila_b, 1997]

E. J. Opila, "Paralinear oxidation of CVD SiC in water vapor", J. Am. Ceram. Soc. 80 [1], 197-205 (1997).

[Opila, 1999_a]

E. J. Opila, "Variation of the oxidation rate of silicon carbide with water vapor pressure", J. Am. Ceram. Soc. 82 [3], 625-36 (1999).

[Opila, 1999_b]

E. J. Opila, J. L. Smialek, R. C. Robinson, D. S. Fox et N. S. Jacobson, "SiC recession caused by SiO₂ volatility under combustion conditions: II, Thermodynamics and gaseous-diffusion model", J. Am. Ceram. Soc. 82 [7], 1826-34 (1999).

[Opila, 2003]

E. J. Opila, "Oxidation and volatilisation of silica formers in water vapor", J. Am. Ceram. Soc. 86 [8], 1238-48 (2003).

[Quémard, 2004_a]

L. Quémard, F. Rebillat, A. Guette et H. Tawil, "Development of an original design of high temperature - high pressure furnace", Proceedings of High Temperature Ceramic Matrix Composites 5 (HTCMC5), édité par M. Singh, R. Kerans, E. Lara-Curzio et R. Naslain, publié par The Am. Ceram. Soc., 543-48 (2004).

[Quémard, 2004_b]

L. Quémard, F. Rebillat, A. Guette, H. Tawil, C. Bernard et A. Pisch, "Thermodynamic study of B₂O_{3(l)} reactivity in H₂O_(g)/N_{2(g)}/O_{2(g)} atmospheres at high pressure and high temperature", Proceedings of High Temperature Ceramic Matrix Composites 5 (HTCMC5), édité par M. Singh, R. Kerans, E. Lara-Curzio et R. Naslain, publié par The Am. Ceram. Soc., 327-32 (2004).

[Quémard, 2005]

L. Quémard, F. Rebillat, A. Guette et H. Tawil, "Etude de la tenue en atmosphère corrosive du SiC CVD à haute température et à haute pression", Comptes Rendus des Quatorzièmes Journées Nationales sur les Composites JNC14, publiés par M. Benzeggagh et J. Lamon, [3] 1255-63 (2005).

[Rebillat, 1998]

R. Rebillat, J. Lamon, R. Naslain, E. Lara-Curzio, M.K. Ferber, T. Besmann, Properties of weak and strong interfaces, J. Am. Ceram. Soc. 81 [9], 2315-26 (1998).

[Reid, 1987]

R. C. Reid, J. P. Prausnitz et B. E. Poling, "The properties of gases and liquids, Fourth Edition", édité par Mc Graw-Hill Book Company, New York, St.Louis, San Francisco, Auckland (1987).

[Riebling 1964]

E.F. Riebling "Structure of borosilicate and borogermanate melts at 1300°C; a viscosity and density study" J. Am. Ceram. Soc. 47 [10], 478-83 (1964).

[Robinson, 1997]

R. C. Robinson, "SiC recession due to SiO₂ scale volatility under combustor conditions", NASA Contractor report 202331 (1997).

[Robinson, 1999]

R. C. Robinson et J. L. Smialek, "SiC recession caused by SiO₂ volatility under combustion conditions: I, Experimental results and empirical model", J. Am. Ceram. Soc. 82 [7], 1817-25 (1999).

[Robinson, 2003]

R. C. Robinson et M. J. Verrilli, "Testing and characterization of CMC combustor liners", Proceedings of 27th international Cocoa Beach Conference on Advanced Ceramic Composite, Cocobeach, FL (2003).

[Schlichting, 1982]

J. Schlichting "Oxygen transport through silica surface layers on silicon-containing ceramic materials" High Temp. - High Press, 14 [2], 717-724 (1982)

[Schlichting, 1984]

J. Schlichting "Oxygen transport through glass layers formed by a gel process" J. Non Cryst. Solids, 63, 173-181 (1984)

[Schott, 2004]

M. Schott, Rapport interne LCTS (2004).

[Shimoo, 1994]

T. Shimoo, "Mechanism of oxidation of low oxygen SiC fiber prepared by electron radiation curing method", J. Ceram. Soc. Japan, 102 [7], 617-22 (1994).

[Smialek, 1999]

J. L. Smialek, "SiC and Si₃N₄ recession due to SiO₂ scale volatility under combustor conditions", Adv. Composite Mater. 8 [1], 33-45 (1999).

[Smith, 1991]

I. W. Smith, "Mass transport and carbon reactivity at high temperature", Proceedings of the NATO workshops in fundamental issues in control of carbon gasification reactivity, 49-77, édité par J. Lahaye and P. Ehrburger (1991).

[Takeda, 2000]

M. Takeda "Microstructure and oxidation behavior of silicon carbide fibers derived from polycarbosilane" J. Am. Ceram. Soc. 83 [5], 1171-76 (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], 766-68 (1966).

[Tortorelli, 2003]

P. F. Tortorelli et K. L. More, "Effects of high water vapor pressure on oxidation of silicon carbide at 1200°C", J. Am. Ceram. Soc. 86 [8], 1249-55 (2003).

[Verrilli, 2000]

M. Verrilli, P. Kantzos et J. Telesman, "Characterization of damage accumulation in a carbon fiber reinforced silicon carbide ceramic matrix composite (C/SiC) subjected to mechanical loadings at intermediate temperature", ASTM STP 1392, Mechanical, Thermal and Environmental Testing and Performance of Ceramic Composites and Components, M. G. Jenkins, E. Lara-Curzio and S. T. Gonczy, eds., American ceramic society for testing and materials, west consholocken, PA, 245-61 (2000).

[Verrilli, 2004]

M. Verrilli, "Effect of environment on the stress-rupture behavior of a carbon-fiber reinforced carbide ceramic matrix composite", J. Am. Ceram. Soc. 87 [8], 1536-42 (2004).

[Viricelle, 1997]

J. P. Viricelle, "Study of the oxidation behaviour", Brite-Euram Contract, Université de Limoges (1997).

[Viricelle, 2001]

J. P. Viricelle, "Oxidation behaviour of a multi-layered ceramic-matrix composite (SiC)_f/C/(SiBC)_m", Comp. Sc. Techn. 61, 607-14 (2001).

[Vix-Guterl, 2001]

C. Vix-Guterl, "Reactivity of a C/SiC composite in water vapour", J. Eur. Ceram. Soc. 21, 315-23 (2001).

[Wullen, 2002]

L. Van Wullen, "¹¹B-MQMAS and ²⁹Si-(¹¹B) Double Resonance NMR studies on the structure of binary B₂O₃-SiO₂ glasses", Solid State Nuclear Magnetic Resonance 21, 134-144 (2002).

[Youngblood, 2001]

G. E. Youngblood, "Tensile strength and fracture surface characterization of Hi-Nicalon[®] SiC fibers", Journal of Nuclear Materials 289, 1-9, (2001).

[Yun, 2002]

H. M. Yun, "Tensile behavior of As-fabricated and burner rig exposed SiC/SiC composites with Hi-Nicalon Type S Fibers", Proceedings of 26th international Cocoa Beach Conference on Advanced Ceramic Composite, Cocobeach, FL (2002).

[Yuri, 2000]

I. Yuri, T. Hisamatsu, Y. Etori et T. Yamamoto, "Degradation of silicon carbide in combustion gas flow at high temperature and speed", Proceedings of ASME TURBO EXPO 2000, GT-2000-664 (2000).

[Zawada, 2004]

L. Zawada, G. Richardson, P. Spriet, "Ceramic matrix composites for aerospace turbine engine exhaust nozzles", High Temperature Ceramic Matrix Composites 5 (HTCMC5), edited by M. Singh, R. Kerans, E. Lara-Curzio and R. Naslain, publié par The Am. Ceram. Soc., 491-98 (2004).

[Zhang, 1998]

W. G. Zhang, H. M. Cheng, H. Sano, "The effects of nanoparticulate SiC upon the oxidation behavior of C-SiC-B₄C composites", Carbon Vol. 36, N°11, 1591-95 (1998).

ANNEXES

Annexe 1 Development of an original design of high temperature - high pressure furnace	A1
Annexe 2 Thermodynamic study of $B_2O_{3(l)}$ reactivity in $H_2O_{(g)}/N_{2(g)}/O_{2(g)}$ atmospheres at high pressure and high temperature	A7
Annexe 3 Etude de la tenue en atmosphère corrosive du SiC CVD à haute température et à haute pression	A13
Annexe 4 Prévision de la vitesse de récession d'un carbure	A22
Annexe 5 Interpolation des épaisseurs expérimentales de SiO_2 - MATLAB	A31
Annexe 6 Récapitulatif des données mécaniques post-vieillessement sur SEPCARBINOX [®] A500	A32
Annexe 7 Self-Healing Mechanisms of a SiC Fiber Reinforced Multi-Layered Ceramic Matrix Composite in High Pressure Steam Environments	A33
Annexe 8 Degradation Mechanisms of a SiC Fiber Reinforced Self-Sealing Matrix Composite in Simulated Combustor Environments	A68

DEVELOPMENT OF AN ORIGINAL DESIGN OF HIGH TEMPERATURE - HIGH PRESSURE FURNACE

L. Quémar, F. Rebillat and A. Guette
L.C.T.S. UMR 5801 : cnrs-snecma-cea-ub1
3 Allée de la Boétie
33600 Pessac (France)

H. Tawil
Snecma Propulsion Solide
Z.I. des cinq chemins
33165 Le Haillan (France)

ABSTRACT

The evaluation of long-term reliability of self-healing ceramic matrix composites (CMC) intended to be used in advanced aeronautic engines requires experimental apparatus able to recreate corrosion atmospheres which simulate the real service environments. For that purpose, LCTS has developed, at the laboratory scale, an original high pressure - high temperature corrosion test equipment. It is capable to achieve the total pressures, the temperatures and the partial pressures of water vapor and oxygen usually met in the aeronautic motors atmospheres. The influences of oxygen and water vapor partial pressures on the weight changes are discussed using results obtained from corrosive tests conducted at 0.45 MPa and atmospheric pressure with a temperature equal to 600°C and under a $N_2/O_2/H_2O$ gas mixture flowing at 8 cm.s^{-1} .

INTRODUCTION

Ceramic Matrix Composites (CMC) such as $SiC_{(f)}/SiC_{(m)}$ consist of ceramic fibers embedded in a ceramic matrix. Owing to their low density and good thermomechanical properties, the CMC are potential candidates for a variety of long-term applications in the aerospace field including aeronautic jet engines^{1,2}. In these applications, CMC are exposed to fierce corrosive atmospheres^{3,4}. Indeed, the combustion gases are composed of species such as $O_{2(g)}$ (up to 10 %), $H_2O_{(g)}$ (8-12 %) and are characterized by high temperatures (up to 1400°C), high pressures (up to 3 MPa) and high velocities. A self-healing ceramic matrix, made up from different layers in the Si-B-C system, has been developed to improve the oxidation resistance and the lifetime of CMC⁵. The evaluation of the long-term reliability of the self-healing ceramic matrix composites requires experimental apparatus able to recreate the corrosion conditions usually met in the real service environments. For that purpose, LCTS has developed, at the laboratory scale, an original concept of high pressure - high temperature furnace (HT - HP Furnace) which is able to simulate part of the real corrosion conditions such as: the total pressure, the temperature and the partial pressures of water vapor and oxygen. The aim of the present paper is to give a technical description of the new high temperature - high pressure furnace and discuss the first experimental results of weight changes obtained in high pressure corrosive atmosphere.

DESCRIPTION OF THE HIGH TEMPERATURE - HIGH PRESSURE FURNACE

As illustrated in Figure 1a and 1b, the apparatus is made up of three main parts: (i) the pressurized gas supply system; (ii) the steam generator and (iii) the furnace. The pressurized gas supply system allows to obtain a dry air flow through the apparatus up to 4 MPa. The second part of the corrosion test equipment is the steam supply system which feeds the furnace with a $N_2/O_2/H_2O$ gas mixture using mass flow meters to obtain the desired proportions of dry air and liquid distilled water. The fluids are independently conveyed to an evaporator which generates the steam flow by vaporizing the water. Dry air is used to drive distilled water to the evaporator.

The third part of the assembly is a furnace which is composed of a ceramic test tube placed in a water-cooled vessel. The samples are placed in the test tube which is closed at one end and opened at the other end and connected to a steel flange with fittings. Thus, the steam flow can be introduced and removed from the test tube at the operating pressure. As illustrated in Figure 2, the steam flow is injected at the bottom of the test tube through a lower diameter ceramic tube. A diffuser placed near the closed end of the test tube allows to homogenize the $N_2/O_2/H_2O$ flow before flowing around the samples. In addition, two pneumatically driven back pressure reducers placed ahead and back of the furnace allow to control the pressure inside it. This system always maintains a slight difference of pressure between the test tube and the vessel ($P_{\text{tube}} - P_{\text{vessel}} = - 3$ kPa) in order to minimize stresses on the tube and to increase its airtightness. Finally, a resistive heating element is used to heat the furnace.

The capacities of the HT-HP Furnace are described in Table I. It can simulate the total pressures, the temperatures and the partial pressures of $O_{2(g)}$ and $H_2O_{(g)}$ usually met in the aeronautic motors environments. Nevertheless, the apparatus cannot achieve the gas combustion velocities and create oxidizing/corrosive atmospheres as complex as the real ones. In addition, performing corrosion tests of specimens under stress which could be more representative of the real service conditions of the CMC is not possible with this HT-HP corrosion test equipment. Comparing the HT-HP Furnace with the other apparatus able to perform corrosion tests at high temperature and at high pressure shows that the apparatus described here appears to be an interesting compromise between the maximum operating pressure, the velocity and the duration of the tests. Indeed, the Keiser Rig⁹ of Oak Ridge National Laboratory (ORNL) works with $N_2/O_2/H_2O$ gas mixture velocities much lower than the HT-HP Furnace ones. The combustion gas velocities obtained in the corrosion test equipment of the Central Research Institute of Electric Power Industry (CRIEPI, Japan)¹⁰ can be as high as the real ones and the partial pressures of oxygen and water vapor can be controlled both separately. Nevertheless, the operating total pressure seems to be relatively low (0.8 MPa) and the duration of the tests is short (10 hours). Finally, the High Pressure Burner Rig^{3,4} (HPBR) of NASA Lewis Research Center allows also to work with gas combustion velocities near the real ones but this apparatus (like the CRIEPI one) is nearer a real aeronautic turbine than an equipment at the laboratory scale as developed by LCTS. All the corrosion test equipments described above are not able to perform corrosion test of materials under stress. At the present and to our knowledge, no apparatus is able to conduct such tests at high temperature, at high pressure and under a flowing gas mixture containing water vapor.

Table I. Comparison of the simulated corrosive conditions with the real ones

	T (°C)	P_{tot} (MPa)	Atmosphere composition	$H_2O_{(g)}$ (%)	Gas velocity ($m.s^{-1}$)	Time (h)
HT-HP Furnace	up to 1400	up to 3	$N_2/O_2/H_2O$	up to 15	up to 0.1	400 (no stop)
Real service environment ^{3,4}	1200-1400	up to 3	combustion gases*	10-12	90**	10^4 to 10^5

*composition³: 0-10 % O_2 / 8-12 % H_2O / 5-7 % CO_2 / 0-12 % CO / 0-6 % H_2 / bal. $N_2 + SO_x, NO_x, \text{salts}, \dots$

** typical for combustion chambers

FIRST EXPERIMENTAL RESULTS

First corrosion tests at high pressure have been performed on SiC fibers reinforced self healing ceramic matrix composites (60 x 16 x 4.5 mm) for 450 hours at 0.45 MPa and 600°C under a N₂/O₂/H₂O gas mixture flowing at 8 cm.s⁻¹. The specimens were loaded in tension greatly beyond their elastic limit at ambient temperature previously to the tests in corrosive atmosphere. Thus, a crack network is created and the corrosion phenomena are enhanced and accelerated. Consequently, the results showed in Figure 3 are not representative of the corrosion rates of the composite in its real service environment. The temperature of 600°C was chosen because of the high B₂O_{3(l)} sensitivity to water vapor at this temperature⁶. B₂O_{3(l)} is generated from matrix boron layers oxidation and its volatilization could lead to boron layers recession (recession rate results from competition between boron layers oxidation forming B₂O_{3(l)} and B₂O_{3(l)} volatilization process⁷).

As illustrated in Figure 3, comparing the weight changes obtained at high pressure with those obtained at atmospheric pressure allows to highlight the influences of the partial pressures of H₂O and O₂ on the oxidation of the Si-B-C matrix. Indeed, the CMC weight changes (in this case, weight losses) can only be attributed to recession of the Si-B-C matrix because of the high stability of SiC fibers under 800°C⁸. Thus, at high total pressure (0.45 MPa), the weight losses observed are lower than at atmospheric pressure. This phenomenon could be attributed to different reasons: (i) the ratio P_{O₂}/P_{H₂O} is more important and leads to the enhancement of the matrix boron compounds oxidation in comparison with the B₂O_{3(l)} volatilization process; (ii) the glassy phases enrichment in SiO_{2(s)} due to the increase of the matrix silicon compounds oxidation under high oxygen partial pressure (81 kPa) enhances the matrix corrosion resistance and (iii) the decrease of the gas velocity under higher total pressure would contribute to a decrease of the rate of volatilization of B₂O_{3(l)}.

CONCLUSIONS

The HT-HP Furnace allows to perform corrosion tests to evaluate the lifetime of the ceramic matrix composites addressing long-term applications in the aeronautic field. Indeed, it is capable to achieve maximum values of pressure and temperature of 3 MPa and 1400°C respectively, in N₂/O₂/H₂O atmospheres flowing at 10 cm.s⁻¹ with the partial pressure of water vapor ranging from 0 to 15 % of the total pressure.

The first corrosion tests at high pressure concern SiC fibers reinforced self healing ceramic matrix composites and have been conducted at 0.45 MPa and 600°C in a N₂/O₂/H₂O (72/18/10) gas mixture flowing at 8 cm.s⁻¹. The influences of oxygen and water vapor partial pressures on the corrosion resistance are discussed, by comparing the weight changes obtained at high pressure with those obtained at atmospheric pressure and 600°C. This study will be pursued with other corrosion tests at higher total pressure and higher temperatures in a N₂/O₂/H₂O gas mixture flowing at 8 cm.s⁻¹. In addition, morphological observations and mechanical characterizations will be performed on the oxidized materials.

ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported by the Centre National de la Recherche Scientifique and Snecma Propulsion Solide through a grant given to L. Quémard. The authors are grateful to C. Louchet-Pouillier and M. Cataldi (Snecma Propulsion Solide) for fruitful discussions.

REFERENCES

- ¹R. Naslain and F. Christin, "SiC Matrix Composite Materials for Advanced Jet Engines", *MRS Bulletin/September 2003*, 654-58 (2003).
- ²F. Christin, "Design, fabrication and application of C/C, C/Si and SiC/SiC composites"; pp. 731-43 in *High Temperature Ceramic Matrix Composites, HT-CMC 4*, Edited by W. Krenkel, R. Naslain, Munich, Germany, (2001).
- ³J. L. Smialek, R. C. Robinson, E. J. Opila, D. S. Fox and N. S. Jacobson "SiC and Si₃N₄ Recession due to SiO₂ Scale Volatility under Combustion Conditions", *Adv. Comp. Mater*, Vol. 8, No.1, 33-45 (1999).
- ⁴R. C. Robinson and J. L. Smialek, "SiC recession caused by SiO₂ scale volatility under combustion conditions : I, experimental results and empirical model", *Journal of the American Ceramic Society*, **82** [7] 1817-25 (1999).
- ⁵R. Naslain, A. Guette, F. Rebillat, R. Pailler, F. Langlais and X. Bourrat, "Boron-bearing Species in Ceramic-Matrix Composites for Long Term Aerospace Applications" *Proceedings of the ISBB'02 Conference, St Petersburg*, (2002).
- ⁶X. Martin, "Oxydation/Corrosion de matériaux composites (SiC_f/SiBC_m) à matrice autocicatrisante", Ph.D. Thesis n°2749, University of Bordeaux I (November 2003).
- ⁷N. Jacobson, S. Farmer, A. Moore and H. Sayir, "High Temperature Oxidation of Boron Nitride : I, Monolithic Boron Nitride", *Journal of the American Ceramic Society*, **82** [2] 393-98 (1999).
- ⁸L. Filipuzzi and R. Naslain, "Oxidation of SiC-Based Ceramic Fibers", pp. 33-46 in *Materials Science Monographs*, Vol. 68, Advanced Structural Inorganic Composites. Edited by P. Vincenzini. Elsevier. Amsterdam, Netherlands (1991).
- ⁹M. K. Ferber, H. T. Lin and J. Keiser, "Oxidation Behavior of Non Oxide Ceramics in a High Pressure, High Temperature Steam Environment", Mechanical, thermal and environmental testing and performance of ceramic composites and components, ASTM STP 1392, M. G. Jenkins, E. Lara-Curzio and S. T. Gonczy, Eds., American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA (2000).
- ¹⁰I. Yuri, T. Hisamatsu, Y. Etori and T. Yamamoto, "Degradation of Silicon Carbide in Combustion Gas Flow at High Temperature and Speed", *Proceedings of ASME TURBOEXPO 2000*, Munich, Germany (2000).

FIGURES

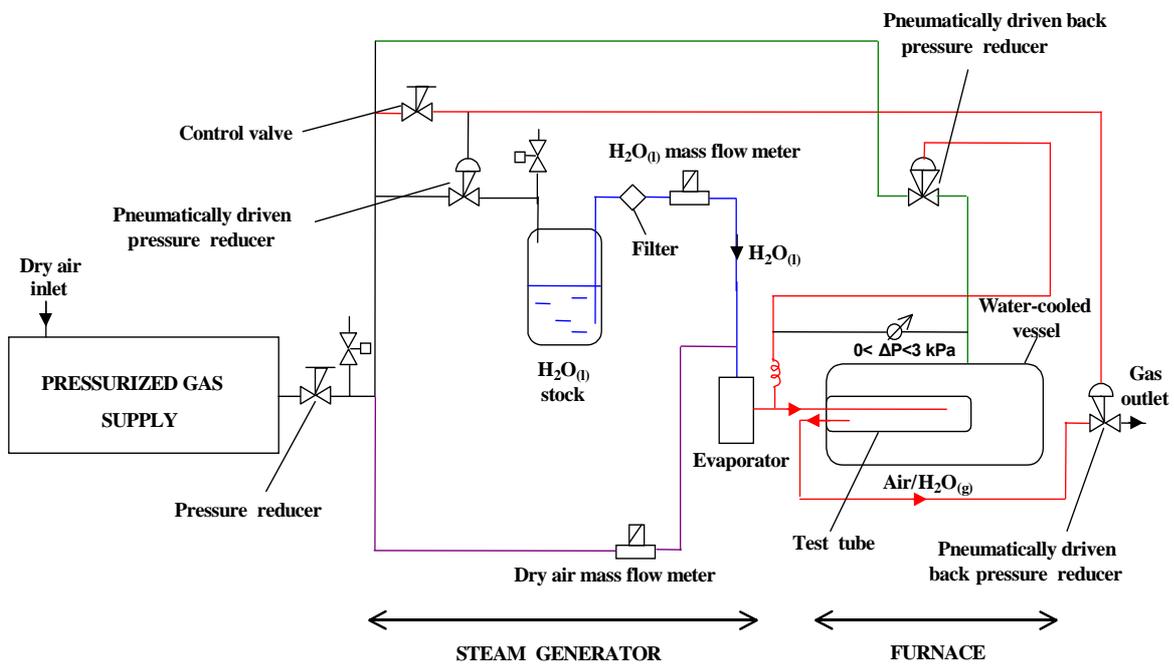


Figure 1a. Schematic diagram of the high temperature - high pressure corrosion test equipment



Figure 1b. Picture of the high temperature - high pressure corrosion test equipment

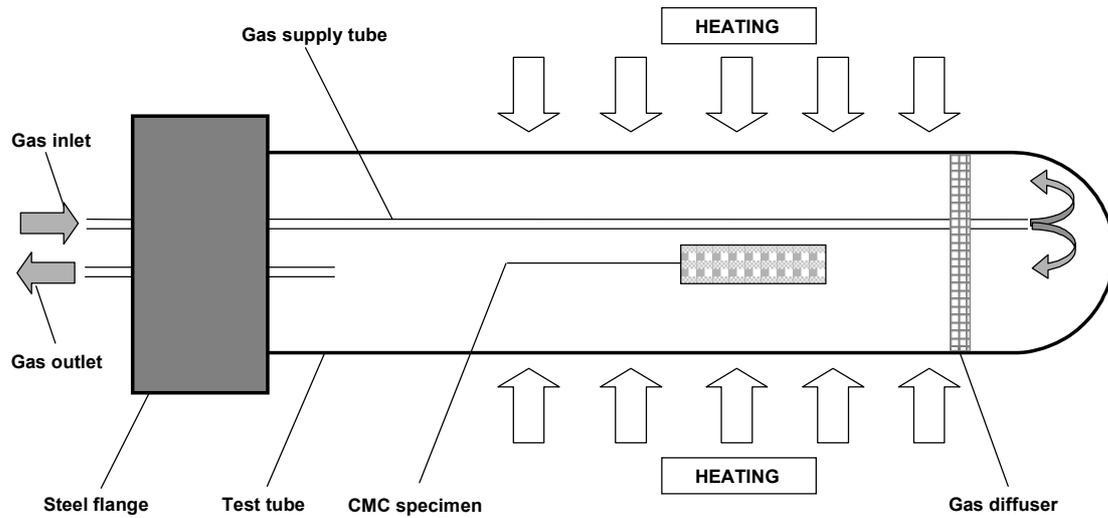
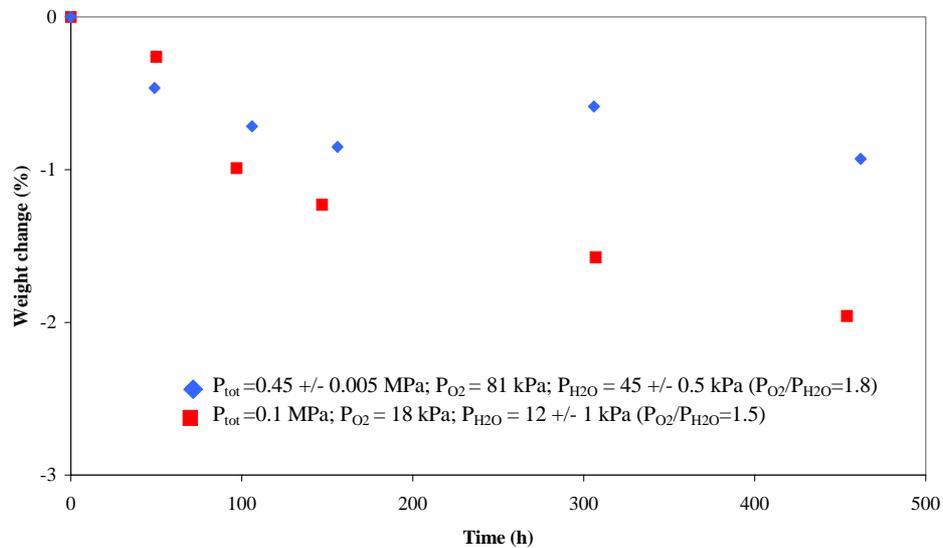


Figure 2. Sectional view of the furnace

Figure 3. Influences of P_{tot} , P_{O_2} and $P_{\text{H}_2\text{O}}$ on weight changes of SiC fibers reinforced self healing ceramic matrix composites tested at 600°C in a $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ gas mixture flowing at $8 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$.

THERMODYNAMIC STUDY OF $B_2O_{3(l)}$ REACTIVITY IN $H_2O_{(g)}/N_{2(g)}/O_{2(g)}$ ATMOSPHERES AT HIGH PRESSURE AND HIGH TEMPERATURE

L. Quémard, X. Martin, F. Rebillat and A. Guette
L.C.T.S. UMR 5801 : cnrs-snecma-cea-ub1
3 Allée de la Boétie
33600 Pessac (France)

A. Pisch and C. Bernard
L.T.P.C.M. UMR 5614
1130 Rue de la Piscine
38402 St Martin d'Hères (France)

H. Tawil
Snecma Propulsion Solide
Z.I. des cinq chemins
33165 Le Haillan (France)

ABSTRACT

Thermodynamic calculations allowed to investigate and discuss the theoretical influences of the temperature (600 to 1400°C) and the total pressure (0.1 to 3 MPa) on the volatilization process of $B_2O_{3(l)}$ in a $H_2O/N_2/O_2$ (10/72/18) gas mixture. From the thermodynamic calculations of equilibrium partial pressures of the volatilization products, a simple model allowing to calculate the theoretical linear volatilization rate constants of $B_2O_{3(l)}$ was established. The theoretical values are in reasonable good agreement with the experimental linear volatilization rate constants determined at atmospheric pressure, for temperatures ranging from 600 to 1200°C and under a $H_2O/N_2/O_2$ (10/70/20) gas mixture flowing at 0.2 cm.s^{-1} .

INTRODUCTION

Because of their low density and their good thermomechanical properties, ceramic matrix composites (CMC) such as $SiC_{(f)}/SiC_{(m)}$ are proposed for long-term applications in the aeronautic and aerospace fields¹. Some of these applications include combustor liners and structural components for propulsion. The combustion environment is particularly corrosive² because of its atmosphere composed of gases such as $O_{2(g)}$ and $H_2O_{(g)}$ (10 %), its high temperature (up to 1400°C), its high pressure (up to 3 MPa) and its high gas velocities. To improve the oxidation/corrosion resistance and lifetime of ceramic matrix composites in their real service environments, a self-healing ceramic matrix, made up from different layers in the Si-B-C system, has been developed. The incorporation of boron bearing compounds³ in the matrix allows, by oxidation, the formation of protecting fluid oxide phases like $B_2O_{3(l)}$. In addition, the glassy phases can flow along the matrix cracks leading to their sealing and limiting the oxidizing agents diffusion such as $O_{2(g)}$ and $H_2O_{(g)}$ toward the fibers. However, beyond 600°C, it was shown that $B_2O_{3(l)}$ was volatilized by reaction with water vapor to form $H_xB_yO_z$ gaseous species^{4,5} leading to the recession of boron matrix layers⁶.

The objective of this work was to investigate, from thermodynamic calculations, the chemical behavior of $B_2O_{3(l)}$ in corrosive atmospheres $H_2O_{(g)}/N_{2(g)}/O_{2(g)}$ (10/72/18) in various conditions of temperature (600 to 1400°C) and total pressure (0.1 to 3 MPa). The determination of the thermodynamic equilibrium partial pressures of $H_xB_yO_z$ gaseous species also allowed to calculate the theoretical linear volatilization rate constants of $B_2O_{3(l)}$. They are compared with experimental ones obtained from thermogravimetric experiments (TGA).

EXPERIMENTAL PROCEDURE

Thermodynamic calculations

They were performed at the L.T.P.C.M (Grenoble, France) using the ChemSage computer code⁷. It allows to determine, by free-energy minimization calculations, the equilibrium reaction products which include both condensed phase and vapor species.

Experimental studies⁶

Material and corrosion tests: the material used in this study was B₂O₃ powder (Chempur). The manufacturer indicates a nominal purity of 99,98%. As illustrated in Figure 1, B₂O₃ powder is placed in a platinum crucible which is hung using platinum wires. At high temperatures, a constant reaction surface between the liquid phase B₂O_{3(l)} and the flowing gas mixture is assumed and the volatilization rate per unit surface $\Delta m/S$ (mg.cm⁻²) is estimated versus time (h) by thermogravimetric experiments.

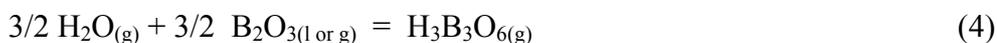
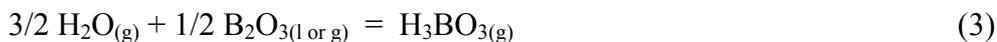
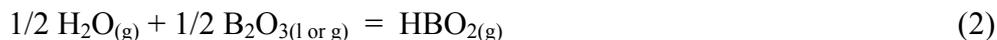
Thermogravimetric experiments (TGA): the volatilization of B₂O_{3(l)} was studied at atmospheric pressure between 600 and 1200°C in a H₂O/N₂/O₂ gas mixture (10/70/20) flowing at 0.2 cm.s⁻¹. The apparatus is equipped with a vertical ceramic tube and a scale with a sensitivity of 5 µg. The oxidizing gases are introduced and removed respectively through the bottom and the top of the furnace below the balance. To generate steam, dry gas is saturated in water vapor by flowing through a flask heated at a defined temperature before its introduction in the furnace. This temperature (e.g. 46 °C for P_{H₂O}= 10 kPa) sets the water partial pressure carried by the gas, when the flow is assumed to be sufficiently slow to consider that liquid/vapor equilibrium is achieved. The apparatus allows to work only at atmospheric pressure with partial pressures of water vapor ranging from 0 to 20 kPa.

Thermochemical considerations

At atmospheric pressure, above 1000°C and under dry air, it was shown B₂O_{3(l)}^{4,8} was volatilized according to:



At atmospheric pressure, beyond 600°C and under wet air, it was shown B₂O_{3(l or g)} was essentially volatilized by reaction with water vapor^(4,5) according to:



The partial pressures of H_xB_yO_{z(g)}* resulting from thermodynamic calculations performed for B₂O_{3(l)} reacting with water vapor in a gas mixture H₂O/N₂/O₂ (10/72/18) at atmospheric pressure and for temperatures ranging from 600°C to 1400°C are shown in Figure 2. It appears the reaction (2) occurs at high temperature (> 1100°C) and the reactions (3) and (4) occur at lower temperature (< 1100°C).

*This general term refers to HBO_{2(g)}, H₃BO_{3(g)} and H₃B₃O_{6(g)}

RESULTS AND DISCUSSION

Theoretical influences of the total pressure and the temperature on the volatilization of $B_2O_3(l)$

The advancement of the volatilization of $B_2O_3(l)$ may be defined by a yield Y_v (%):

$$Y_v = \left(\frac{n_{B_2O_3}^o - n_{B_2O_3}^{eq}}{n_{B_2O_3}^o} \right) 100 \quad (5)$$

where $n_{B_2O_3}^o$ and $n_{B_2O_3}^{eq}$ are the number of moles introduced and calculated at the thermodynamic equilibrium respectively.

The volatilization yields resulting from thermodynamic calculations performed for $B_2O_3(l)$ in a gas mixture $H_2O/N_2/O_2$ (10/72/18) for total pressures and temperatures ranging from 0.1 MPa to 3 MPa and 600°C to 1400°C respectively, are shown in Figure 3. The volatilization of $B_2O_3(l)$ always presents a minimum which could be attributed to a change in the mechanism of the volatilization process. As illustrated in Figures 2 and 4, the increase of the temperature at a constant total pressure leads to a progressive gaseous phase enrichment in $HBO_2(g)$ to the detriment of $H_3BO_3(g)$ and $H_3B_3O_6(g)$; i.e. the volatilization process is progressively governed by the reaction (2). Figure 3 shows a shift of the volatilization minimum from 900°C at atmospheric pressure to 1150°C for a total pressure of 3 MPa which is explained by the effect of the total pressure. Indeed, Figure 4 shows that the increase of the total pressure for a constant temperature leads to a progressive gaseous phase impoverishment in $HBO_2(g)$: the change of volatilization mechanism is shifted to the higher temperatures when the total pressure increases. Figure 3 allows to determine 3 regions: (i) from 600 to 1000°C, the increase of the total pressure enhance the volatilization of $B_2O_3(l)$; (ii) from 1200 to 1400°C, the increase of the pressure leads to a decrease of the volatilization; (iii) from 1000 to 1200°C, a simple behaviour cannot be determined.

The first region corresponds to a volatilization process governed by the reaction (3) and (4) leading to the H_3BO_3 and $H_3B_3O_6$ gaseous species. The increase of the total pressure enhances the partial pressure of water vapor which causes an increase of the volatilization yield because reactions (3) and (4) are shifted to the right according to the law of Le Châtelier. The second region corresponds to a volatilization process governed by the reaction (2) leading to the formation of HBO_2 gaseous species. According to the law of Le Châtelier, the increase of the total pressure results in a shift of reaction (2) to the left (minimization of the number of moles in the gaseous phase) which, in turn, causes a decrease of the volatilization yield. Concerning the third domain, a simple behaviour cannot be determined because the volatilization process is simultaneously governed by these three reactions.

Volatilization of $B_2O_3(l)$: First experimental results

Determination of the linear volatilization rate constants: results of TGA experiments show, at atmospheric pressure, a linear weight loss of B_2O_3 powder, as function of time, under a $H_2O/N_2/O_2$ gas mixture (10/70/20) flowing at 0.2 cm.s^{-1} for temperatures ranging from 600 to 1000°C. The linear volatilization rate constants k_l ($\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$) corresponding to the different slopes of the straight lines are summarized in Table I.

Table I. Experimental linear volatilization rate constants of $B_2O_3(l)$ under $H_2O(g)/N_2(g)/O_2(g)$ (10/70/20) at atmospheric pressure and flowing at 0.2 cm.s^{-1} .

Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	600	700	800	900	1000	1200
$k_l \text{ (mg.cm}^{-2}\text{.h}^{-1}\text{)}$	3.6 ± 0.1	3.8 ± 0.1	3.5 ± 0.1	4.9 ± 0.1	6.5 ± 0.1	12 ± 0.2

Theoretical calculations of the linear volatilization rate constants: in TGA experiments, the mechanism of volatilization could be divided into the following steps:

- H_2O diffuses through the boundary layer
- H_2O reacts with $B_2O_3(l)$ at its surface to generate $H_3BO_3(g)$, $H_3B_3O_6(g)$ and $HBO_2(g)$ with proportions depending on the considered temperature.
- $H_xB_yO_z(g)$ diffuses out through the boundary layer (zone 1 in Figure 1)
- $H_xB_yO_z(g)$ are carried away by a forced convection process (zone 2 in Figure 1)

Considering the gas velocities in the zones 1 and 2, the limiting step is assumed to be the step (d): the volatilization of $B_2O_3(l)$ in TGA experiments is governed by a forced convection process.

The volatilization flux of $B_2O_3(l)$, $J_{B_2O_3}$ ($\text{mol.m}^{-2}\text{.s}^{-1}$) is given by:

$$J_{B_2O_3} = v_{gas} \sum_{H_xB_yO_z} a_{H_xB_yO_z} C_{H_xB_yO_z} \quad (6)$$

where v_{gas} is the gas velocity (m.s^{-1}) at the temperature of the test T (K), $a_{H_xB_yO_z}$ is the stoichiometric coefficient corresponding to the products of the reactions (2), (3) and (4)

($a_{H_3B_3O_6} = 1.5$ and $a_{H_3BO_3} = a_{HBO_2} = 0.5$), $C_{H_xB_yO_z}$ is the concentration of the considered gaseous species $H_xB_yO_z$ (mol.m^{-3}).

The theoretical expression of the linear volatilization rate constant of $B_2O_3(l)$ k_l^{theo} is related to $J_{B_2O_3}$ ($\text{mol.m}^{-2}\text{.s}^{-1}$). Thus k_l^{theo} ($\text{mg.cm}^{-2}\text{.h}^{-1}$) is given by:

$$k_l^{theo} = \frac{360M_{B_2O_3} v_{gas}}{RT} (1.5P_{H_3B_3O_6} + 0.5P_{H_3BO_3} + 0.5P_{HBO_2}) \quad (7)$$

where, the ideal gas law is assumed to be applicable to the gaseous species $H_xB_yO_z$, $P_{H_xB_yO_z}$ (Pa) are assumed to be at the thermodynamic equilibrium, R is the ideal gas constant ($= 8.3143 \text{ J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}$) and $M_{B_2O_3}$ is the molar mass of B_2O_3 ($= 69.6 \text{ g.mol}^{-1}$)

Comparison between experiment and theory: as illustrated in Figure 5, the theoretical linear volatilization rate constants k_l^{theo} ($\text{mg.cm}^{-2}\text{.h}^{-1}$) calculated from relation (7) are compared with the experimental values for temperatures ranging from 600 to 1200 $^{\circ}\text{C}$ and show a reasonable good agreement. However, the model tends to under-estimate the volatilization process of $B_2O_3(l)$ and this could be explained by phenomena which are not taken into account in the model: (i) the reaction of $B_2O_3(g)$ with $H_2O(g)$ to form $H_xB_yO_z(g)$ might enhance significantly the volatilization global process above 900 $^{\circ}\text{C}$ (Figure 2 shows that the partial pressure of $B_2O_3(g)$ becomes not negligible above 900 $^{\circ}\text{C}$); (ii) a $B_2O_3(l)$ flow along the walls of the crucible caused by the increase

of the temperature, may enhance the contact surface between $B_2O_{3(l)}$ and the gaseous environment thus, accelerating the volatilization process; (iii) a turbulent flow around the crucible is certainly present and could enhance significantly the gaseous species diffusion phenomena leading to an increase of the $B_2O_{3(l)}$ volatilization.

CONCLUSIONS

The influences of the temperature (600 to 1400°C) and the total pressure (0.1 to 3 MPa) on the volatilization process of $B_2O_{3(l)}$ in a $H_2O/N_2/O_2$ (10/72/18) gas mixture has been investigated by thermodynamic calculations. From 600 to 1000°C, the increase of the total pressure leads to a significant enhancement of the volatilization process. However, between 1200 and 1400°C, the increase of the total pressure causes the volatilization of $B_2O_{3(l)}$ to diminish.

The introduction of the equilibrium partial pressures of the volatilization products in a simple model allowed to calculate theoretical linear rate constants. They show a reasonable good agreement with the experimental ones determined at atmospheric pressure, between 600 to 1200°C and under a $H_2O/N_2/O_2$ (10/70/20) gas mixture flowing at 0.2 cm.s^{-1} . Nevertheless, the model tends to under-estimate the volatilization process and this could be due to phenomena which are not taken into account (the reaction between $B_2O_{3(g)}$ and $H_2O(g)$ which could become not negligible beyond 900°C, the $B_2O_{3(l)}$ flow along the walls of the crucible and the turbulent flow in the TGA furnace).

ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported by the Centre National de la Recherche Scientifique and Snecma Propulsion Solide through a grant given to L.Quémard. The authors are grateful to C. Louchet-Pouillier and M. Cataldi (Snecma Propulsion Solide) for fruitful discussions.

REFERENCES

- ¹R. Naslain et F. Christin, "SiC Matrix Composite Materials for Advanced Jet Engines", pp. 654-58 in *MRS bulletin/September 2003*, (2003).
- ²R. C. Robinson and J. L. Smialek, "SiC Recession Caused by SiO_2 Scale Volatility Under Combustion Conditions : I, Experimental Results and Empirical Model", *Journal of the American Ceramic Society*, **82** [7] 1817-25 (1999).
- ³R. Naslain, A. Guette, F. Rebillat, R. Pailler, F. Langlais and X. Bourrat, "Boron-bearing Species in Ceramic-Matrix Composites for Long Term Aerospace Applications", *Proceeding of the ISBB'02 Conference, St Petersburg*, (2002).
- ⁴W. Chupka, M. Inghram et R. Porter "Mass Spectrometric Study of Gaseous Species in $B-B_2O_3$ System", *Journal of Physics and Chemistry*, [**25**] 498-501 (1956).
- ⁵N. Jacobson, S. Farmer, A. Moore and H. Sayir, "High Temperature Oxidation of Boron Nitride : I, Monolithic Boron Nitride", *Journal of the American Ceramic Society*, **82** [**2**] 393-98 (1999).
- ⁶X. Martin, "Oxydation/Corrosion de matériaux composites ($SiC_f/SiBC_m$) à matrice auto-cicatrisante", Ph.D. Thesis n°2749, University of Bordeaux I (November 2003).
- ⁷G. Eriksson and K. Hack, "A Computer Program for the Calculation of Complex Chemical Equilibria", *Metallurgical Transactions B*, **21B** (1990), 1013.
- ⁸J. R. Soulen, P. Sthapitanonda and J. L. Margrave, "Vaporization of Inorganic Substances: B_2O_3 , TeO_2 and Mg_3N_2 ", *Journal of Physics and Chemistry*, [**59**] 132-36 (1955).

FIGURES

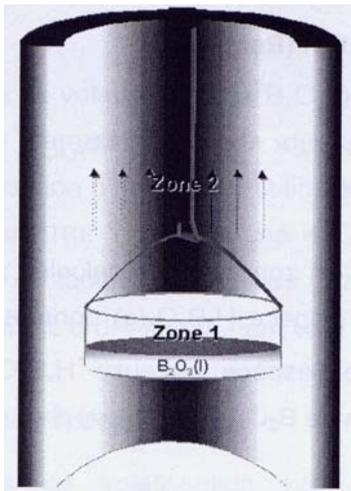


Figure 1. Schematic diagram of the TGA furnace hot part.

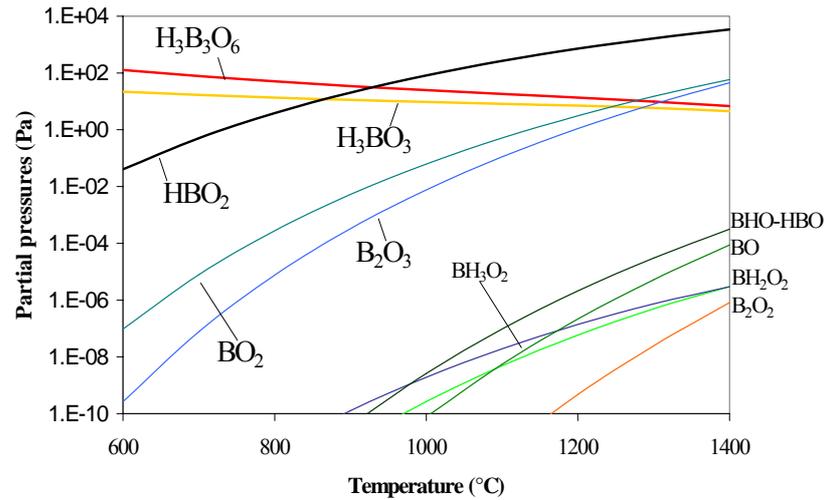


Figure 2. Equilibrium partial pressures of vapor species for reaction of an excess of $B_2O_{3(l)}$ with water vapor in a $H_2O/N_2/O_2$ (10/72/18) gas mixture at atmospheric pressure.

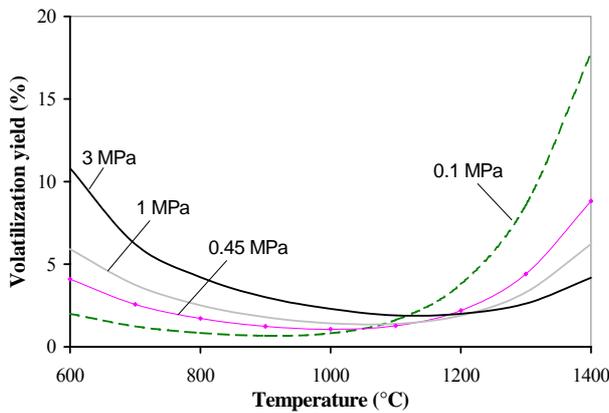


Figure 3. Volatilization yield at the thermodynamic equilibrium for reaction of an excess of $B_2O_{3(l)}$ with H_2O in a $H_2O/N_2/O_2$ (10/72/18) gas mixture ($n^0_{B_2O_3} = 0,1 \text{ mol}$)

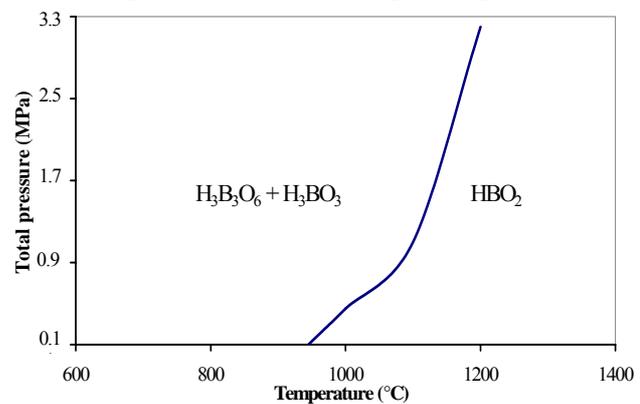


Figure 4. Regions of predominant gaseous products at the thermodynamic equilibrium for reaction of an excess of $B_2O_{3(l)}$ with water vapor in a $H_2O/N_2/O_2$ (10/72/18) gas mixture.

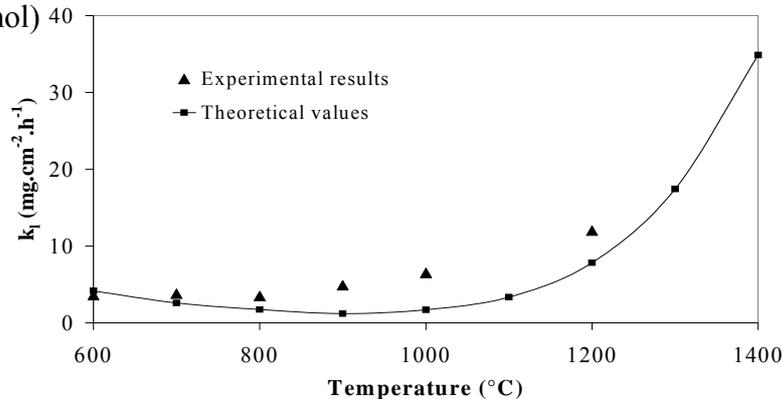


Figure 5. Comparison of the experimental linear volatilization rate constants of $B_2O_{3(l)}$ under $H_2O(g)/N_2(g)/O_2(g)$ (10/70/20) at 0.1 MPa and flowing at 0.2 cm.s^{-1} , with the theoretical values.

**ETUDE DE LA TENUE EN ATMOSPHERE CORROSIVE DU SiC CVD A
HAUTE TEMPERATURE ET A HAUTE PRESSION**

**CORROSION BEHAVIOUR OF CVD-SiC AT HIGH TEMPERATURE AND
HIGH PRESSURE**

L. Quémard*, F. Rebillat*, A. Guette* et H. Tawil****

*Laboratoire des Composites Thermostructuraux
quemard@lcts.u-bordeaux1.fr

**Sncma Propulsion Solide
henri.tawil@sncma.fr

RESUME

Une nouvelle approche théorique de la volatilisation de $\text{SiO}_2(s)$ a été développée pour déterminer l'ordre de grandeur de la vitesse de récession du SiC-CVD en fonction des différents paramètres de l'environnement de corrosion. Elle a été validée à partir de vieillissements réalisés dans une ambiance $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ (72/18/10) à 1200°C, avec une pression totale de 0,45 MPa et une vitesse de gaz de $8 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$. Les résultats théoriques sont également cohérents avec les données issues de la littérature qui concernent des essais de corrosion réalisés dans des conditions réelles de combustion. Le modèle est cependant limité au cas où la récession du substrat est gouvernée par la volatilisation d'une couche d'oxyde dense et protectrice en surface.

ABSTRACT

A new theoretical approach of the volatilization of $\text{SiO}_2(s)$ has been developed to determine a rough estimate of the recession rate constant of CVD-SiC as a function of the different parameters of the corrosive environment. It has been validated from corrosion tests at 1200°C and 0.45 MPa in a $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (72/18/10) gas mixture flowing at $8 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$. The theoretical results are also consistent with data from literature concerning corrosion tests performed in real combustion conditions. Nevertheless, the theoretical approach is limited to the case where the recession of the substrate is governed by the volatilization of a dense and protective oxide scale on its surface.

MOTS CLES : OXYDATION - VOLATILISATION - RECESSION - PREVISION
KEYWORDS : OXIDATION- VOLATILIZATION - RECESSION - PREDICTION

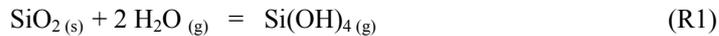
INTRODUCTION

Les composites à matrice céramique sont constitués d'une matrice en céramique renforcée par des fibres continues en céramique revêtues d'une interphase de faible épaisseur. La faible densité et les propriétés thermomécaniques intéressantes qui résultent de cette architecture font de ces matériaux tels que les $\text{SiC}_f/\text{SiC}_m$ ou C_f/SiC_m des candidats potentiels pour de nombreuses applications à haute température dans le domaine aéronautique (Naslain et al, 2003). Les conditions de corrosion particulièrement sévères régnant dans ces environnements sollicitent fortement la surface des composites qui est constituée généralement de SiC-CVD. Les phénomènes de corrosion externe résultent de la compétition entre deux processus distincts : (i) la formation d'oxyde qui est activée par la présence de O_2 et $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ à l'interface matériau sain - oxyde et (ii) la volatilisation des oxydes formés qui est provoquée par la présence de $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ à l'interface oxyde - gaz. Cette compétition aboutit à la récession du SiC-CVD. L'évaluation de la durée de vie des composites passe donc par une prévision de la dégradation en atmosphère corrosive du SiC-CVD dans des conditions de corrosion proches de celles rencontrées en service, c'est à dire à haute température, à haute pression et dans des ambiances contenant $\text{O}_{2(g)}$ et $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$.

Corrosion du SiC et réactions chimiques associées

L'oxydation du SiC sous air sec débute significativement à partir de 1000°C . Au dessus de $P_{\text{O}_2} = 100$ Pa, le régime d'oxydation est passif et conduit à la formation d'une couche de silice dense. L'oxydation suit alors une loi parabolique, caractérisée par une vitesse k_p , et limitée par la diffusion de O_2 à travers la couche de SiO_2 .

Sous air humide, $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ favorise l'oxydation du SiC dont la vitesse parabolique augmente d'un facteur 5 à 20 en comparaison avec une ambiance constituée d'air sec (Opila, 1999). En outre, en présence de $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$, SiO_2 se volatilise de façon notable à 1200°C , principalement selon la réaction (R1):



La volatilisation conduit à une consommation de l'oxyde qui peut être décrite par une vitesse linéaire k_l . Elle augmente nettement avec l'accroissement de $P_{\text{H}_2\text{O}}$ et de la vitesse des gaz corrosifs. Sous des conditions qui permettent une volatilisation significative (en conditions de service des $\text{SiC}_f/\text{SiC}_m$ par exemple), cette dernière limite la croissance de SiO_2 qui est alors décrite par un modèle para-linéaire faisant intervenir la vitesse parabolique d'oxydation $k_p(\mu\text{m}^2.\text{h}^{-1})$ et la vitesse linéaire de volatilisation $k_l(\mu\text{m}.\text{h}^{-1})$ (Tedmon, 1966) :

$$t = \frac{k_p}{2k_l^2} \left[-\frac{2k_l \cdot x}{k_p} - \ln \left(1 - \frac{2k_l \cdot x}{k_p} \right) \right] \quad (1)$$

avec x : épaisseur d'oxyde (μm) et t : temps d'oxydation (h)

La compétition entre les réactions d'oxydation et de volatilisation conduit à la récession du SiC caractérisée par une vitesse linéaire k_r ($\mu\text{m}_{\text{SiC}}.\text{h}^{-1}$) directement proportionnelle à k_l :

$$k_r = k_1 \frac{M_{\text{SiC}} \rho_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiO}_2} \rho_{\text{SiC}}} \quad (2)$$

avec M_{SiC} : masse molaire du SiC (= 40 g.mol⁻¹), M_{SiO_2} : masse molaire de SiO₂ (= 60 g.mol⁻¹), ρ_{SiO_2} : densité de SiO₂ (= 2,3) et ρ_{SiC} : densité du SiC (= 3,2)

Un modèle qui considère une couche limite de diffusion au sein de laquelle la diffusion des espèces gazeuses obéissent à une loi de Fick a été développé pour prévoir la vitesse de volatilisation de l'oxyde Cr₂O₃ (Graham et al, 1970). Ce modèle a été récemment adapté au cas de SiO₂. L'expression de k_1 a alors été réduite à une forme simple semi-empirique à partir de régressions linéaires issues de résultats de vieillissement à 1316°C (Opila, 2003):

$$k_1^{1316^\circ\text{C}} = 0,36 \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{tot}}^{1/2}} v^{1/2} \quad (3)$$

avec P_{tot} : pression totale (atm), $P_{\text{H}_2\text{O}}$: pression partielle de H₂O_(g) (atm) et v : vitesse des gaz corrosifs (m.s⁻¹)

PROCEDURE EXPERIMENTALE

Les essais de corrosion ont été menés sur des dépôts en SiC stœchiométrique de 30 +/- 3 μm élaborés par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) dans un four industriel sur des pastilles en SiC fritté (Boostec, France) de 8 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur. Les échantillons ont été placés dans une ambiance N_{2(g)}/O_{2(g)}/H₂O_(g) (72/18/10), à 1200°C et 0,45 MPa avec une vitesse de gaz de 8 cm.s⁻¹. Les vieillissements ont été réalisés dans une installation de corrosion haute température - haute pression mise au point au LCTS (Quémard et al, 2004). Les oxydes formés en surface des pastilles ont été caractérisés en Diffraction des Rayons X et en Spectroscopie Raman. Le niveau de dégradation du SiC-CVD a été quantifié en microscopie optique par mesure directe sur coupes polies des épaisseurs de SiC-CVD consommé et en microscopie électronique à balayage par mesure des épaisseurs d'oxyde formé. Cependant, compte tenu de la relative inhomogénéité de l'épaisseur initiale de la couche de SiC-CVD, l'exploitation théorique a essentiellement été réalisée sur la base des épaisseurs d'oxyde mesurées.

RESULTATS

Les vieillissements des dépôts en SiC-CVD dans un mélange N₂/O₂/H₂O_(g) (72/18/10) à 1200°C et 0,45 MPa conduisent tous à la formation d'une couche de SiO₂ dense dont l'épaisseur croît au cours du temps (Figures 1 et 2). Il en résulte une consommation progressive du dépôt de SiC-CVD au cours du temps (Figures 1 et 2). Les incertitudes sur les épaisseurs expérimentales sont données à +/- 1σ autour d'une moyenne obtenue à partir d'au moins 12 mesures régulièrement espacées le long de la coupe de l'échantillon (Figure 2).

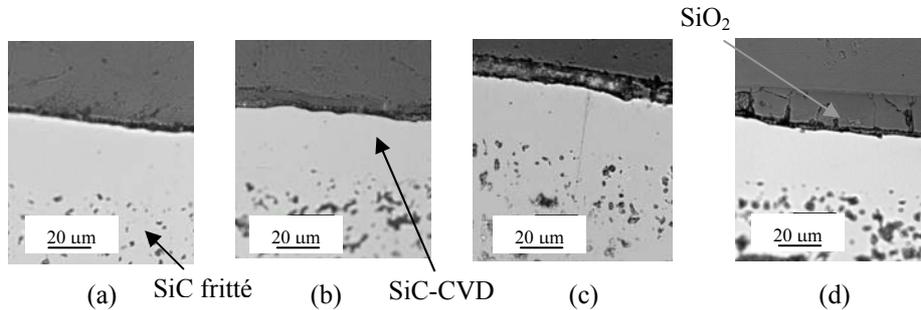


Figure 1 : Micrographies optiques des couches de SiC-CVD et de SiO₂ après des vieillissements dans une ambiance N₂/O₂/H₂O_(g) (72/18/10) à 1200°C et 0,45 MPa pendant 49 h (a), 98 h (b), 296 h (c) et 607 h (d).

Optical microscopy images of CVD-SiC layers and SiO₂ scales after exposures in a N₂/O₂/H₂O (72/18/10) gas mixture flowing at 1200°C and 0.45 MPa for 49 h (a), 98 h (b), 296 h (c) and 607 h (d).

Des analyses en Diffraction des Rayons X et en Spectroscopie Raman ont montré que l'oxyde dense formé en surface du SiC-CVD est de la silice partiellement cristallisée de type cristobalite. La formation de cristobalite à 1200°C peut être expliquée par (i) la présence d'impuretés Na contenues dans le tube en alumine du four qui favorise la nucléation, (ii) la solubilité de la vapeur d'eau dans la silice qui agit comme un agent dévitrifiant et favorise la croissance des phases cristallisées.

Les vitesses d'oxydation du SiC (k_p) et de volatilisation de SiO₂ (k_l) ont été déterminées à partir des épaisseurs d'oxyde expérimentales en utilisant une analyse non linéaire des moindres carrés associée au modèle para-linéaire (1). Ainsi, la forme différentielle de l'équation (1) a été résolue sous MATLAB en utilisant une méthode d'intégration Runge-Kutta d'ordre 4 qui a permis de calculer e^{calc} au temps t_i . La meilleure interpolation est alors obtenue quand la fonction X est minimisée :

$$X(k_p, k_l) = \sum_{i=1}^N e_i^{\text{mes}} - e^{\text{calc}}(t_i; k_p, k_l) \quad (4)$$

avec e^{calc} : épaisseur de silice calculée, e_i^{mes} : épaisseur de silice mesurée au temps t_i

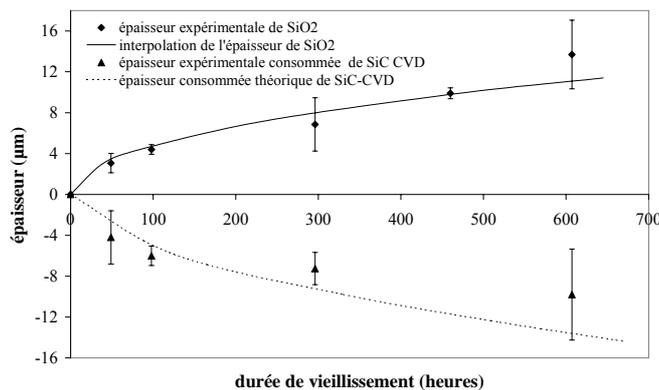


Figure 2 : Interpolation des épaisseurs expérimentales par le modèle para-linéaire (1).
Interpolation of the experimental thicknesses using the para-linear model (1).

Les meilleurs ajustements ont été obtenus pour des valeurs de k_p et k_i respectivement de $2,5 \pm 0,1 \cdot 10^{-1} \mu\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ et $3,1 \pm 0,2 \cdot 10^{-3} \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$. Ces valeurs ont permis de tracer la courbe théorique de consommation du SiC CVD (Figure 2). La valeur de k_i est faible et caractérise un processus de croissance d'une couche de silice faiblement limitée par un phénomène de volatilisation. Par ailleurs, la vitesse d'oxydation k_p a également été extrapolée à partir des travaux expérimentaux réalisés par Opila sur l'oxydation du SiC-CVD en présence de vapeur d'eau, à 1200°C et à pression atmosphérique (Opila, 1999) : $k_p = 2,1 \pm 0,1 \cdot 10^{-1} \mu\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$. Cette valeur est légèrement inférieure à celle obtenue par interpolation et la sous-estimation est attribuée au fait que les vieillissements réalisés par Opila ont été effectués dans un four équipé d'un tube en silice. Ceci a minimisé les impuretés Na et a saturé l'environnement en $\text{Si}(\text{OH})_4(\text{g})$, contribuant ainsi à diminuer la vitesse d'oxydation du SiC (k_p).

Par ailleurs, la vitesse de volatilisation k_i a été calculée à partir du modèle semi-empirique (3). Sa valeur est de $9,7 \cdot 10^{-3} \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ et est supérieure à celle obtenue par interpolation des épaisseurs expérimentales de silice. La surestimation est attribuée aux simplifications qui ont conduit au modèle et principalement au fait qu'il n'est rigoureusement valable que pour une température de 1316°C donc supérieure à la température d'essai de 1200°C . En effet, la volatilisation de SiO_2 est une réaction endothermique et donc favorisée par l'augmentation de la température (Figure 3).

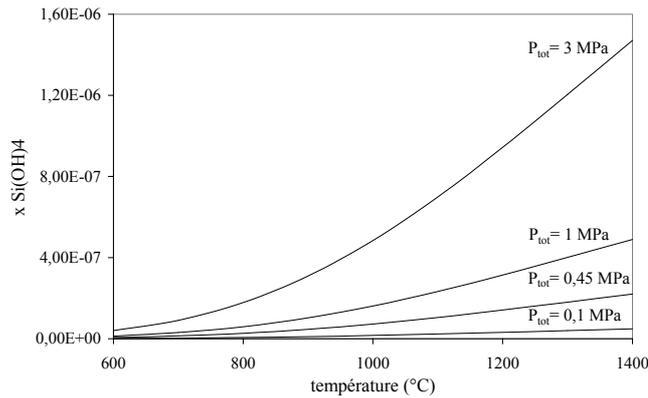


Figure 3 : Fraction molaire de $\text{Si}(\text{OH})_4(\text{g})$ calculée à l'équilibre thermodynamique pour une quantité de $\text{SiO}_2(\text{s})$ en excès dans un environnement $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ (72/18/10).

Si(OH)₄(g) molar fraction calculated at the thermodynamic equilibrium for an excess of SiO₂(s) in a N₂/O₂/H₂O (72/18/10) gas mixture.

Pour s'affranchir des simplifications établies dans le cas du modèle semi-empirique (3), k_i a également été déterminée à partir d'une approche purement théorique dérivant d'un modèle développé dans le cas d'une réaction en phase gazeuse à la surface d'un catalyseur solide (Hsu et al., 1960). Ce modèle considère que la diffusion des espèces gazeuses au sein d'une couche limite de diffusion δ est correctement décrite par l'équation de Stephan-Maxwell (5) :

$$\frac{dx_i}{dz} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{1}{C_{\text{tot}} \cdot D_{ij}} (x_i N_j - x_j N_i) \quad (5)$$

avec N_i et N_j : flux molaires des espèces i et j ($\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$), x_i et x_j : fractions molaires des espèces i et j , C_{tot} : concentration totale du milieu (mol.cm^{-3}) et D_{ij} : coefficient de diffusion binaire ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$).

Le modèle a été adapté au cas de la volatilisation de la silice (R1) dans un environnement $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ (90/10) où H_2O et $\text{Si}(\text{OH})_4$ diffusent en sens inverse (Figure 4). Le mélange $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ (72/18/10) a été assimilé à un mélange $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ (90/10) car O_2 n'intervient pas dans le processus de volatilisation.

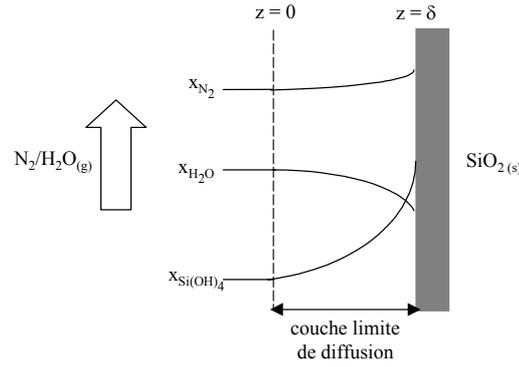


Figure 4: Approche théorique de la volatilisation de SiO_2 .
Theoretical model of the volatilization of SiO_2 .

La vitesse k_1 ($\mu\text{m.h}^{-1}$) est directement liée à $N_{\text{Si}(\text{OH})_4(\delta)}$ ($\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) :

$$k_1 = 10^4 \frac{M_{\text{SiO}_2}}{\rho_{\text{SiO}_2}} N_{\text{Si}(\text{OH})_4(\delta)} \quad (6)$$

avec M_{SiO_2} : masse molaire de SiO_2 ($= 60 \text{ g.mol}^{-1}$), ρ : densité de la cristobalite ($= 2,3$), $N_{\text{Si}(\text{OH})_4(\delta)}$: flux de production de $\text{Si}(\text{OH})_4(\text{g})$ à la surface de SiO_2 ($\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$).

Par définition, la fraction molaire de $\text{Si}(\text{OH})_4(\text{g})$, $x_{\text{Si}(\text{OH})_4}$ s'écrit :

$$x_{\text{Si}(\text{OH})_4} = 1 - x_{\text{N}_2} - x_{\text{H}_2\text{O}} \quad (7)$$

L'intégration de la relation (5) pour les espèces $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ et N_2 avec les conditions aux limites $x_{\text{H}_2\text{O}} = x_{\text{H}_2\text{O}(0)}$ et $x_{\text{N}_2} = x_{\text{N}_2(0)}$ à $z = 0$ permet de déterminer les expressions de x_{N_2} et $x_{\text{H}_2\text{O}}$. Elles sont alors combinées avec la relation (7) pour déterminer l'expression de la fraction molaire de $\text{Si}(\text{OH})_4$ à la surface de SiO_2 , $x_{\text{Si}(\text{OH})_4(\delta)}$:

$$x_{\text{Si}(\text{OH})_4(\delta)} = 1 - a.\exp(2.b.N_{\text{Si}(\text{OH})_4(\delta)}) - 2 + c.\exp(2.d.N_{\text{Si}(\text{OH})_4(\delta)}) \quad (8)$$

avec:

$$a = x_{\text{H}_2\text{O}(0)} - 2 + x_{\text{N}_2(0)} \left(\frac{2 \left(\frac{D_{\text{Si}(\text{OH})_4/\text{N}_2}}{D_{\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2}} - \frac{D_{\text{Si}(\text{OH})_4/\text{N}_2}}{D_{\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(\text{OH})_4}} \right)}{2 \frac{D_{\text{Si}(\text{OH})_4/\text{N}_2}}{D_{\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2}} - \frac{D_{\text{Si}(\text{OH})_4/\text{N}_2}}{D_{\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(\text{OH})_4}} - 1} \right), \quad b = \frac{\delta}{2C_{\text{tot}}D_{\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(\text{OH})_4}}$$

$$c = x_{N_2(0)} \left(-1 + \frac{\left(2 \frac{\left(\frac{D_{Si(OH)_4/N_2}}{D_{H_2O/N_2}} - \frac{D_{Si(OH)_4/N_2}}{D_{H_2O/Si(OH)_4}} \right)}{2 \frac{D_{Si(OH)_4/N_2}}{D_{H_2O/N_2}} - \frac{D_{Si(OH)_4/N_2}}{D_{H_2O/Si(OH)_4}} - 1} \right)}{\right)} \text{ et } d = \delta \frac{\left(\frac{D_{Si(OH)_4/N_2}}{D_{H_2O/N_2}} - \frac{1}{2} \right)}{C_{tot} D_{Si(OH)_4/N_2}}$$

Les valeurs des coefficients binaires de diffusion des gaz (D_{ij}) ont été calculées à partir de l'expression de Chapman-Enskog (Tableau 1). Ces coefficients de diffusion sont fonction de la température, de la pression et des paramètres physiques relatifs à chaque composé (diamètre de collision et intégrale de collision). Ces derniers ont été estimés dans le cas de $Si(OH)_4$ en supposant qu'ils étaient proches de ceux d'une molécule de taille équivalente : SiF_4 . L'épaisseur de la couche limite δ (mm) a été déterminée (Tableau 1) en considérant l'écoulement laminaire d'un flux gazeux sur une surface parallèle plane caractérisée par une longueur L ($= 0,8$ cm, diamètre de la pastille). L'expression de δ (cm) est alors :

$$\delta = 1,5.L.Sc^{-1/3}.Re^{-1/2} \quad (9)$$

avec Sc : nombre de Schmidt et Re : nombre de Reynolds

Des calculs thermodynamiques, réalisés à l'aide de CHEMSAGE, considérant un système composé d'une phase solide SiO_2 et d'un environnement gazeux $N_2/O_2/H_2O$ à haute température et à haute pression ont permis de déterminer $x_{Si(OH)_4(\delta)}$ (Tableau 1) et de montrer que la volatilisation de SiO_2 est une réaction peu déplacée vers la droite (Figure 3). L'ordre de grandeur de $N_{Si(OH)_4(\delta)}$ peut donc être considéré comme faible et l'équation (8) est simplifiée en utilisant un développement limité d'ordre 2 de e^x au voisinage de 0. L'équation (8) est alors résolue comme une équation du second degré à une inconnue qui est $N_{Si(OH)_4(\delta)}$. La solution positive est alors combinée à la relation (6) et l'expression de k_1 ($\mu m.h^{-1}$) est donnée par l'équation (10) :

$$k_1 = \frac{10^4 M_{SiO_2}}{\rho_{SiO_2}} \frac{ab - cd + \left[(cd - ab)^2 - 2(cd^2 - ab^2)(c - a - x_{Si(OH)_4(\delta)} - 1) \right]^{1/2}}{2(cd^2 - ab^2)} \quad (10)$$

$D_{Si(OH)_4/N_2}$ ($cm^2.s^{-1}$)	$D_{H_2O/Si(OH)_4}$ ($cm^2.s^{-1}$)	D_{H_2O/N_2} ($cm^2.s^{-1}$)	Re	Sc	δ (mm)	$x_{Si(OH)_4(\delta)}$
0,37	0,46	0,85	15,4	1,34	2,8	$1,4.10^{-7}$

Tableau 1 : Valeurs des différents paramètres de l'approche théorique calculées pour une ambiance $N_2/O_2/H_2O_{(g)}$ (72/18/10) à 1200°C avec $P_{tot} = 0,45$ MPa et $v_{gaz} = 8$ $cm.s^{-1}$.
Values of the different modeling parameters calculated for a $N_2/O_2/H_2O_{(g)}$ (72/18/10) environment at 1200°C with $P_{tot} = 0.45$ MPa and $v_{gas} = 8$ $cm.s^{-1}$.

La constante de volatilisation k_1 calculée à partir de la relation (10) pour un environnement à 1200°C, avec $P_{tot} = 0,45$ MPa, $P_{H_2O} = 45$ kPa et une vitesse de gaz de 8 $cm.s^{-1}$ est de 7.10^{-3} $\mu m.h^{-1}$. Cette valeur surestime celle obtenue par interpolation mais reste du même ordre de grandeur. L'écart pourrait être attribué aux hypothèses et approximations qui ont dû être réalisées. En effet, à titre d'exemple, le calcul de l'épaisseur de la couche limite δ ne tient compte ni de la géométrie, ni de la disposition des pastilles et $x_{Si(OH)_4(\delta)}$ a du être calculée en supposant qu'à la surface de la silice,

$\text{Si}(\text{OH})_4$ (g) est à l'équilibre thermodynamique. Par ailleurs, le phénomène de cristallisation de la silice est ignoré par le modèle, or ce dernier contribue à abaisser la vitesse expérimentale de volatilisation.

DISCUSSION

L'approche théorique a été validée en calculant des vitesses de récession dans des conditions de corrosion variées (Tableau 2). Comme le modèle semi-empirique (3), l'approche théorique permet donc de prévoir l'ordre de grandeur de la vitesse de récession du SiC avec un écart entre les valeurs calculées et mesurées d'un facteur compris entre 1,25 et 5. Compte tenu de sa facilité d'utilisation, le modèle semi-empirique (3) demeure donc le moyen le plus commode de prévoir l'ordre de grandeur de la récession du SiC CVD entre 1200 et 1400°C. Par contre, l'approche purement théorique présentée ici a l'avantage d'être directement applicable à d'autres phénomènes de volatilisation d'oxyde.

T (°C)	P _{tot} (MPa)	P _{H₂O} (kPa)	v _{gaz} (m.s ⁻¹)	Durée (h)	k _r semi-empirique (μm _{SiC} .h ⁻¹)	k _r théorique (μm _{SiC} .h ⁻¹)	k _r mesurée (μm _{SiC} .h ⁻¹)
1200	0,45	45	8.10 ⁻²	600	4,5.10 ⁻³	3,2.10 ⁻³	1,4.10 ⁻³ (cette étude)
1200	0,1	50	4,4.10 ⁻²	100	8,7.10 ⁻³	8,4.10 ⁻³	6.10 ⁻³ (Opila, 2003)
1300	0,1	10	100	3500*	17.10 ⁻³	11,5.10 ⁻³	9,2.10 ⁻³ (Opila, 2003)
1300	1	100	18	100*	2,2.10 ⁻¹	0,5.10 ⁻¹	1,7.10 ⁻¹ (Robinson, 1999)
1316	0,57	70	20	100*	1,5.10 ⁻¹	0,3.10 ⁻¹	1,5.10 ⁻¹ ** (Robinson, 1999)

*gaz de combustion : N₂/O₂/H₂O/CO₂/H₂/SO_x/NO_x, métaux, sels alcalins,...

**conditions d'essais utilisées pour déterminer le modèle semi-empirique (3)

Tableau 2 : Comparaison des vitesses de récession du SiC CVD mesurées avec les vitesses calculées à partir des relations (3) et (2)+(9).

Comparison of the measured volatilization rate constants with rate constants calculated using equations (3) and (2)+(9).

Un des principaux intérêts des modèles réside dans le fait qu'ils permettent de caractériser les influences de chacun des paramètres environnementaux sur la récession du SiC. Ainsi, cette dernière augmente significativement avec la température, la vitesse des gaz et P_{H₂O}. Cependant, pour une vitesse de gaz faible (5.10⁻⁴ m.s⁻¹) et une pression partielle de vapeur d'eau élevée (150 kPa), des études récentes (Tortorelli, 2003) ont montré que la récession du SiC-CVD n'était plus gouvernée par la volatilisation d'une couche de SiO₂ dense mais par la croissance d'une couche de silice poreuse, non protectrice. La porosité est attribuée à des dégagements gazeux importants dus à une accélération de l'oxydation du SiC sous une P_{H₂O} élevée. Dans ce cas, le modèle semi-empirique (3) et l'approche théorique développée ici ne s'appliquent plus et sous-estiment la récession d'un facteur 50 environ. La modélisation de la récession du SiC passe donc par une détermination des domaines de récession à iso-mécanisme. Ceci pourrait permettre de choisir les conditions des essais en laboratoire pour réaliser des vieillissements accélérés afin de reproduire les mécanismes et des niveaux de dégradation comparables à ceux observés en conditions de service.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Un modèle diffusionnel a été développé et permet de déterminer l'ordre de grandeur de la vitesse de récession du SiC-CVD lorsque cette dernière est gouvernée par la volatilisation d'une couche de silice dense par réaction avec $H_2O_{(g)}$. L'approche théorique a été validée (i) à partir d'essais réalisés à 1200°C et 0,45 MPa dans des environnements $N_2/O_2/H_2O_{(g)}$ (72/18/10) avec une vitesse de gaz de 8 cm.s^{-1} ainsi que (ii) par comparaison avec des données issues de la bibliographie. La prévision de la récession du SiC-CVD à partir de vieillissements accélérés en laboratoire passe par une détermination des domaines de récession à iso-mécanisme. Enfin, la modélisation de la récession du SiC pourrait conduire à la simulation de vieillissements à haute pression par des essais à pression atmosphérique en permettant de calculer des conditions d'équivalence entre ces deux environnements (vitesse de gaz, teneur en vapeur d'eau,...).

REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier le CNRS et Snecma Propulsion Solide pour leurs contributions au financement de la bourse de L. Quémard, C. Louchet-Pouillier et M. Cataldi de Snecma Propulsion Solide (Le Haillan, 33) pour leur participation à la discussion des résultats ainsi que C. Bernard et A. Pisch du Laboratoire de Thermodynamique et de Physicochimie Métallurgique (Grenoble, 38) pour leur aide à la réalisation des calculs thermodynamiques.

BIBLIOGRAPHIE

- Naslain R., Guette A., Rebillat F., Pailler R., Langlais F. et Bourrat X., 2003, "Boron-bearing Species in Ceramic-Matrix Composites for Long Term Aerospace Applications", *Journal of solid state chemistry*, 177, pp. 449-56.
- Opila E. J., 1999, "Variation of the Oxidation Rate of Silicon Carbide with Water-Vapor Pressure", *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [3] pp. 625-36.
- Tedmon C. S., 1966, "The Effect of Oxide Volatilisation on the Oxidation Kinetics of Cr and Fe-Cr Alloys", *J. electrochem. Soc.* 113 [8] pp 766-768.
- Graham H. C. et H. H. Davis, 1970, "Oxidation/Vaporization kinetics of Cr_2O_3 ", *J. Am. Ceram. Soc.*, 54 [2] pp. 89-93.
- Opila E. J., 2003, "Oxidation and volatilisation of silica formers in water vapor", *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 [8] pp. 1238-48.
- Quémard L., Rebillat F., Guette A. et Tawil H., 2004, "Development of an Original Design of High Temperature - High Pressure Furnace", High Temperature Ceramic Matrix Composites 5 (HTCMC5), edited by Singh M., Kerans R., Lara-Curzio E. and Naslain R., *published by the Am. Ceram. Soc.*, pp. 543-548.
- Hsu H. W. et Bird R. B., 1960, "Three-Component Diffusion with Heterogeneous Chemical Reaction", *A. I. Ch. E. Journal* 6, pp 516-524.
- Tortorelli P. F. et More K. L., 2003, "Effects of High Water-Vapor Pressure on Oxidation of Silicon Carbide", *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 [8] pp. 1249-55.
- Robinson R. C. et Smialek J. L., 1999, "SiC Recession Caused by SiO_2 Scale Volatility under Combustion Conditions: I, Experimental Results and Empirical Model", *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [7] pp. 1817-25.

Prévision de la vitesse de récession d'un carbure

I. Description du modèle analytique

Le modèle considère une phase condensée de type oxyde (Ox), un gaz porteur inerte N_2 et une réaction de volatilisation à l'interface gaz/oxyde faisant intervenir un produit de volatilisation $P_{(g)}$ et un réactif $H_2O_{(g)}$. Cette dernière s'écrit schématiquement comme suit :



Les flux d'espèces $H_2O_{(g)}$, $N_2_{(g)}$ et $P_{(g)}$ diffusent en sens inverse à travers l'épaisseur de la couche limite de diffusion δ (Figure A4-1).

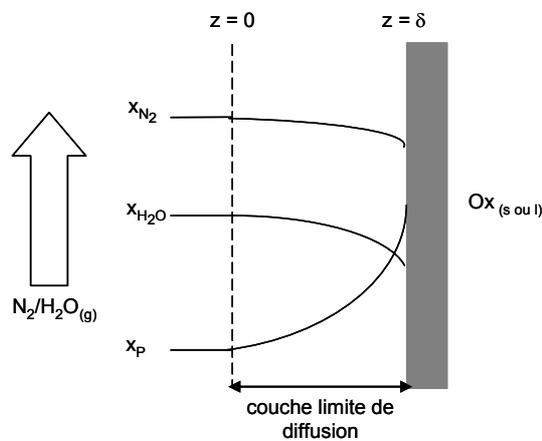


Figure A4-1 : Représentations schématiques des flux diffusifs considérés dans l'approche théorique de la volatilisation d'un oxyde.

Dans un mélange gazeux à trois espèces, il existe 3 équations de Stephan-Maxwell permettant de décrire les flux diffusifs associés à chaque espèce [Hsu, 1960]:

$$\frac{dx_i}{dz} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^3 \frac{1}{C_{\text{tot}} \cdot D_{ij}} (x_i \cdot J_j - x_j \cdot J_i) \quad (\text{Rel. A4.I-1})$$

avec J_i et J_j : flux molaires des espèces gazeuses i et j ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), x_i et x_j : fractions molaires des espèces gazeuses i et j , C_{tot} : concentration totale du milieu ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$) et D_{ij} : coefficient de diffusion binaire ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Le système à 3 équations est complété par l'équation de conservation de la masse :

$$\sum_{i=1}^3 x_i = 1 \quad (\text{Rel. A4.I-2})$$

I.1. Le gaz porteur $N_2(g)$

L'équation (Rel. A4.I-1) est appliquée à l'espèce $N_2(g)$:

$$\frac{dx_{N_2}}{dz} = \frac{1}{C_{\text{tot}} \cdot D_{H_2O/N_2}} (x_{N_2} \cdot J_{H_2O_z} - x_{H_2O} \cdot J_{N_2_z}) + \frac{1}{C_{\text{tot}} \cdot D_{H_2O/P}} (x_{N_2} \cdot J_{P_z} - x_P \cdot J_{N_2_z}) \quad (\text{Rel. A4.I-3})$$

avec $J_{H_2O_z}$, $J_{N_2_z}$ et J_{P_z} : flux molaire de $H_2O(g)$, $N_2(g)$; et $P(g)$ dans la direction z ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

$N_2(g)$, gaz inerte dans le système est considéré comme stagnant:

$$J_{N_2_z} = 0 \quad (\text{Rel. A4.I-4})$$

D'après (Réac. A4.I-1) et les sens de propagation des espèces gazeuses (Figure A4.I-1) :

$$J_{P_z} = -\frac{J_{H_2O_z}}{n} \quad (\text{Rel. A4.I-5})$$

ξ définit une position relative telle que :

$$\xi = \frac{z}{\delta} \quad (\text{Rel. A4.I-6})$$

En tenant compte des relations (Rel. A4.I-4), (Rel. A4.I-5) et (Rel. A4.I-6), l'équation (Rel. A4.I-3) devient :

$$\frac{1}{v_{P/N_2}} \cdot \frac{dx_{N_2}}{d\xi} = \left(r_{N_2} - \frac{1}{n} \right) \cdot x_{N_2} \quad (\text{Rel. A4.I-7})$$

avec : $v_{P/N_2} = \frac{J_{H_2O_z} \cdot \delta}{C_{\text{tot}} \cdot D_{P/N_2}}$ et $r_{N_2} = \frac{D_{P/N_2}}{D_{H_2O/N_2}}$

L'équation (Rel. A4.I-7) est intégrée pour déterminer x_{N_2} :

$$x_{N_2} = x_{N_2_0} \cdot \exp\left(R \cdot v_{P/N_2} \cdot \xi\right) \quad (\text{Rel. A4.I-8})$$

Avec $R = r_{N_2} - \frac{1}{n}$ et $x_{N_2_0}$: fraction molaire de $N_2(g)$ dans le milieu libre ($z = 0$).

I.2. Le réactif $H_2O(g)$

L'équation (Rel. A4.I-1) est appliquée à l'espèce $H_2O(g)$:

$$\frac{dx_{H_2O}}{dz} = \frac{1}{C_{tot} \cdot D_{H_2O/N_2}} (x_{H_2O} \cdot J_{N_2z} - x_{N_2} \cdot J_{H_2Oz}) + \frac{1}{C_{tot} \cdot D_{H_2O/P}} (x_{H_2O} \cdot J_{Pz} - x_P \cdot J_{H_2Oz}) \quad (\text{Rel. A4.I-9})$$

Les relations (Rel. A4.I-4) et (Rel. A4.I-5) permettent d'écrire :

$$\frac{C_{tot} \cdot D_{P/N_2}}{J_{H_2Oz}} \cdot \frac{dx_{H_2O}}{dz} = -r_{N_2} \cdot x_{N_2} - r_P \cdot x_P - \frac{1}{n} \cdot x_{H_2O} \cdot r_P \quad (\text{Rel. A4.I-10})$$

$$\text{avec } r_P = \frac{D_{P/N_2}}{D_{H_2O/P}} \quad \text{et } r_{N_2} = \frac{D_{P/N_2}}{D_{H_2O/N_2}}$$

Les relations (Rel. A4.I-2), (Rel. A4.I-6) et (Rel. A4.I-10) sont combinées pour donner,

$$\frac{1}{v_{P/N_2}} \cdot \frac{dx_{H_2O}}{d\xi} = r_P \cdot x_{H_2O} \left(1 - \frac{1}{n}\right) + (r_P - r_{N_2}) \cdot x_{N_2} - r_P \quad (\text{Rel. A4.I-11})$$

$$\text{avec } v_{P/N_2} = \frac{J_{H_2Oz} \cdot \delta}{C_{tot} \cdot D_{P/N_2}}$$

L'équation (Rel. A4.I-8) est alors introduite dans (Rel. A4.I-11) pour donner :

$$\frac{1}{v_{P/N_2}} \cdot \frac{dx_{H_2O}}{d\xi} = r_P \cdot x_{H_2O} \left(1 - \frac{1}{n}\right) + (r_P - r_{N_2}) \cdot x_{N_2_0} \cdot \exp(R \cdot v_{P/N_2} \cdot \xi) - r_P \quad (\text{Rel. A4.I-12})$$

La relation (Rel. A4.I-12) est résolue comme une équation différentielle du premier ordre avec second membre pour donner :

$$x_{H_2Oz} = (x_{H_2O_0} - N^{-1} + M^{-1} \cdot x_{N_2_0}) \exp(N \cdot r_P \cdot v_{P/N_2} \cdot \xi) + N^{-1} - M^{-1} \cdot x_{N_2_0} \cdot \exp(R \cdot v_{P/N_2} \cdot \xi) \quad (\text{Rel. A4.I-13})$$

$$\text{avec } x_{H_2O_0} : \text{fraction molaire de } H_2O_{(g)} \text{ dans le milieu libre } (z = 0), \quad N = 1 - \frac{1}{n} \quad \text{et} \quad M = 1 - \frac{1}{n} \left(\frac{1 - r_P}{r_{N_2} - r_P} \right).$$

A l'interface gaz/oxyde, $\xi=1$ et (Rel. A4.I-13) devient :

$$x_{H_2O\delta} = (x_{H_2O_0} - N^{-1} + M^{-1} \cdot x_{N_2_0}) \exp(N \cdot r_P \cdot v_{P/N_2}) + N^{-1} - M^{-1} \cdot x_{N_2_0} \cdot \exp(R \cdot v_{P/N_2}) \quad (\text{Rel. A4.I-14})$$

I.3. Le produit de volatilisation $P_{(g)}$

Les relations (Rel. A4.I-2), (Rel. A4.I-8) et (Rel. A4.I-14) sont combinées pour donner :

$$x_{Pz} = 1 - \left[(x_{H_2O_0} - N^{-1} + M^{-1} \cdot x_{N_2_0}) \exp(N \cdot r_P \cdot v_{P/N_2} \cdot \xi) + N^{-1} - M^{-1} \cdot x_{N_2_0} \cdot \exp(R \cdot v_{P/N_2} \cdot \xi) \right] - x_{N_2_0} \cdot \exp(R \cdot v_{P/N_2} \cdot \xi) \quad (\text{Rel. A4.I-15})$$

A l'interface gaz/oxyde, $\xi=1$ et (Rel. A4.I-5) devient :

$$x_{P_{\delta}} = 1 - \left(x_{H_2O_0} - N^{-1} + M^{-1} \cdot x_{N_{20}} \right) \exp\left(N \cdot r_{A_n} \cdot v_{P/N_2} \right) - N^{-1} + \left(M^{-1} - 1 \right) x_{N_{20}} \cdot \exp\left(R \cdot v_{P/N_2} \right) \quad (\text{Rel. A4.I-16})$$

avec $x_{P_{\delta}}$: fraction molaire de l'espèce $P_{(g)}$ à l'interface gaz/oxyde ($z = \delta$).

L'unique inconnue de l'équation (Rel. A4.I-16) est le flux de consommation du réactif à l'interface gaz/oxyde : $J_{H_2O_{\delta}}$. La relation (Rel. A4.I-17) fait apparaître $J_{H_2O_{\delta}}$:

$$x_{P_{\delta}} = 1 - a \cdot \exp\left(b \cdot J_{H_2O_{\delta}} \right) - N^{-1} + c \cdot \exp\left(d \cdot J_{H_2O_{\delta}} \right) \quad (\text{Rel. A4.I-17})$$

avec $a = x_{H_2O_0} - N^{-1} + M^{-1} \cdot x_{N_{20}}$, $b = \frac{N \cdot r_{P_{\delta}} \cdot \delta}{C_{\text{tot}} \cdot D_{P/N_2}}$, $c = \left(M^{-1} - 1 \right) x_{N_{20}}$ et $d = \frac{R \cdot \delta}{C_{\text{tot}} \cdot D_{P/N_2}}$

Deux méthodes simples permettent de résoudre l'équation (Rel. A4.I-17). La première est une méthode numérique qui consiste à déterminer, de proche en proche, la valeur de $J_{H_2O_{\delta}}$ ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) satisfaisant l'égalité (Rel. A4.I-17). La seconde est une méthode de résolution analytique qui utilise le développement limité d'ordre 2 de e^x au voisinage de 0 en supposant que les quantités $b \cdot J_{H_2O_{\delta}}$ et $d \cdot J_{H_2O_{\delta}}$ sont faibles et proches de 0 (hypothèse vérifiée dans le cas de la volatilisation du B_2O_3 et de SiO_2). Dans ce cas, l'équation (Rel. A4.I-17) devient :

$$\left(\frac{-a \cdot b^2}{2} + \frac{c \cdot d^2}{2} \right) \cdot J_{H_2O_{\delta}}^2 + (-a \cdot b + c \cdot d) \cdot J_{H_2O_{\delta}} + c - a - x_{P_{\delta}} + 1 - N^{-1} = 0 \quad (\text{Rel. A4.I-18})$$

L'équation (Rel. A4.I-18), résolue comme une équation du second degré sans second membre avec un discriminant positif, admet deux solutions. La solution négative n'a aucun sens physique et la solution positive est donnée par l'expression suivante :

$$J_{H_2O_{\delta}} = \frac{(a \cdot b - c \cdot d) + \left[(c \cdot d - a \cdot b)^2 - 4 \left(\frac{c \cdot d^2}{2} - \frac{a \cdot b^2}{2} \right) (c - a - x_{P_{\delta}} + 1 - N^{-1}) \right]^{\frac{1}{2}}}{2 \left(\frac{c \cdot d^2}{2} - \frac{a \cdot b^2}{2} \right)} \quad (\text{Rel. A4.I-19})$$

En tenant compte de la réaction (Réac. A4.I-1) et de la relation (Rel. A4.I-19), l'expression du flux de production du produit de volatilisation $P_{(g)}$ à l'interface gaz/oxyde, $J_{P_{\delta}}$ ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), est :

$$J_{P_8} = \frac{1}{n} \cdot \frac{(a.b - c.d) + \left[(c.d - a.b)^2 - 4 \left(\frac{c.d^2}{2} - \frac{a.b^2}{2} \right) (c - a - x_{P_8} + 1 - N^{-1}) \right]^{\frac{1}{2}}}{2 \left(\frac{c.d^2}{2} - \frac{a.b^2}{2} \right)} \quad (\text{Rel. A4.I-20})$$

I.4. Détermination des vitesses de volatilisation et de récession

(i) Vitesse de volatilisation de la couche d'oxyde

En considérant la réaction (Réac. A4.I-1) et la relation (Rel. A4.I-20), l'expression de la vitesse de volatilisation de l'oxyde k'_1 (cm.s^{-1}) est :

$$k'_1 = \frac{m.M_{Ox}}{n.\rho_{Ox}} \cdot \frac{(a.b - c.d) + \left[(c.d - a.b)^2 - 4 \left(\frac{c.d^2}{2} - \frac{a.b^2}{2} \right) (c - a - x_{P_8} + 1 - N^{-1}) \right]^{\frac{1}{2}}}{2 \left(\frac{c.d^2}{2} - \frac{a.b^2}{2} \right)} \quad (\text{Rel. A4.I-21})$$

avec m : coefficient stoechiométrique associé à l'oxyde (Réac. A4.1-1), M_{Ox} : masse molaire de l'oxyde (g.mol^{-1}) et ρ_{Ox} : masse volumique de l'oxyde (g.cm^{-3}).

(ii) Vitesse de récession du carbure

La réaction d'oxydation de la phase carbure s'écrit schématiquement comme suit:



En régime de récession stable, les vitesses d'oxydation parabolique de la phase carbure et de volatilisation linéaire de la couche d'oxyde sont égales. La vitesse de récession k_r (cm.s^{-1}) est alors directement proportionnelle à la vitesse de volatilisation linéaire de l'oxyde k'_1 (cm.s^{-1}) :

$$k_r = x \cdot \frac{m.M_{Carb}}{n.\rho_{Carb}} \cdot \frac{(a.b - c.d) + \left[(c.d - a.b)^2 - 4 \left(\frac{c.d^2}{2} - \frac{a.b^2}{2} \right) (c - a - x_{P_8} + 1 - N^{-1}) \right]^{\frac{1}{2}}}{2 \left(\frac{c.d^2}{2} - \frac{a.b^2}{2} \right)} \quad (\text{Rel. A4.I-22})$$

avec x : coefficient stoechiométrique associé au carbure (Réac. A4.1-2), M_{Carb} : masse molaire du carbure (g.mol^{-1}) et ρ_{Carb} : masse volumique du carbure (g.cm^{-3}).

II. Détermination de l'épaisseur de la couche limite de diffusion

Dans le cas d'un écoulement gazeux laminaire parallèlement à une surface plane, le coefficient de transfert de masse h ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$) s'écrit [Graham, 1970] :

$$h = 0,664 \cdot \text{Re}^{1/2} \cdot \text{Sc}^{1/3} \cdot L^{-1} \cdot D_{ij} \quad (\text{Rel. A4.II-1})$$

avec L : longueur de la surface plane parallèle à l'écoulement du flux (cm), D_{ij} : coefficient de diffusion binaire d'une espèce gazeuse i par rapport à une espèce gazeuse j ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$), Re : nombre de Reynolds (sans dimension) et Sc : nombre de Schmidt (sans dimension).

Les nombres adimensionnels sont définis comme suit :

$$\text{Re} = \frac{L \cdot v \cdot \rho}{\mu} \quad (\text{Rel. A4.II-2})$$

$$\text{Sc} = \frac{\mu}{\rho \cdot D_{ij}} \quad (\text{Rel. A4.II-3})$$

avec v : vitesse du gaz ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$), ρ : masse volumique du gaz ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) et μ : viscosité dynamique du gaz ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$).

Par analogie avec le transfert thermique, l'épaisseur de la couche limite de diffusion δ (cm) dans le cas du transfert de masse s'écrit :

$$\delta = \frac{D_{ij}}{h} \quad (\text{Rel. A4.II-4})$$

L'expression de δ (cm) est obtenue en combinant les expressions (Rel. A4.II-1), (Rel. A4.II-2), (Rel. A4.II-3) et (Rel. A4.II-4):

$$\delta = 1,5 \cdot L^{1/2} \cdot D_{ij}^{-1/3} \cdot v^{-1/2} \cdot \rho^{-1/6} \cdot \mu^{1/6} \quad (\text{Rel. A4.II-4})$$

III. Détermination de la viscosité dynamique d'un mélange gazeux

Pour une pression totale comprise entre 0,1 et 3 MPa, la littérature mentionne que la pression a un effet négligeable sur la viscosité d'un gaz [Reid, 1987]. En conséquence, la viscosité dynamique d'un gaz, μ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$), est déterminée à partir de la relation de Chung [Reid, 1987]:

$$\mu = 40,785 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{F_c \cdot (M \cdot T)^{1/2}}{V_c^{2/3} \cdot \Omega_v} \quad (\text{Rel. A4.III-1})$$

où

$$F_c = 1 - 0,2756 \cdot \omega + 0,059035 \cdot m_{dr}^4 + k \quad (\text{Rel. A4.III-2})$$

$$m_{dr} = 131,3 \cdot \frac{m_d}{(V_c \cdot T_c)^{1/2}} \quad (\text{Rel. A4.III-3})$$

$$\Omega_v = 1,16145 \cdot (T^*)^{-0,14874} + 0,52487 \cdot [\exp(-0,77320 \cdot T^*)] + 2,16178 \cdot [\exp(-2,43787 \cdot T^*)] \quad (\text{Rel. A4.III-4})$$

$$T^* = 1,2593 \cdot \frac{T}{T_c} \quad (\text{Rel. A4.III-5})$$

avec M : masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), T : température (K), T_c : température critique (K), V_c : volume critique ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), Ω_v : intégrale de collision, ω : facteur acentrique (mesure la non-sphéricité de la molécule), m_d : moment dipolaire (debye), m_{dr} : moment dipolaire réduit et k : facteur de correction pour les espèces très polaires ($\text{H}_2\text{O}_{(g)}$).

Les valeurs de M , T_c , P_c , V_c , ω , m_d et k qui sont utilisées pour les calculs sont reportées dans le tableau suivant (Tableau A4-I):

Espèce	M ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	T_c (K)	P_c (atm)	V_c ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	ω	m_d (debye)	k
N_2	28	126,2	33,9	89,8	0,039	0	0
O_2	32	154,6	50,4	73,4	0,025	0	0
H_2O	18	647,3	221,2	57,1	0,344	1,8	0,076

Tableau A4-I: Valeurs des différents paramètres intervenant dans le calcul de la viscosité dynamique d'un mélange gazeux.

Dans le cas d'un gaz constitué de n espèces, la méthode semi-empirique de Wilke [Reid, 1987] permet de déterminer la viscosité dynamique d'un mélange gazeux μ_m ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) à partir des viscosités de chacun de ses constituants :

$$\mu_m = \frac{\sum_{i=1}^n x_i \cdot \mu_i}{\sum_{j=1}^n x_j \cdot \phi_{ij}} \quad (\text{Rel. A4.III-6})$$

où :

$$\phi_{ij} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right]^2}{\left[8 \cdot \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right) \right]^{1/2}} \quad (\text{Rel. A4.III-7})$$

$$\varphi_{ji} = \frac{\mu_j}{\mu_i} \cdot \frac{M_i}{M_j} \cdot \varphi_{ij} \quad (\text{Rel. A4.III-8})$$

avec : M_i et M_j : masses molaires (g.mol^{-1}), μ_i et μ_j : viscosités dynamiques des espèces i et j ($\text{g.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$) et x_i : fraction molaire de l'espèce i .

IV. Détermination des coefficients de diffusion binaire

Pour une pression totale inférieure à 4 MPa, l'expression du coefficient de diffusion binaire D_{ij} ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) est donnée par la relation de Chapman-Enskog [Bird, 1960] :

$$C_{\text{tot}} \cdot D_{ij} = \frac{2,2646 \cdot 10^{-5}}{\sigma_{ij}^2 \cdot \Omega_{D,ij}} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{1/2} \cdot T^{1/2} \quad (\text{Rel. A4.IV-1})$$

où

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j) \quad (\text{Rel. A4.IV-2})$$

$$\Omega_{D,ij} = \frac{1,06036}{(T^*)^{0,15610}} + \frac{0,19300}{\exp(0,47635 \cdot T^*)} + \frac{1,03587}{\exp(1,52996 \cdot T^*)} + \frac{1,76474}{\exp(3,89411 \cdot T^*)} \quad (\text{Rel. A4.IV-3})$$

$$T^* = T \cdot \left(\frac{\varepsilon_i}{k} \cdot \frac{\varepsilon_j}{k} \right)^{-1/2} \quad (\text{Rel. A4.IV-4})$$

avec C_{tot} : concentration totale (mol.l^{-1}), T : température (K), M_i et M_j : masses molaires des espèces gazeuses i et j (g.mol^{-1}), σ_i et σ_j : diamètres de collision des espèces i et j (Å), $\Omega_{D,ij}$: valeur de l'intégrale de collision pour les espèces i et j , $\frac{\varepsilon_i}{k}$ et $\frac{\varepsilon_j}{k}$: profondeurs du puits de potentiel de Lennard-Jones (K) (Tableau A4-2).

Dans le cas d'un gaz parfait, l'expression (Rel. A4.IV-1) s'écrit :

$$D_{ij} = \frac{1,8583 \cdot 10^{-3}}{\sigma_{ij}^2 \cdot \Omega_{D,ij}} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{1/2} \cdot \frac{T^{3/2}}{P_{\text{tot}}} \quad (\text{Rel. A4.IV-5})$$

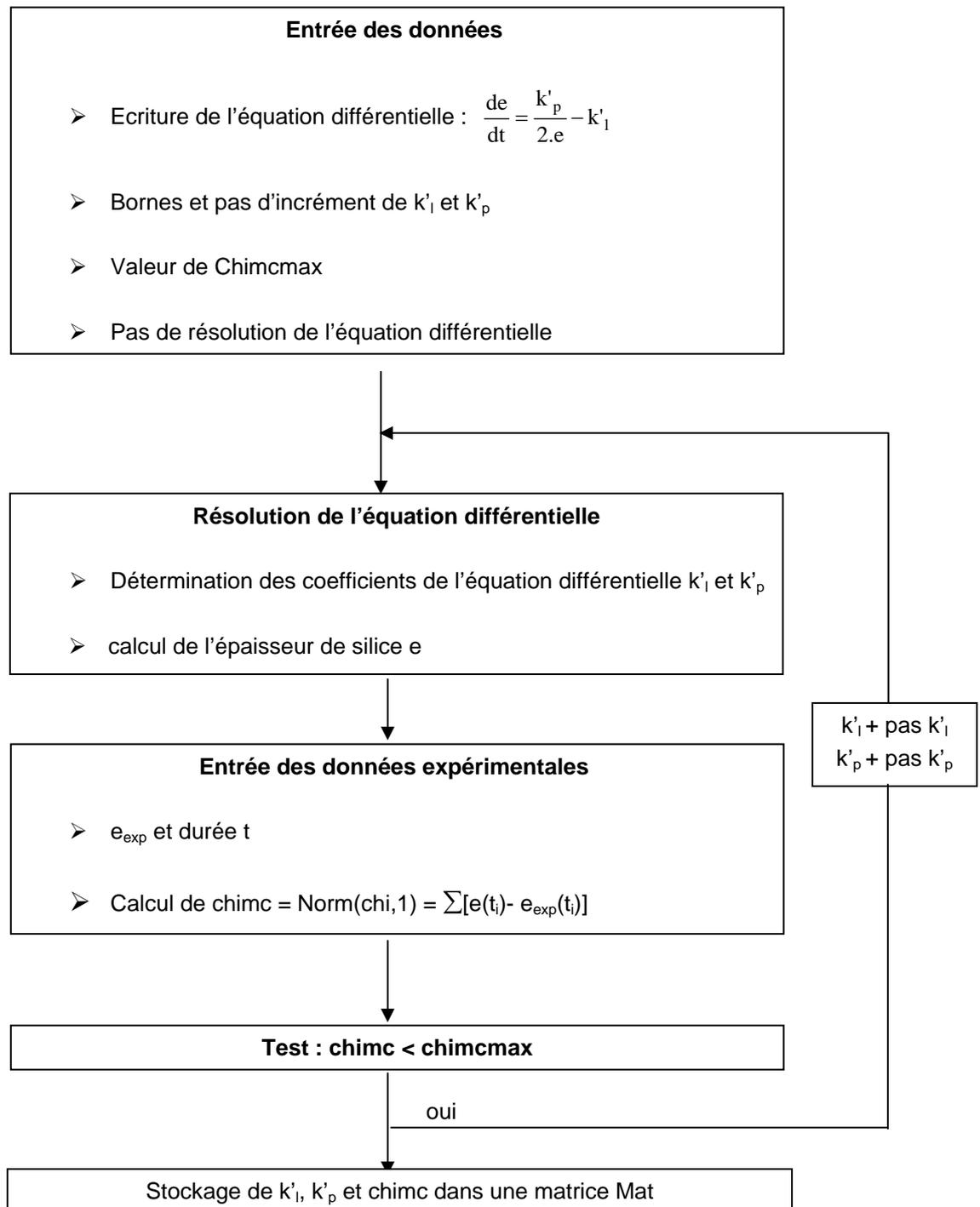
avec P_{tot} : pression totale (atm).

Les valeurs de M , $\frac{\varepsilon}{k}$ et σ , utilisées pour les calculs, sont reportées dans le tableau suivant (Tableau A4-2) :

Espèce	M (g.mol ⁻¹)	$\frac{\varepsilon}{k}$ (K)	σ (Å)
N ₂	28	71,4	3,8
O ₂	32	106,7	3,5
H ₂ O	18	809,1	2,6
Si(OH) ₄	96	171,9 (estimé)	5 (estimé)
(HBO ₂) ₃	131,3	297,1 (estimé)	6,2 (estimé)
H ₃ BO ₃	61,8	337,7 (estimé)	5,1 (estimé)
HBO ₂	43,8	186,3 (estimé)	4,2 (estimé)

Tableau A4-2: Valeurs des différents paramètres intervenant dans le calcul des coefficients de diffusion binaire.

Interpolation des épaisseurs expérimentales de SiO₂ – MATLAB



Récapitulatif des données mécaniques post-vieillessement sur SEPCARBINOX[®] A500

Tableau A6-1 :

Propriétés mécaniques à T_a des barreaux en SEPCARBINOX[®]A500 après vieillissement à 600°C dans des conditions variées.

Tableau A6-2 :

Propriétés mécaniques à T_a des barreaux en SEPCARBINOX[®]A500 après vieillissement à 1200°C dans des conditions variées.

Tableau A6-3 :

Propriétés mécaniques à T_a des éprouvettes de type haltère en SEPCARBINOX[®]A500 après vieillissement à 600°C et 1200°C dans des conditions variées.

Vieillessement	T (°C)	P _{Tot} (MPa)	Air/H ₂ O	P _{H₂O} (kPa)	P _{O₂} (kPa)	P _{H₂O} /P _{O₂}	V _{gaz} (cm.s ⁻¹)	Durée (h)	Variation massique (%)	Essai Mécanique	σ _r (MPa)	ε _r (%)	E (GPa)
Four P _a (LCTS)	610 ±10	0,1	90/10	10	18	0,56	5	50	+0,13	Trac. Mon.	225	0,95	110
								97	+0,26	Trac. Mon.	203	0,72	120
								294	-0,06	Trac. Mon.	248	0,76	110
								454	+0,20	Trac. Mon.	216	0,35	138
								601	-0,18	Trac. Mon.	228	0,40	142
Four P _a (SPS)	600 ±10	0,1	90/10	10	18	0,56	5	602	-0,5	Trac. Mon.	200	0,66	130
								1013	-0,2	Trac. Mon.	243	0,65	130
Four P _a (SPS)	600 ±10	0,1	50/50	50	10	5	10	1044	-6,41	Trac. Mon.	177	0,50	120
Four HT - HP	625 ±20	0,45	90/10	45	81	0,56	8	49	0,00	Trac. Mon.	216	0,33	120
								106	0,00	Trac. Mon.	220	0,51	140
								311	+0,03	Trac. Mon.	225	0,56	110
								617	+0,43	Trac. Mon.	237	0,38	145
Four HT - HP	620 ±30	1	90/10	100	180	0,56	8	100	+0,19	Trac. Mon.	212	0,71	140
								562	+0,41	Trac. Mon.	232	0,42	147
Four HT - HP	620 ±30	1	80/20	200	160	1,25	8	150	+0,97	Trac. Mon.	237	0,52	120
								611	+4,66	Trac. Mon.	229	0,52	110
Matériau non-vieilli *	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Trac. Cyc. & Mon.	203 ±4	0,64 ±0,06	86 ±6

Tableau A6-1 : Récapitulatif des propriétés mécaniques à T_a des barreaux en SEPCARBINOX[®] A500 après vieillissement à 600°C dans des conditions variées (* 5 barreaux testés , incertitude donnée à +/- 1 écart type).

Vieillessement	T (°C)	P _{Tot} (MPa)	Air/H ₂ O	P _{H₂O} (kPa)	P _{O₂} (kPa)	P _{H₂O} /P _{O₂}	V _{gaz} (cm.s ⁻¹)	Durée (h)	Variation massique (%)	Essai Mécanique	σ _r (MPa)	ε _r (%)	E (GPa)
Four P _a (SPS)	1200 ±15	0,1	90/10	10	18	0,56	5	600	+0,28	Trac. Mon.	206	0,78	84
								1006	+0,41	Trac. Mon.	175	0,38	100
Four P _a (LCTS)	1210 ±10	0,1	80/20	20	16	1,25	5	616	-0,21	Trac. Cyc.	61	0,42	65
Four P _a (SPS)	1200 ±15	0,1	50/50	50	10	5	10	97	+0,02	Trac. Mon.	244	1,01	90
								620	-15,24	Trac. Mon.	69	0,62	44
								1000	-12	Talons trop dégradés	-	-	-
Four HT - HP	1220 ±25	0,45	90/10	45	81	0,56	8	49	-0,39	Trac. Mon.	175	1,3	65
								98	+0,11	Trac. Cyc.	218	0,55	140
								296	-0,11	Trac. Mon.	136	0,49	80
								460	+0,52	Trac. Cyc.	180	0,79	140
								607	-0,27	Trac. Mon.	29	0,02	44
Four HT - HP	1225 ±30	1	90/10	100	180	0,56	8	128	+0,73	Trac. Cyc.	135	0,35	89
								609	-2,35	Trac. Cyc.	44	0,41	48
Four HT - HP	1225 ±30	1	80/20	200	160	1,25	8	143	-1,00	Trac. Cyc.	96	0,74	59
								332	-7,20	Trac. Cyc.	55	0,67	59
Matériau non-vieilli *	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Trac. Cyc. & Mon.	203 ±4	0,64 ±0,06	86 ±6

Tableau A6-2 : Récapitulatif des propriétés mécaniques à T_a des barreaux en SEPCARBINOX[®]A500 après vieillissement à 1200°C dans des conditions variées (* 5 barreaux testés, incertitude donnée à +/- 1 écart type).

Vieillessement	T (°C)	P _{Tot} (MPa)	Air/H ₂ O	P _{H₂O} (kPa)	P _{O₂} (kPa)	P _{H₂O} /P _{O₂}	v _{gaz} (cm.s ⁻¹)	Durée (h)	Variation massique (%)	Essai Mécanique	σ _r (MPa)	ε _r (%)	E (GPa)
Four P _a (LCTS)	610± 10	0,1	90/10	10	18	0,56	5	600	+0,15	Trac. Cyc.	268	0,75	123
Four P _a (SPS)	600 ± 15	0,1	50/50	50	10	5	10	600	-2,47	Trac. Cyc.	173	0,59	100
Four HT - HP	625 ± 20	0,45	90/10	45	81	0,56	8	603	+1,81	Trac. Cyc.	239	0,64	120
Four P _a (LCTS)	1210 ± 10	0,1	90/10	10	18	0,56	5	611	-0,65	Trac. Cyc.	133	0,23	80
Four HT - HP	1225 ± 25	0,45	90/10	45	81	0,56	8	580	-9,2	Trac. Cyc.	15	0,22	40
Matériau non-vieilli *	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Trac. Cyc. & Mon.	218 ±14	0,81 ±0,07	95 ±4

Tableau A6-3 : Récapitulatif des propriétés mécaniques à T_a des éprouvettes de type haltère en SEPCARBINOX[®]A500 après vieillissement à 600°C et 1200°C dans des conditions variées (* 9 éprouvettes testées, incertitude donnée à +/- 1 écart type).

Self-Healing Mechanisms of a SiC Fiber Reinforced Multi-Layered Ceramic Matrix Composite in High Pressure Steam Environments

Ludovic Quémar^a, Francis Rebillat^a, Alain Guette^a, Henri Tawil^b & Caroline Louchet-Pouillier^b

^a*Laboratoire des Composites Thermostructuraux, UMR 5801 (CNRS-SAFRAN-CEA-Université Bordeaux
1), 3 Allée de la Boétie, 33600 Pessac, France*

^b*Snecma Propulsion Solide, Les Cinq Chemins, 33187 Le Haillan, France*

Abstract

The durability of a SiC_(f)/PyC_(i)/[Si,C,B]_(m) composite with a sequenced self-sealing matrix and Hi-Nicalon fibers was investigated at 600°C for exposure durations up to 600 hours. The specimens are aged in a variety of slow-flowing air/steam gas mixtures and total pressures, ranging from atmospheric pressure with a 10-50% water vapor content to 1 MPa with 10-20% water vapor content. The degradation of the composite was determined from the measurement of residual strength and strain to failure on post-exposure specimens and correlated with microstructural observations, weight changes and characterizations of the generated oxides. All of the post-exposure characterizations demonstrate the ability of the sequenced [Si,C,B] matrix to protect the PyC interphase from environmental attacks. Two different oxidation modes of the matrix, depending on the total pressure are discussed in terms of the reactivity of the boron-containing layers, and their relative positions in the sequenced matrix. In high pressure environments, a strong localised dissolution of a small amount of SiC fibers in the boron-containing oxide is evidenced at 600°C.

Keywords : Ceramic matrix composites; SiC/SiC; Corrosion; Damage; Durability.

1. Introduction

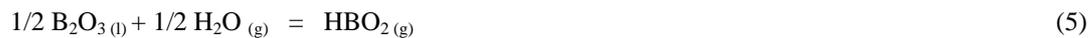
Non-oxide ceramic matrix composites such as $\text{SiC}_{(f)}/\text{PyC}_{(i)}/\text{SiC}_{(m)}$ consist of SiC matrix reinforced with SiC fibers and Pyrocarbon (PyC) interfacial coating. These composites exhibit a low density associated with high thermomechanical properties and are potential candidates to replace the current nickel-based alloys for a variety of long-term applications in the aerospace field. In these applications, $\text{SiC}_{(f)}/\text{PyC}_{(i)}/\text{SiC}_{(m)}$ components can be subjected to service conditions that include mechanical loading under intermediate to high temperatures and high pressure complex environment containing oxygen and steam. The oxidation of the PyC weak interphase can occur under dry air at a temperature lower than 500°C and leads to interfacial degradations of $\text{SiC}_{(f)}/\text{PyC}_{(i)}/\text{SiC}_{(m)}$. $\text{SiC}_{(f)}/\text{PyC}_{(i)}/[\text{Si,C,B}]_{(m)}$ composites with a sequenced self-sealing matrix have been developed^{1,2} and investigated^{3-8,14,15,19} to protect the PyC interphase against oxidation effects up to 1400°C. The principles of the self-sealing approach are to consume part of the incoming oxygen and limit access of residual oxygen to the PyC interphase by sealing the matrix microcracks with a $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ oxide phase. However, previous studies showed that B_2O_3 ^{4-6,8,9} and SiO_2 ¹⁰⁻¹³ can volatilize respectively at 600 and 1100°C under water-vapor-containing environments. This phenomenon reduces the self-sealing capability, which, in turn, significantly decreases the lifetime of the $\text{SiC}_{(f)}/\text{PyC}_{(i)}/[\text{Si,C,B}]_{(m)}$.

The self-sealing matrix layers are SiC, B_4C and a $\text{SiC-B}_4\text{C}$ phase noted Si-B-C. At intermediate temperature, the reactivity of crystallised SiC is low and the self-sealing process involves the B_4C and Si-B-C layers. The efficiency of the self-sealing process under environments containing both oxygen and water vapor results from the competition between the oxidation of these matrix layers and the volatilization of the resulting oxide phase.

Under dry air, B_4C undergoes oxidation and volatilization reactions respectively below 600 and 900°C, as shown below^{4-6,8,9}:



Under water vapor-containing environments, B_2O_3 (l) may react significantly at 600°C to form hydroxydes by the following reactions^{4,6,8,9}:



The competition between the oxidation (1) and volatilization reactions (2, 3, 4 and 5) can result in the recession of B_4C .

The Si-B-C matrix layer can be described as a mixture of SiC nanocrystals in an amorphous B_4C phase⁷. A previous study investigated the oxidation of Si-B-C coatings under oxygen and steam-containing-environments by thermogravimetric analysis^{4,5}. It has been shown that SiC nanocrystals can oxidize significantly at 600°C and at atmospheric pressure to form silica according to the following reaction:



The aim of this study is to evaluate the effects of both oxygen and water vapor on the self-sealing process of $SiC_{(f)}/PyC_{(i)}/[Si,C,B]_{(m)}$ composites, subjected to high pressure-steam environments at intermediate temperature. Corrosion tests were conducted for different periods of time on $SiC_{(f)}/PyC_{(i)}/[Si,C,B]_{(m)}$ specimens at 600°C in oxygen and steam-containing-environment at atmospheric pressure and high pressure. Post-exposure mechanical tests were performed at room temperature to investigate the effects of corrosion on the ultimate tensile properties. Corrosion tests were also conducted on B_4C and Si-B-C coatings for comparison purposes

2. Materials and test specimens

The material investigated is the CERASEP[®]A410^{14,15} (noted C410) manufactured by Snecma Propulsion Solide (France) via Chemical Vapor Infiltration (CVI). It is a woven- SiC-fiber reinforced [Si,C,B] sequenced matrix composite (Figure 1). The different matrix layers are crystallised SiC, amorphous B₄C and a SiC-B₄C phase named Si-B-C which can be described as a mixture of SiC nanocrystals in a B₄C amorphous phase. The sequenced matrix is reinforced by Hi-Nicalon[®] SiC fiber layers of 8 harness satin weave, linked together. The fiber volume fraction, the material density and the bulk porosity, as reported by the composite manufacturer, are respectively 34%, 2.25 ± 0.05 and $13 \pm 1\%$. The interphase is pyrocarbon (PyC).

The test specimen geometry used in this study has a reduced gauge section (Figure 2). It is 200 mm long, with a grip section width of 24 mm, a reduced gauge section width of 16 mm, and a thickness of 4.4 mm. The dog-bone specimens are machined from composite plates using diamond grinding and then are seal-coated with CVI layers of SiC, B₄C and Si-B-C. The sequenced seal-coat thickness, with a SiC final layer, is 120 μm on the composite surface and about 40 μm on the machined edges. Corrosion tests are also performed on Si-B-C and B₄C coatings for comparison purposes. The coatings, with a thickness of 30 ± 3 and 50 ± 5 μm respectively, are deposited on SiC chips (diameter of 8 mm and thickness of 2 mm) via Chemical Vapor Deposition (CVD).

3. Test Procedures

3.1. Pre-damaging

The dog-bone specimens are loaded in tension monotonically at room temperature (RT) to a tensile stress of 150 MPa (the stress corresponding to twice their elastic limit) then unloaded before the exposures. The aim of this pre-damaging is to generate a controlled crack network in the matrix, thus facilitating the ingress of the corrosive species. The residual strain is very low ($\cong 0.001$ %) and can be neglected for post-exposure mechanical tests. The pre-damaging microcracks are mainly located in the

seal-coat of the gauge section of the specimens. At room temperature (RT), their mean spacing distance is $230 \pm 30 \mu\text{m}$ and their width is 0.5 to $3 \mu\text{m}$. In addition, few microcracks with a width lower than $1 \mu\text{m}$ at RT are present at the edge of the macroporosities

3.2. Corrosion tests

The corrosion test conditions are reported in Table I. Two corrosion test equipments are used for these tests. High pressure corrosion tests are conducted in the High Pressure - High Temperature Furnace¹⁶ (Figure 3). High pressure air is provided by a pressurized gas supply system then mixed with water in an evaporator. The air and water flows are independently controlled by mass flow meters and the Air/H₂O gas mixture is injected in the alumina test tube (inner diameter: 34 mm, purity: 99.7 %, OMG, France) of the furnace. A system of pneumatically driven back pressure reducers maintains a slight difference of pressure between the tube interior and the metallic vessel ($P_{\text{tube}} - P_{\text{vessel}} = -3 \text{ kPa}$). This permits to minimize stresses on the tube and increase its airtightness. The uniform heating zone of the furnace is approximately 120 mm long which is longer than the gage length of the dog-bone specimens.

A high temperature furnace associated with a water saturator is used to run the corrosion tests at atmospheric pressure (Figure 4). The dry air flows through a heated water column in order to be saturated in steam before its introduction in the alumina tube (inner diameter: 34 mm, purity: 99.7 %, OMG, France) of the furnace. The temperature of the water in the column is slightly higher than the dewpoint corresponding to the desired water vapor partial pressure. For example, an air/steam (90/10) gas mixture is obtained for a column temperature of 48°C (dewpoint for $P_{\text{H}_2\text{O}} = 10 \text{ kPa}$ is 46°C). Water content in the gas stream is monitored by measuring the condensate in the gas exhaust daily and the amount of water in the stock which supplies the heated column. The uniform heating zone of the furnace is approximately 220 mm long.

In both corrosion test equipments, the C410 specimens are oriented parallel to the gas flow and placed on alumina sample holders (purity: 99.7 %, OMG, France) specially designed. The heating and cooling rates, used at atmospheric pressure under ambient air, are respectively $150^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ and $100^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$. The exposures are regularly interrupted to weigh the specimens using a scale (Precisa Instruments AG, Switzerland) with an accuracy of 1.10^{-2} mg .

3.3. Characterization of specimens after exposure

Post-exposure cyclic tensile tests are performed at RT on the dog-bone specimens. A spring - loaded clip on-gauge is attached to the 25 mm long of the straight section of the samples to record displacement. The composites are tested up to failure in a servo controlled testing machine (INSTRON 1185) equipped with self aligning grips at a cross-head speed of $0.40 \pm 0.05 \text{ \%} \cdot \text{min}^{-1}$.

After exposures, the test specimens are cut perpendicularly and parallel to the loading axis then polished for examination using an optical microscope. Moreover, the fractured surfaces are analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM). The oxide scales, formed at the surfaces of the composites, are characterized by Raman Microspectrometry (Labram 10 spectrometer from Jobin Yvon, France) and Infra-Red Spectroscopy (Bruker IFS66). X-Ray Photoelectron Spectroscopy (ESCALAB VG 220i-XL) is used to evaluate the composition of the oxide scales at the surface of the exposed B_4C and Si-B-C coatings.

4. Results

4.1. Post-exposure mechanical results

The post-exposure mechanical properties of the C410 pre-damaged specimens are determined using tensile tests at RT. The results are shown in Figure 5 and reported in Table II. Cyclic tensile tests were performed on all samples except for the one aged at atmospheric pressure in an air/steam mixture (50/50) which was tested monotonically. Three C410 samples were used to determine the mechanical properties of the as-received material at room temperature. The retained mechanical properties of all the exposed composites show no significant changes, by comparison with the C410 database^{14,15} and the as-received material (Figure 5).

All the samples have gage failures with a non-brittle rupture characterized by fiber pull-out (Figure 6). The exposed composites and the as-received materials have a similar mechanical behavior (Figure 7). Thus, a non linear stress-strain behavior without a plateau is observed up to the ultimate rupture of the

specimens. This behavior, induced by matrix cracking, indicates a progressive damaging. Moreover, the width of the hysteresis loops is narrow and the residual strains after unloading are very low. This indicates a high fiber-matrix load transfer, thus a strong interfacial shear stress. The variation of the secant modulus is measured, from the stress-strain curves, at each load-unload loops to highlight the damage progression in the material (Figure 8). First, the initial modulus of the aged composites has to be compared with the as-received material modulus corresponding to the stress used for the pre-damaging (150 MPa). Thus, the exposed materials have an initial modulus similar or higher than the modulus of the as-received material corresponding to a stress of 150 MPa. This is consistent with the sealing of the pre-damaging cracks with an oxide phase. Figure 8 shows a similar damage progression mode, in the exposed specimens and in the as-received composites. The modulus at failure, determined using a linear extrapolation of the measured modulus (dotted lines on Figure 8), are compared with the theoretical modulus at failure E_{Th} . It is calculated from the following relation:

$$E_{Th} = \frac{1}{2} \cdot V_f \cdot E_f \quad (7)$$

where V_f is the fiber volume (34%), E_f is the fiber modulus at RT (Hi-Nicalon[®] Fiber: 250 GPa) and E_{Th} is the theoretical modulus at failure of a 2D woven composite considering that only the fibers oriented in the direction of the loading axis bear the load at failure.

Most of the extrapolated modulus at failure of the exposed specimens and the as-received composites are similar to E_{Th} , which confirms an un-changed damage progression mode (Figure 8). The residual strains, measured after unloading at each loop, are shown in Figure 9. The variations of the residual strains of the aged materials are similar to the as received samples. This indicates that exposures for 600 hours at 600°C do not affect significantly the fiber-matrix bond^{17,18} of the composites. All of the post-exposure mechanical results show that the [Si,C,B] matrix could provide protection to the PyC interphase in the environments tested.

4.2. Weight changes

The weight changes of C410 specimens exposed in various environments up to 600 hours are reported in Table II and shown in Figure 10. The weight changes are low, between -1 and +0.33 %, and could be related to limited corrosion phenomena. Nevertheless, two different behaviors are observed. Indeed, the materials tested at high steam pressure present, after a short transition period (weight loss), a weight gain rate while the composites, aged at 0.45 and 0.1 MPa show linear weight loss rates.

The weight changes of the B₄C and Si-B-C coatings in various environments up to 600 hours are given in Figure 11. B₄C and Si-B-C coatings show linear weight losses, characteristic of recession phenomena. According to the generation of silica, the linear recession rates of Si-B-C coatings, in an air/steam (90/10) gas mixture flowing at 0.1 and 0.45 MPa, are 100 to 250 times lower than for B₄C (Figure 11). The B₄C recession rate at 0.45 MPa is minimized. Indeed, the determination of the B₄C coating recession rate requires short tests, due to its high reactivity and its low thickness. However, the HT-HP furnace is not well-adapted to perform corrosion tests under 15-20 hours. Increasing the total pressure by a factor 4.5 enhances the recession rates of Si-B-C and B₄C, respectively by a factor 1.5 and at least 4.5 (Figure 11). In agreement with the generation of silica, the recession rate of the Si-B-C is dependent to the total pressure with an order at least 3.5 times lower than the B₄C coating one (Figure 12). The Si-B-C coating, aged at 1 MPa - Air/Steam (80/20), shows a high and non-linear recession rate. This is consistent with the enhancement of the oxidation and volatilization processes due to the high P_{O₂} and P_{H₂O}.

4.3. Post-exposure observations of C410 specimens

Figure 13 highlights the oxidation of the boron-containing matrix layers which is responsible of the weight gain rate of specimens exposed at 1 MPa. This oxidation occurs through the pre-damaging cracks located in the seal-coat and in the matrix, at the edge of the bulk porosities. Only the fibers located at the tip of the pre-damaging cracks have a local reduction of their section (up to 75% after 600 hours). This is due to the localised dissolution of SiC fibers in the boron-containing oxide, flowing from the oxidized layers through the matrix pre-damaging cracks, in agreement with the following reaction^{19,20,21}:



However, only a low amount of fibers is attacked (Figure 6) and the fiber-matrix load transfer of the exposed composite is not significantly affected (Figures 5 and 9).

A cross section from the gauge region of a C410 specimen aged for 603 hours at 600°C and 0.45 MPa in an Air/Steam (90/10) gas mixture is shown in figure 14. The composite weight loss (-1.01 %) is due to the boron-containing matrix layers recession through the pre-damaging cracks located in the seal-coat and in the tows (Figure 14). Nevertheless, the initiation of the dissolution of the SiC fiber highlights the sealing of the cracks by a boron-containing oxide (Figure 14). Similar analyses and conclusions were obtained on the materials aged at atmospheric pressure. The amount of fibers attacked is lower than for the samples exposed at 1 MPa and does not affect the fiber-matrix load transfer (Figure 6) and the retained mechanical properties of the composite (Figure 5).

4.4. Characterization of the oxide scales

Raman microspectrometry (RMS) analyses were carried out on the external surface of the C410 materials aged in various environments, without any specific preparation. Raman spectra, recorded from an oxide drop adjacent to a pre-damaging crack of a composite exposed for 309 hours at 1 MPa in an Air/Steam (80/20) gas mixture show only 2 sharp peaks at 808 cm^{-1} and 882 cm^{-1} . They are characteristic of the B_2O_3 (boroxol rings) and H_3BO_3 ($1/2 \text{B}_2\text{O}_3 - 3/2 \text{H}_2\text{O}$) phases. Similar spectra were obtained for many conditions as soon as oxide drops were present after exposure.

Taking into account that amorphous silica can not be detected with RMS, the oxide scales were also analysed by Infra-Red Spectroscopy (IRS). Thus, IRS spectra, recorded from oxide drops taken from the surface of a composite exposed at 0.45 MPa for 462 hours in an Air/Steam (90/10) gas mixture present 5 bands, characteristic of B-O bonds, at 3220, 1472, 1196, 784 and 548 cm^{-1} but no bands corresponding to the Si-O or Si-O-B bonds. This is consistent with the RMS results and indicates that the oxide drops are pure boron or borosilicate glasses rich in boron and confirms the filling of the pre-damaging cracks by a glass generated from the oxidation of the boron-containing matrix layers.

In addition, X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) analyses were carried out on the borosilicate scales formed at the surface of the Si-B-C coatings exposed at 0.1 and 0.45 MPa in the Air/Steam (90/10) gas mixture (Figures 15 and 16). The results, on Figure 15, are obtained from line scanning at different locations on the surface. Previously to these analyses, an etching time of 60 to 120 seconds was used to eliminate the carbon pollution. At atmospheric pressure, the boria content increases up to 130 hours then diminishes continuously up to 600 hours (Figures 15). The decrease of the boria content is due to its high volatility in steam environment which causes the Si-B-C coating to loose weight (Figure 11). The increase of the boria content, up to 130 hours, would be due to the competition of SiC nano-crystals and B₄C major phase oxidation kinetics. Indeed, Figure 16 shows that a significant amount of silica is detected depth inside the B₄C major phase, indicating that the SiC nano-crystals oxidation kinetic is higher than the B₄C matrix one at 600°C. Thus, initially, the oxide scale has a high silica content, then becomes more and more rich in boria, due to the oxidation of the B₄C major phase. The boria content is limited by its volatility in steam environments and the increase of the amount of silica. Thus the boria content begins to decrease after 130 hours. At high pressure, the dramatic decrease of the boria content after only 80 hours is due to the acceleration of the oxidation and volatilization rates. This is consistent with the increase of the recession rates in high pressure environments, caused by the high P_{O₂} and P_{H₂O} (Figure 12).

5. Discussion

5.1. Durability of the CERASEP®A410

The post-exposure mechanical results, determined at room temperature, show that all the corrosion tests at 600°C do not affect the C410 material mechanical behavior (UTS, strain to failure, damage progression). According to these results, the C410 weight changes are low and the morphological examinations show no major degradation of the fiber reinforcement and the fiber-matrix bond. Thus, at low pressure, the recession of the boron matrix layers occurs but the sealing, close to the fibers located at the tip of the pre-damaging cracks, protects the major part of the tows from oxidation. In high pressure

environments, the pre-damaging cracks are sealed by oxidation of all the boron-containing matrix layers. However, a small amount of fibers, located at the tip of the pre-damaging cracks are severely attacked by the boron-containing oxide which flows through the cracks. Nevertheless, all of the post-exposure characterizations demonstrate the ability of the sequenced [Si,C,B] matrix to protect the PyC interphase at 600°C for exposures up to 600 hours.

The results of these works are in agreement with recent studies^{3,22,23} conducted at Pratt and Whitney (Florida, USA) and at Arnold Engineering Development Center (AEDC, Arnold Air Force Base, Tennessee, USA). These works consisted in testing C410 seals in Pratt and Whitney engines that power the F-16 and F-15 fighters. The seals were tested in ground engines for nearly 1300 hours including 100 hours in afterburner conditions, that corresponds to a number of Total Accumulated Cycles (TAC) of 5000 approximately. The maximal stresses in the seals, calculated taking into account the worst-case flight point corresponding to the after burner conditions, were 63 MPa (760°C) in the 1-1 axis (exit end) and 55 MPa (430°C) in the 2-2 axis (forward hinge). The post-exposure mechanical results showed no decrease of the ultimate tensile properties at RT.

5.2. Effect of the total pressure

The weighchanges and the morphological analyses highlight effects of the total pressure. Thus, composite weight gain rates are obtained at 1 MPa while weight loss rates are obtained in lower pressure environments (Figure 10). These weight changes are essentially due to the the boron matrix layers recession and oxidation processes. Indeed, the SiC fibers and the SiC matrix layers are assumed to be relatively inert to oxygen and steam at 600°C. Also, considering the low amount of PyC in the composite, its oxidation can not affect the weight changes. According to the post-exposure observations and the weight changes of the C410 composites and the boron coatings, the weight loss rates at atmospheric pressure and at 0.45 MPa result from the recession of a part of the boron matrix layers which is due to a competition between the kinetics of oxidation and volatilization (1,3,4,5 and 6).

A scenario of the corrosion progression through a pre-damaging crack in the [Si,C,B] matrix is depicted on Figure 17. It leads to a weight loss and a filling of the gap around the fiber by oxidation of the inner boron-containing layers. This sealing, caused by a low oxide volatilization kinetic, is due to the

decrease of P_{H_2O} through the crack. At the opposite, weight gain rates obtained at 1 MPa result from a boron matrix layers oxidation higher than the boria volatilization. Taking into account the significant weight loss of the Si-B-C coating aged at 1 MPa (Figure 11), the C410 weight gain rates may be explained by the particular position of the boron matrix layers (Figure 18). Indeed, at 600°C, the Si-B-C layer, placed above the B_4C layer, is the first boron component in contact with the environment, through a reduced space (crack). Thus, at 1 MPa, the high Si-B-C oxidation kinetic allows to fill quickly the pre-damaging crack with a borosilicate glass. This transition period is characterized by an initial weight loss rate of the composite due to the simultaneous volatilization of the generated boria (Figure 10). The sealing borosilicate reacts with water vapor, thus increasing the silica content on its outer surface and reducing significantly the water vapor diffusion to the boria generated by the B_4C layer oxidation. Simultaneously, part of the oxygen continues to diffuse toward the B_4C layer and causes the amount of boria to increase (Figure 18). This phenomenon results in a weight gain rate of the C410 material (Figure 10) and the local dissolution of a small amount of SiC fibers, located at the tip of the cracks, in the boria-containing glass.

5.2. Dissolution of the SiC fibers at intermediate temperature

Previous studies^{19,20,21} on the durability of Hi-Nicalon[®]/BN/SiC composites have shown the dissolution of the fibers in the boria generated by the interphase oxidation after 150 hours at 800°C, in a high velocity burner rig (Mach 0.3 and atmospheric pressure). Only the edge of the fibers is attacked but they are strongly bridged together with silica (pestring) and the retained mechanical properties are dramatically reduced. The degradation is enhanced by the oxidation of a continuous carbon-rich layer on the as-produced surface of the Hi-Nicalon[®] fibers. In the C410 material exposed in high pressure environments, the amount of attacked fibers is much lower than for the Hi-Nicalon[®]/BN/SiC (its retained mechanical properties are maintained) but the dissolution severely reduced the fiber section (up to 75% after 600 hours). Assumed that the dissolution kinetic is lower at 600°C than at 800°C, the strong section reduction is due to the amount of boria in contact with fibers and to the exposure time which are both more important than for the Hi-Nicalon[®]/BN/SiC.

6. Conclusions

The study of $\text{SiC}_{(f)}/\text{PyC}_{(i)}/[\text{Si,C,B}]_{(m)}$ specimens exposed for periods up to 600 hours at 600°C in slow-flowing air-steam gas mixtures, in an atmospheric pressure furnace and in a high-pressure furnace, have shown several results. All of the post-exposure characterizations performed on C410 pre-damaged composites indicate that the PyC interphase can be protected by the sequenced [Si,C,B] matrix from environmental attacks. Indeed, the corrosion-resistance capability of the material is maintained after exposures for 600 hours. At 600°C , the sealing ability of the C410 material involves the boron matrix layers but increasing the total pressure affects the matrix oxidation kinetic. Thus, at a low pressure, the limitation of the diffusion of O_2 and $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ through the pre-damaging cracks, is related to the consumption of the boron matrix layers (recession) and to the filling of the cracks, close to the fiber. In high pressure environments (1 MPa), the high oxidation kinetic of all the boron-containing layers, due to high P_{O_2} and to the relative positions of the boron-containing layers in the matrix, allows to fill quickly the pre-damaging cracks. However, a strong localised dissolution of a small amount of fibers occurs in the boron-containing glass which flows through the pre-damaging cracks.

Acknowledgements

This work has been supported by the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) and Snecma Propulsion Solide (SPS) through a grant given to L. Quémard. The authors are grateful to M. Cataldi, J. Lamon and G. Falguieres for fruitful discussions, Snecma for production of the samples, R. Bouvier for assistance with corrosion tests, P. Ophele and F. Labarriere for assistance with mechanical tests and C. Labrugere for assistance with XPS analyses.

REFERENCES

1. Lamouroux F., Pailler R., Naslain R. and Cataldi M., French Patent n°95 14843, 1995.
2. Vandenbulcke L. and Goujard S., Multilayer Systems Based on B, B₄C, SiC and SiBC for Environmental Composite Protection, Progress in Advanced Materials and Mechanics, 1996, 1198-1203.
3. Bouillon E., Spriet P., Habarou G., Louchet C., Arnold T., Ojard G. C., Feindel D. T., Logan C. P., Rogers K. and Stetson D. P., Engine Test and Post Engine Test Characterization of Self Sealing Ceramic Matrix Composites for Nozzle Applications in Gas Turbine Engines, ASME TURBO EXPO 2004, Power for Land, Sea and Air, Vienna, Austria, 2004, ID GT-2004-53976.
4. Martin X., Rebillat F. and Guette A., Oxidation behavior of a multilayered (Si-B-C) ceramic in a complex atmosphere N₂/O₂/H₂O, accepted for publication in High Temperature Corrosion and Material Chemistry, 2003.
5. Rebillat F., Martin X. and Guette A., Kinetic oxidation laws of boron carbide in dry and wet environments, Proceedings of High Temperature Ceramic Matrix Composites 5 (HTCMC5), edited by Singh M., Kerans R., Lara-Curzio E. and Naslain R., published by the Am. Ceram. Soc. (Westerville, Ohio, USA), 2004, 321-26.
6. Quémard L., Martin X., Rebillat F. and Guette A., Thermodynamic study of B₂O₃ reactivity in H₂O_(g)N_{2(g)}/O_{2(g)} atmospheres at high pressure and high temperature, Proceedings of High Temperature Ceramic Matrix Composites 5 (HTCMC5), edited by Singh M., Kerans R., Lara-Curzio E. and Naslain R., published by the Am. Ceram. Soc. (Westerville, Ohio, USA), 2004, 327-32.
7. Farizy G., Mécanisme de fluage sous air de composites SiC_f/SiBC_m à matrice auto-cicatrisante, Ph.D. Thesis, University of Caen, 2002.
8. Viricelle J. P., Oxidation behaviour of a multi-layered ceramic matrix composite (SiC)_f/C/(SiBC)_m, Comp. Sc. Tech. 61, 2001, 607-14.
9. Jacobson N., Farmer S., Moore A. and Sayir H., High Temperature Oxidation of Boron Nitride : I, Monolithic Boron Nitride, Journal of the American Ceramic Society, 82, 2, 1999, 393-98.
10. Opila E. J. and Hann R. E. Jr., Paralinear Oxidation of CVD SiC in Water Vapor, J. Am. Ceram. Soc., 80, 1, 1997, 197-205.

-
11. Opila E. J., Oxidation and volatilisation of silica formers in water vapor, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86, 8, 2003, 1238-48.
 12. Robinson R. C. and Smialek J. L., SiC recession caused by SiO₂ scale volatility under combustion conditions : I, experimental results and empirical model, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 7, 1999, 1817-25.
 13. Yuri I., Hisamatsu T., Etori Y. and Yamamoto T., Degradation of Silicon Carbide in Combustion Gas Flow at High Temperature and Speed, *Proceedings of ASME TURBOEXPO 2000*, Munich, Germany, 2000.
 14. Bouillon E., Abbé F., Goujard S., Pestourie E., Habarou G., Mechanical and Thermal Properties of a Self Sealing Matrix Composite and Determination of the Lifetime Duration, *Ceram. Eng. And Sci. Proc.*, 21, 3, 2000, 459-67.
 15. Bouillon E., Lamouroux. F., Baroumes L., Cavalier J. C., Spriet P. and Habarou G., An improved long life duration CMC for jet aircraft engine applications, *ASME TURBO EXPO 2002*, Amsterdam , The Netherlands, 2002, ASME ID GT-2002-30625.
 16. Quémard L., Rebillat F., Guette A. et Tawil H., Development of an original design of high temperature - high Pressure furnace, *Proceedings of High Temperature Ceramic Matrix Composites 5 (HTCMC5)*, edited by Singh M., Kerans R., Lara-Curzio E. and Naslain R., published by the Am. Ceram. Soc. (Westerville, Ohio, USA), 2004, 543-48.
 17. Corne P., Rechiniac C. and Lamon J., Approche des propriétés de l'interface fibre-matrice dans les composites à matrice céramiques : résistance à la décohésion, *Proceedings of JNC 8*, Edited by Allix O., Favre J.P. and Ladeveze P., AMAC, Paris, 1992, 213-23.
 18. Lamon J., Rebillat F. and Evans A., Assessment of a microcomposite test procedure for evaluating constituent properties of ceramic matrix composite, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 [2], 1995, 401-05.
 19. Ogbuji L. U. J. T., A pervasive mode of oxidative degradation in a SiC-SiC composite, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 [11], 1998, 2777-84.
 20. Ogbuji L. U. J. T., Oxidative pest degradation of Hi-Nicalon/BN/SiC composite as a function of temperature and time in the burner rig, *Proceedings of 23rd international Cocoa Beach Conference on Advanced Ceramic composites of Cocoa Beach, FL*, 1999.

21. Yun H. M., Tensile behavior of As-fabricated and burner rig exposed SiC/SiC composites with Hi-Nicalon Type S Fibers, Proceedings of 26th international Cocoa Beach Conference on Advanced Ceramic Composites, Cocobeach, FL, 2002.
22. Zawada L., Richardson G. and Spriet P., Ceramic matrix composites for aerospace turbine engine exhaust nozzles, Proceedings of High Temperature Ceramic Matrix Composites 5 (HTCMC5), edited by M. Singh, R. Kerans, E. Lara-Curzio and R. Naslain, published by the Am. Ceram. Soc. (Westerville, Ohio, USA), 2004, 491-98.
23. Bouillon E., Spriet P., Habarou G. and Arnold T., Engine experience and characterization of self-sealing ceramic matrix composites for nozzle applications in gas turbine engine, presented at IGTI 2003: ASME TURBO EXPO 2003, Atlanta, Georgia, USA, 2003, ASME paper ID GT-2003-38967.

FIGURES

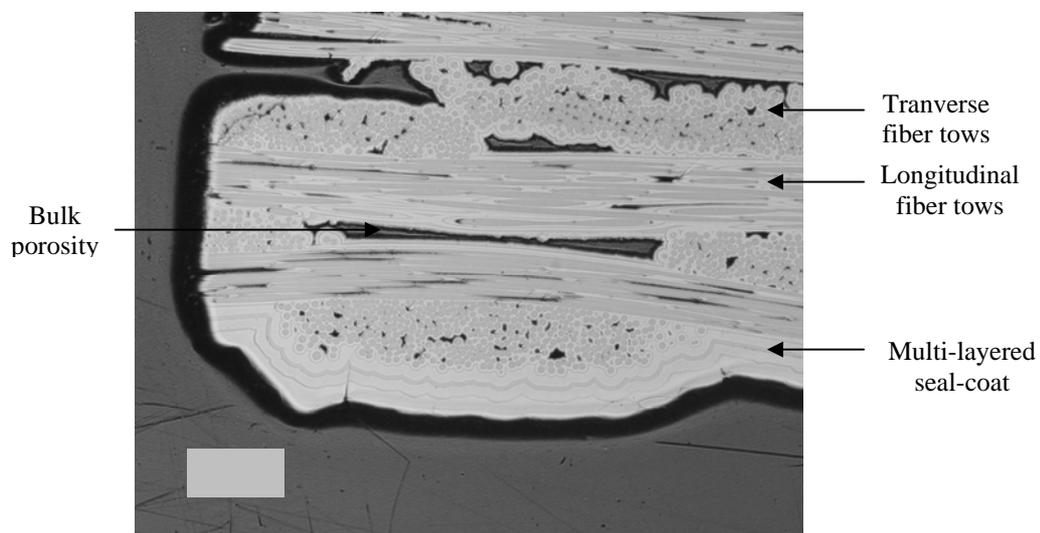


Figure 1 : Polished cross-section of the as- received C410 material.

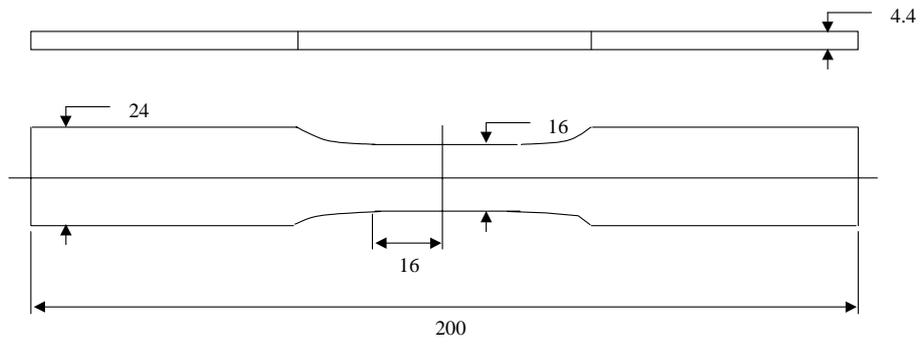
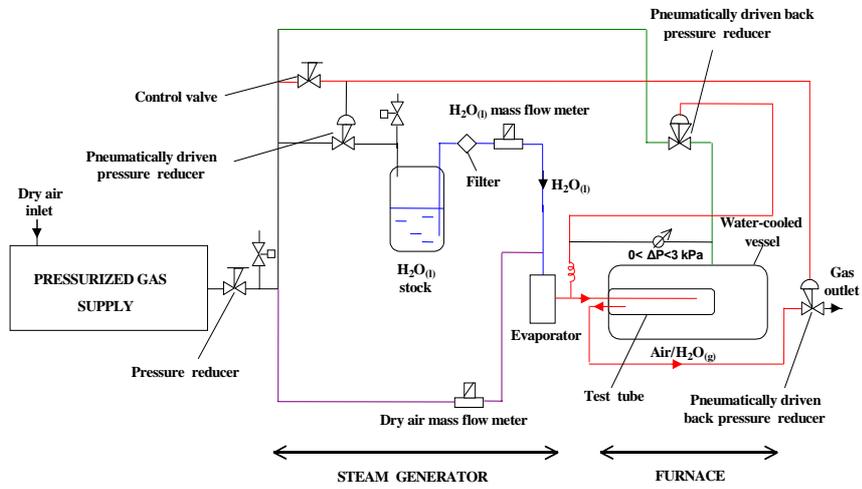


Figure 2: C410 specimen geometry used in this study. Dimensions are in millimeters.



(a)



(b)

Figure 3 : Schematic of the High Temperature - High Pressure corrosion test equipment (a), and view of the furnace (b).

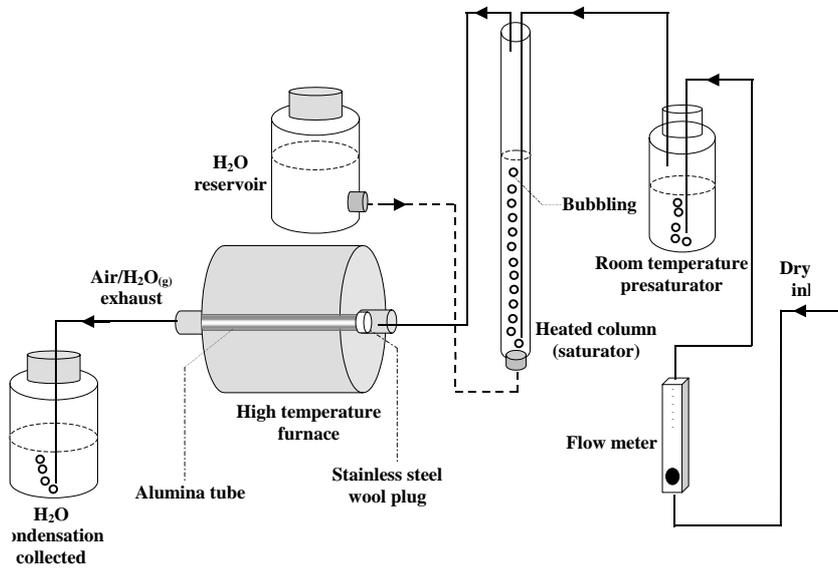


Figure 4: Schematic of the high temperature furnace and the water vapour saturator at atmospheric pressure.

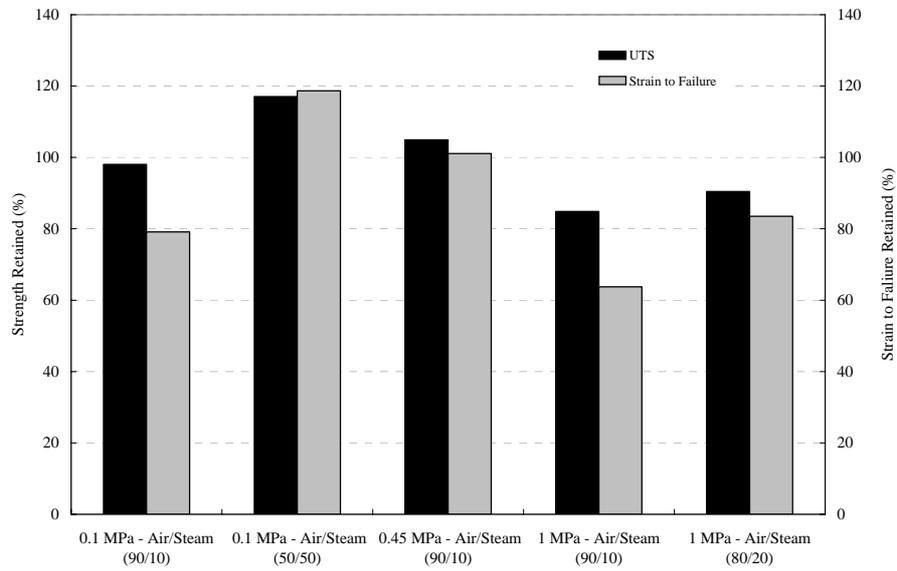


Figure 5 : Effect of corrosion environments on the UTS and the strain to failure of the C410 material.



Figure 6 : SEM representative fracture surface of a non-brittle rupture on the C410 specimen exposed for 611 hours at 600°C and 1 MPa in an Air/Steam (80/20) gas mixture.

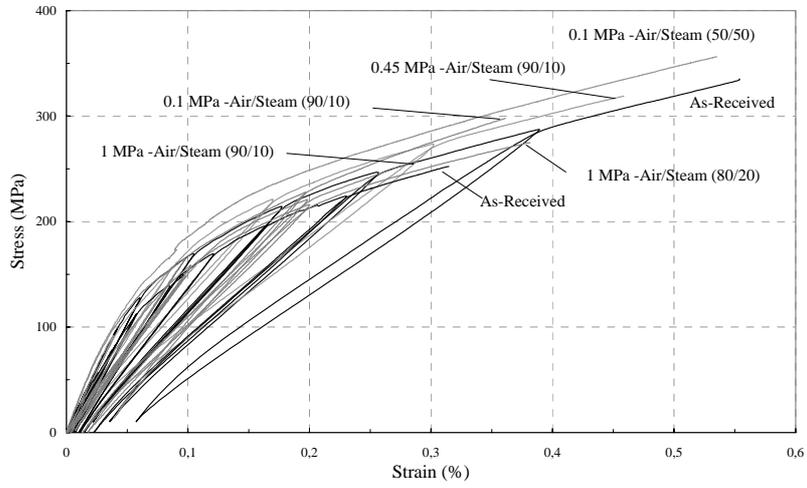


Figure 7 : Stress-strain curves of the C410 composites obtained at RT after exposure for 600 hours at 600°C in various environments.

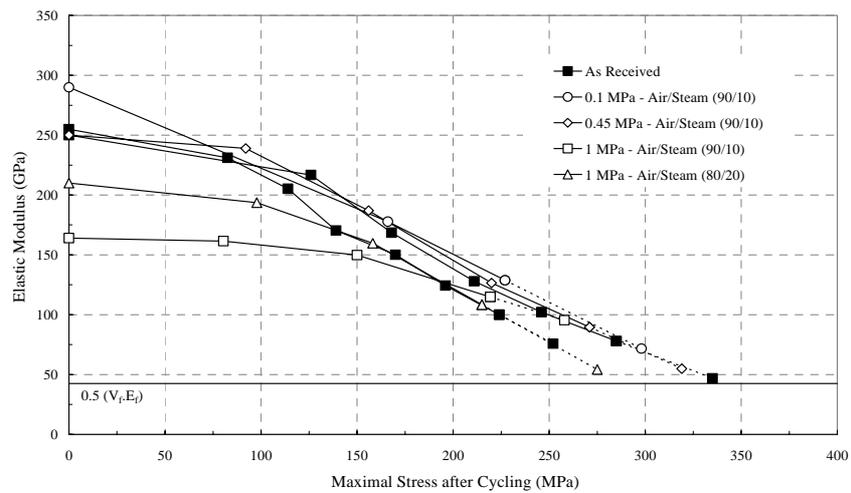
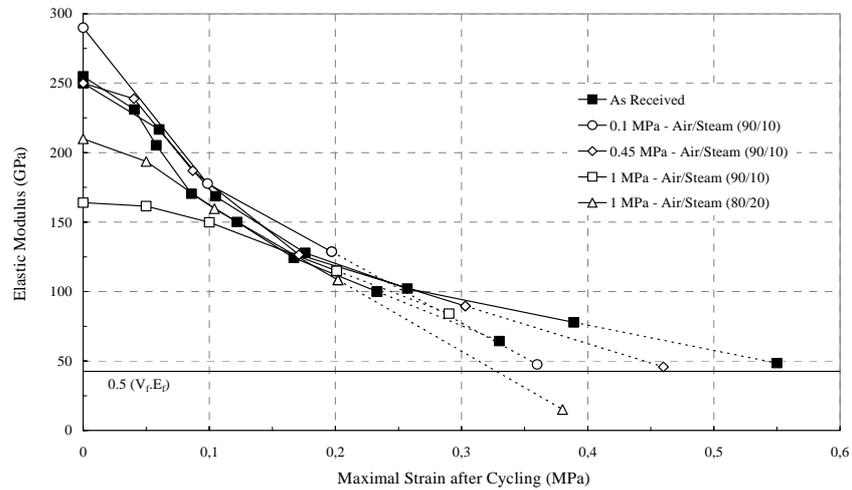


Figure 8 : Damage progression of C410 specimens during tensile cycling at RT after exposures at 600°C for 600 hours in various environments. (The dotted lines correspond to the modulus at failure extrapolated from (7)).

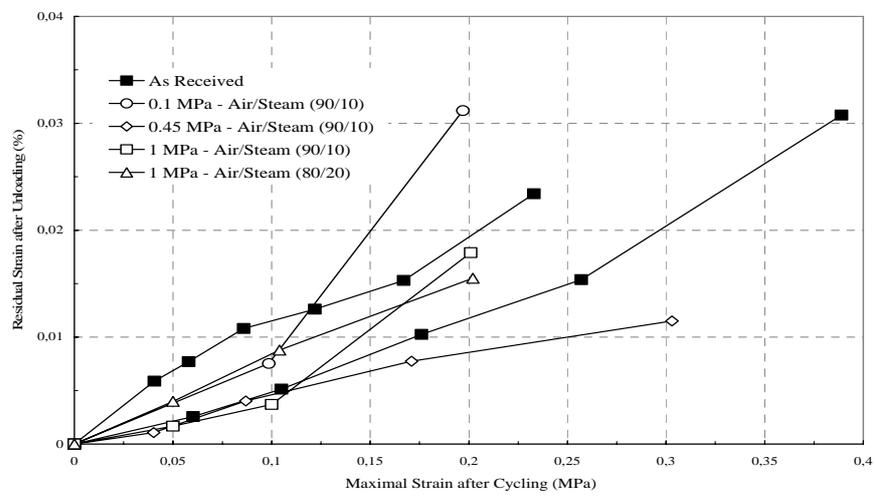
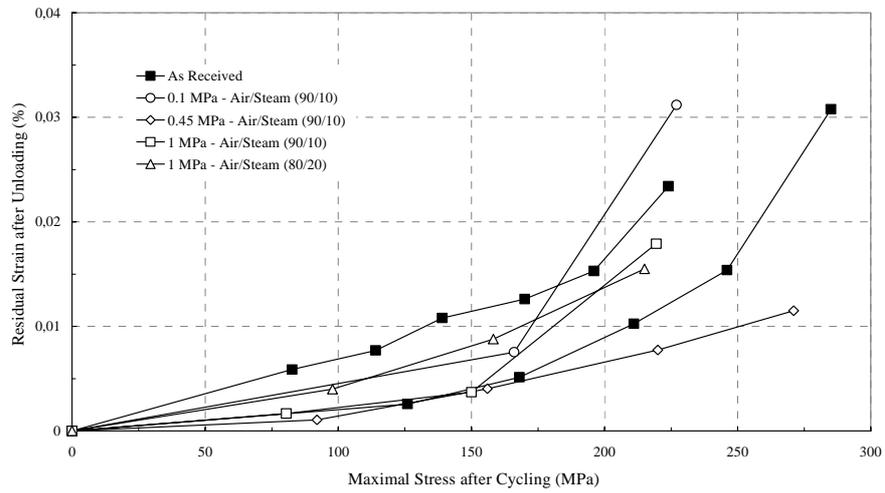


Figure 9 : Variation of the residual strains after unloading of C410 specimens during tensile cycling at RT after exposures at 600°C for 600 hours in various environments.

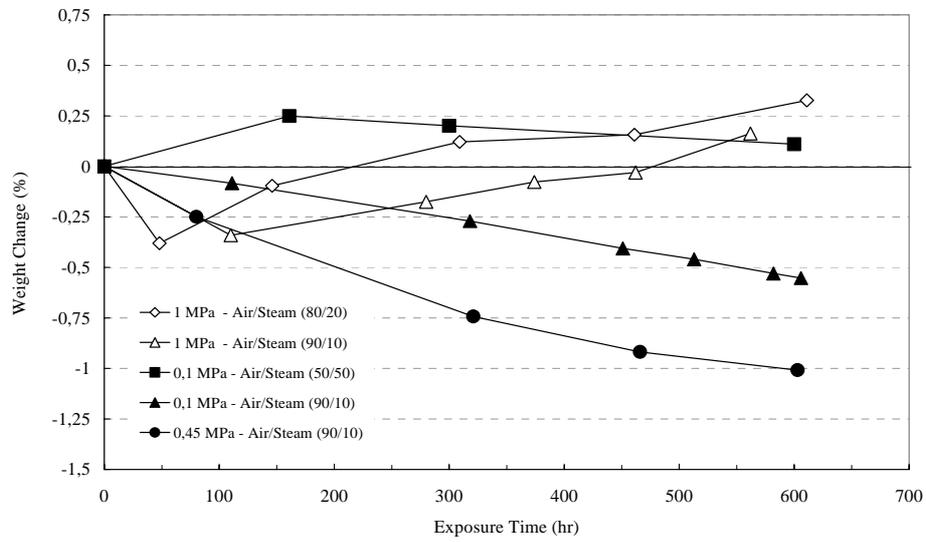


Figure 10 : Weight changes of C410 specimens exposed in various environments at 600°C up to 600 hours.

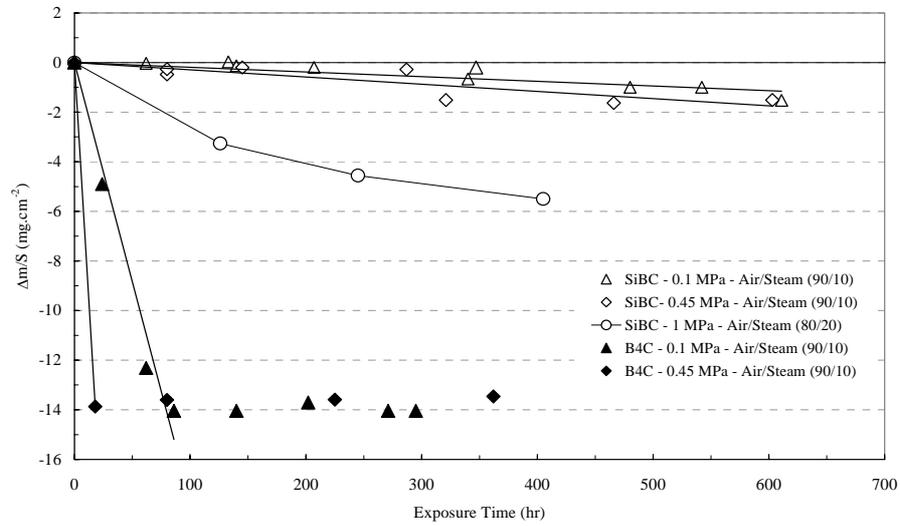


Figure 11 : Weight changes of B₄C and Si-B-C coatings exposed up to 600 hours in various environments at 600°C.

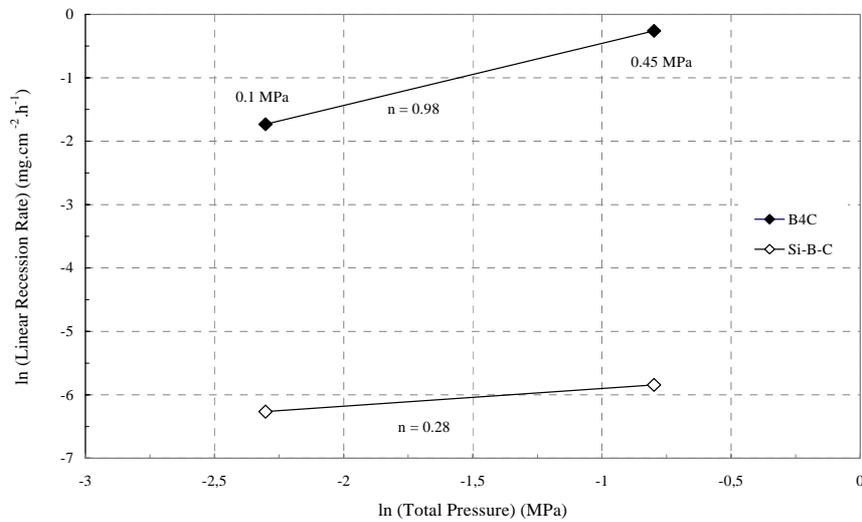


Figure 12 : Linear recession rates of B₄C and Si-B-C coatings exposed up to 600 hours in the Air/Steam (90/10) gas mixture at 600°C. Estimation of the order "n" associated with the total pressure.

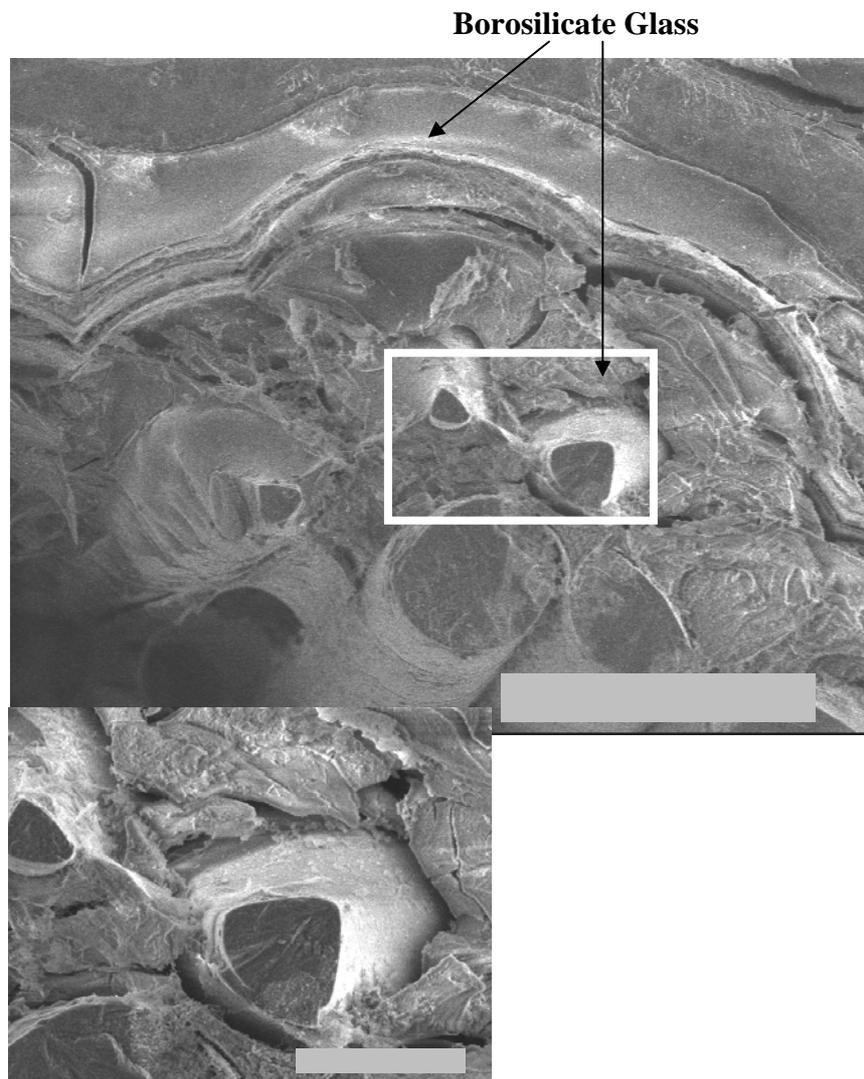


Figure 13: SEM fracture surface of a C410 specimen exposed at 600°C and 1 MPa in an Air/Steam (80/20) gas mixture for 611 hours, showing the oxidation of the boron-containing matrix layers and the dissolution of the SiC fibers at the tip of the pre-damaging cracks.

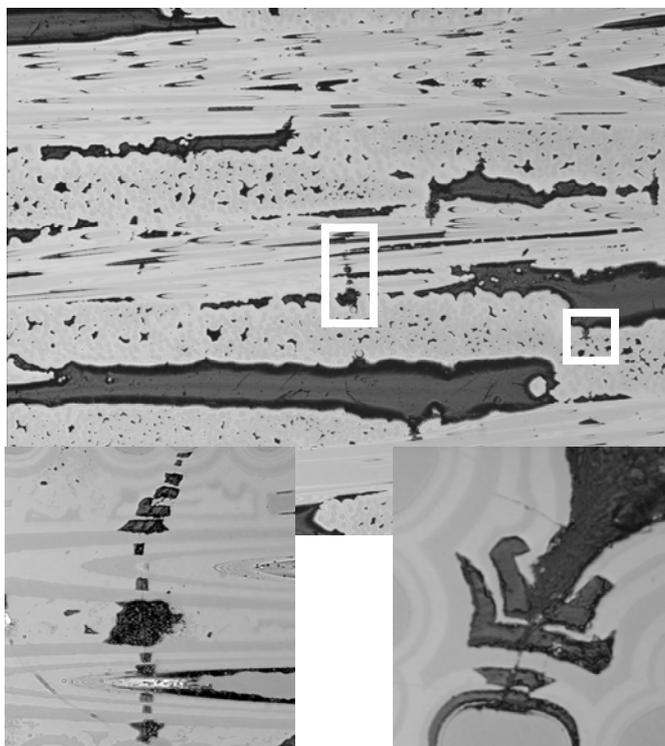


Figure 14 : Polished cross section of a C410 specimen, exposed at 600°C and 0.45 MPa in an Air/Steam (90/10) gas mixture for 603 hours then tested in tension at RT, showing the recession of the boron-containing matrix layers in pre-damaging cracks and the initiation of the dissolution of a SiC fiber.

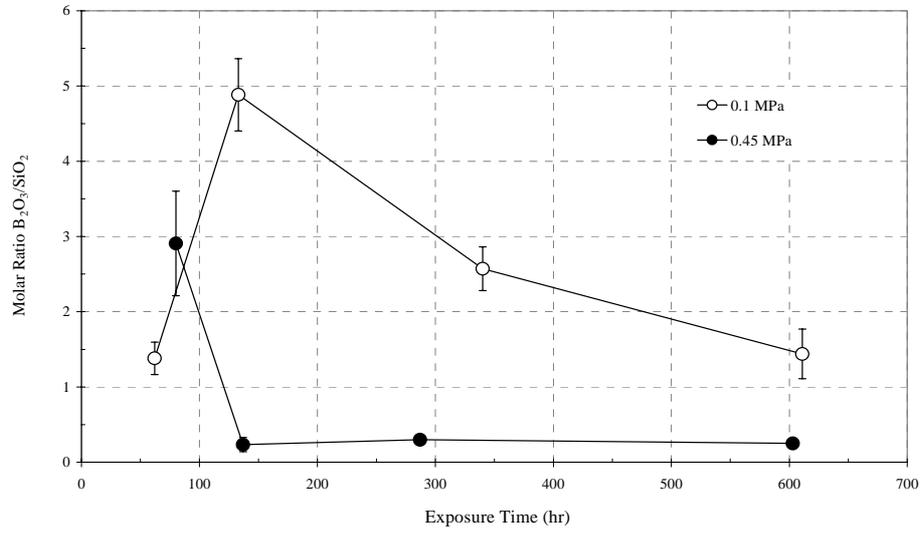


Figure 15: Mean composition of the oxide scales formed at the surface of Si-B-C coatings exposed at 600°C in the Air/Steam (90/10) gas mixture up to 600 hours. Results obtained using XPS analysis.

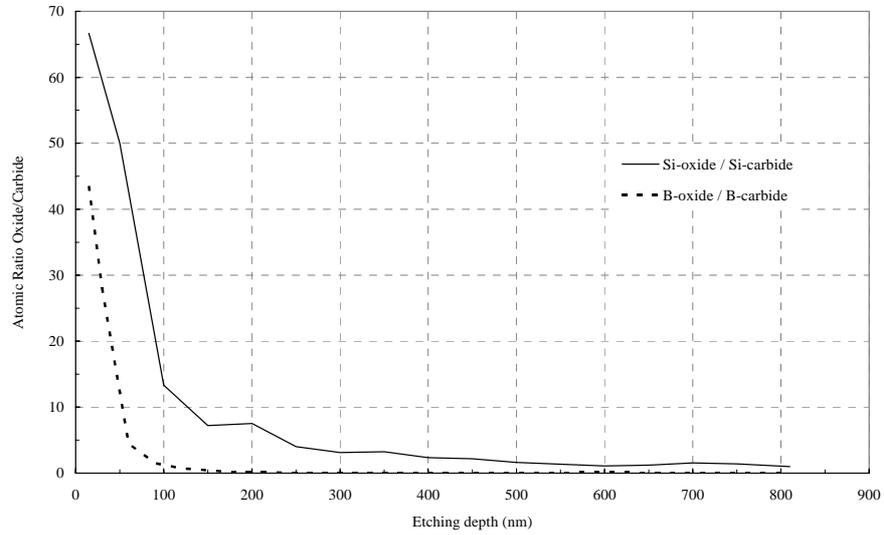


Figure 16: Comparison of the oxidation levels of SiC and B₄C phases in a Si-B-C coating exposed for 287 hr at 600°C and 0.45 MPa in the Air/Steam (90/10) gas mixture. Results obtained using XPS analyses.

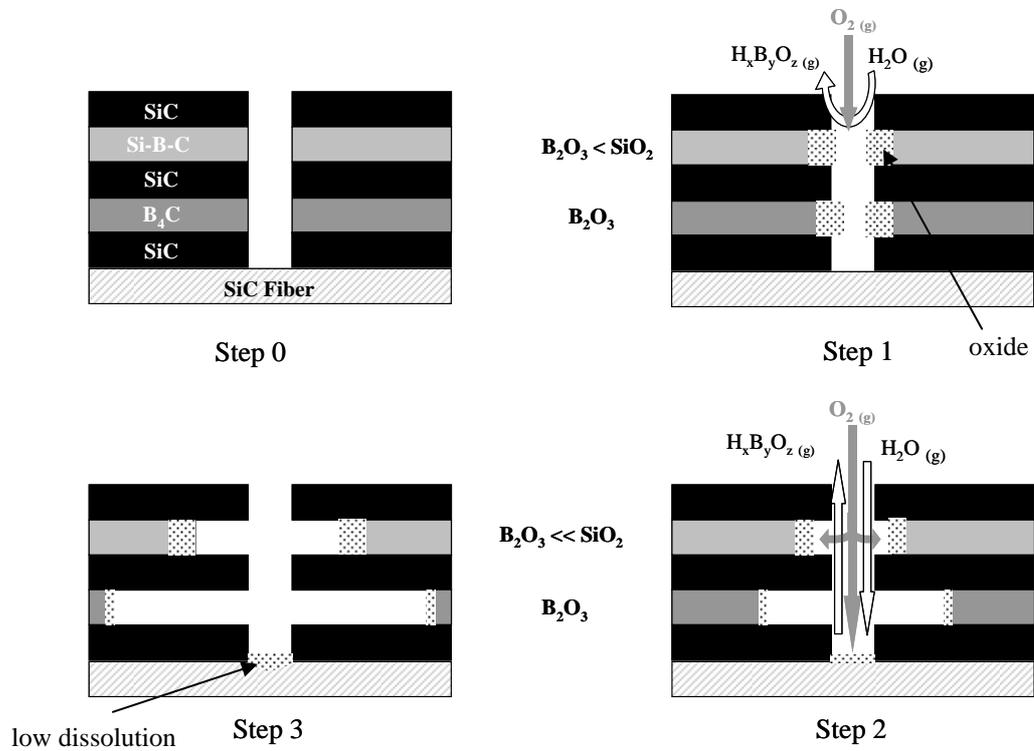


Figure 17 : Proposed degradation process of the [Si,C,B] matrix at 600°C and 0.1 MPa in Air/Steam (90/10) and (50/50) gas mixtures, and at 0.45 MPa in an Air/Steam (90/10) gas mixture, showing the recession of the boron-containing layers and the sealing of the inner boron-containing layers (layers not represented).

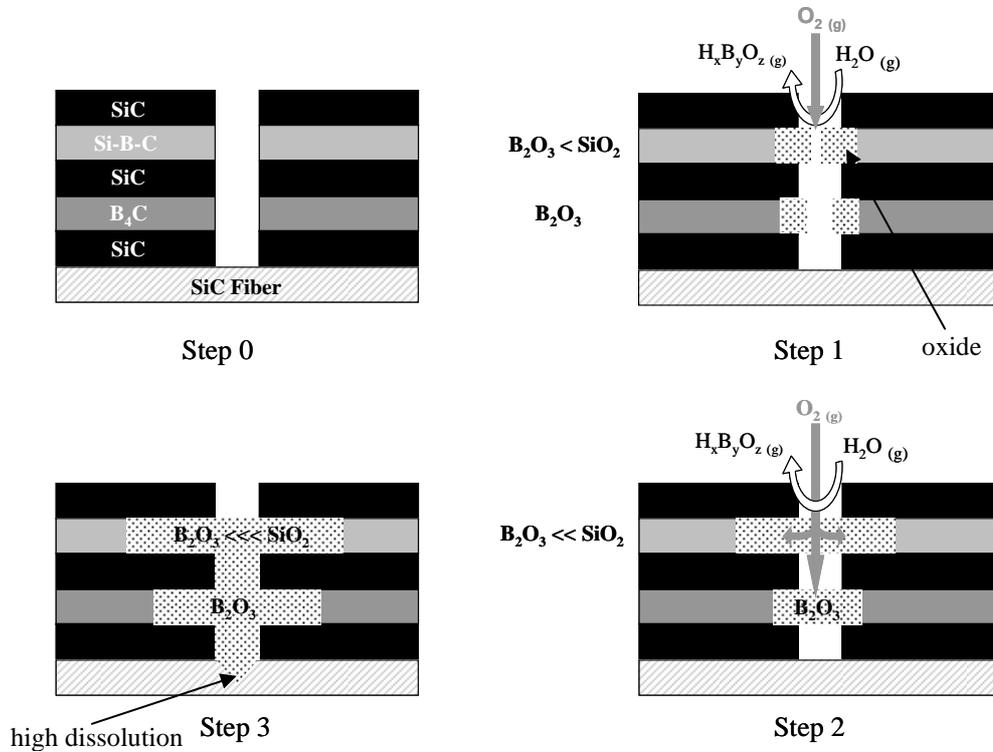


Figure 18 : Proposed oxidation process of the [Si,C,B] at 600°C and 1 MPa in Air/Steam (90/10) and (80/20) gas mixtures, showing the sealing of the inner boron-containing layers and the high dissolution of SiC fibers.

TABLES

N°	Exposure	T (°C)	P _{tot} (MPa)	Air/Steam	P _{O₂} (kPa)	P _{H₂O} (kPa)	P _{H₂O} /P _{O₂}	v (cm.s ⁻¹)
A	Furnace	610 ± 10	0.1	90/10	18	10	0.56	5
B	Furnace	600 ± 10	0.1	50/50	10	50	5	10
C	HP Furnace	625 ± 20	0.45	90/10	81	45	0.56	8
D	HP Furnace	620 ± 30	1	90/10	180	100	0.56	8
E	HP Furnace	620 ± 30	1	80/20	160	200	1.25	8

Table I : Summary of test conditions for C410 specimens exposed at 600°C in various environments.

Test Condition	Exposure Time (hr)	Weight Change (%)	Tensile Test	UTS (MPa)	Strain to Failure (%)	E (GPa)
A	606	-0.55	Cyclic	298	0.36	290
B	600	+0.11	Monotonic	356	0.54	280
C	603	-1.01	Cyclic	319	0.46	250
D	562	+0.16	Cyclic	258	0.29	164
E	611	+0.33	Cyclic	275	0.38	210
As rec.*	-	-	Cyclic	304 ± 45	0.46 ± 0.12	252 ± 4
C410 data base ^{14,15}	-	-	M. & C.	315 ± 20	0.5	220 ± 25

Table II : Summary of C410 specimen post-exposure tensile properties at RT.

* 3 samples tested.

Degradation Mechanisms of a SiC Fiber Reinforced Self-Sealing Matrix Composite in Simulated Combustor Environments

Ludovic Quémard^a, Francis Rebillat^a, Alain Guette^a, Henri Tawil^b & Caroline Louchet-Pouillier^b

^a*Laboratoire des Composites Thermostructuraux, UMR 5801 (CNRS-SAFRAN-CEA-Université Bordeaux
1), 3 Allée de la Boétie, 33600 Pessac, France*

^b*Snecma Propulsion Solide, Les Cinq Chemins, 33187 Le Haillan, France*

Abstract

The durability of a SiC_(f)/PyC_(f)/[Si,C,B]_(m) composite with a sequenced self-sealing matrix and Hi-Nicalon fibers was investigated at 1200°C for exposure durations up to 600 hours. The specimens are aged in a variety of slow-flowing air/steam gas mixtures and total pressures, ranging from atmospheric pressure with a 10-50% water content to 1 MPa with 10-20% water content. The degradation of the composite was determined from the measurement of residual strength and strain to failure on post-exposure specimens and correlated with microstructural observation of the damaged tows. The most severe degradation of the composite occurred at 1 MPa in an air/steam (80/20) gas mixture. Correlation between this degradation and the dissolution of the SiC fibers in the generated boron-containing glass, is discussed.

Keywords : Ceramic matrix composites; SiC/SiC; Corrosion; Damage; Durability.

1. Introduction

Non-oxide ceramic matrix composites such as $\text{SiC}_{(f)}/\text{PyC}_{(i)}/\text{SiC}_{(m)}$ consist of SiC matrix reinforced with SiC fibers and Pyrocarbon (PyC) interfacial coating. These composites exhibit a low density associated with high thermomechanical properties and are potential candidates to replace the current nickel-based alloys for a variety of long-term applications in the aerospace field. In these applications, $\text{SiC}_{(f)}/\text{PyC}_{(i)}/\text{SiC}_{(m)}$ components can be subjected to service conditions that include mechanical loading under intermediate to high temperatures and high pressure complex environment containing oxygen and steam. The oxidation of the PyC weak interphase can occur under dry air at a temperature lower than 500°C and leads to interfacial degradations of $\text{SiC}_{(f)}/\text{PyC}_{(i)}/\text{SiC}_{(m)}$. $\text{SiC}_{(f)}/\text{PyC}_{(i)}/[\text{Si,C,B}]_{(m)}$ composites with a sequenced self-sealing matrix have been developed^{1,2} and investigated^{3-8,14-16} to protect the PyC interphase against oxidation effects up to 1400°C . The principles of the self-sealing approach are to consume part of the incoming oxygen and limit access of residual oxygen to the PyC interphase by sealing the matrix microcracks with a $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ oxide phase. However, previous studies showed that B_2O_3 ^{4-6,8,9} and SiO_2 ¹⁰⁻¹³ can volatilize respectively at 600 and 1100°C under water-vapor-containing environments. This phenomenon can cause the self-sealing capability to degrade, thus reducing the lifetime of the $\text{SiC}_{(f)}/\text{PyC}_{(i)}/[\text{Si,C,B}]_{(m)}$

The matrix layers are SiC, B_4C and a phase noted Si-B-C. The efficiency of the self-sealing process under environments containing both oxygen and water vapour, results from the competition between the oxidation of the matrix layers and the volatilization of the generated oxide phase.

Under dry air, B_4C undergoes oxidation and volatilization reactions below 600 and 900°C respectively, as shown below^{4-6,8,9}:



Under water-vapor-containing environments, $\text{B}_2\text{O}_{3(l)}$ may react significantly at 600°C to form hydroxydes by the following reactions^{4-6,8,9}:

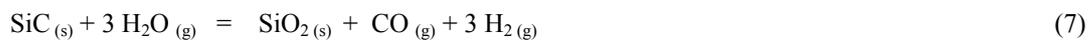


The competition between the oxidation (1) and volatilization reactions (2, 3, 4 and 5) can lead to the recession of B_4C .

The Si-B-C matrix layer can be described as a mixture of SiC nanocrystals in an amorphous B_4C phase⁷. A previous study investigated the oxidation of Si-B-C coatings under oxygen and steam-containing environments by thermogravimetric analysis^{4,5}. It has been shown that SiC nanocrystals can oxidize significantly at 600°C and at atmospheric pressure, simultaneously to the B_2O_3 formation, to form silica according to the following reaction:



In high temperature environments, the SiC matrix layers can oxidize significantly under dry air above 1000°C to form a protective SiO_2 scale according to (6). In environments containing O_2 and H_2O , the formation of silica is dramatically enhanced by the following reaction:



Under steam-containing environments, the SiO_2 scale may volatilize, by the main following reaction:



As for B_4C and Si-B-C matrix layers, the competition between the oxide formation (6 and 7) and the oxide phase volatilization (8) reactions can lead to the recession of SiC.

Previous works¹⁴ focused on the corrosion behavior of the $\text{SiC}_{(f)}/\text{PyC}_{(i)}/[\text{Si,C,B}]_{(m)}$ at high pressure and at intermediate temperature (600°C). The aim of this study is to evaluate, at high temperature, the effects of both oxygen and water vapor on the self-sealing process of $\text{SiC}_{(f)}/\text{PyC}_{(i)}/[\text{Si,C,B}]_{(m)}$ composites subjected to high pressure environments. Corrosion tests are conducted for long periods of time on $\text{SiC}_{(f)}/\text{PyC}_{(i)}/[\text{Si,C,B}]_{(m)}$ composites at 1200°C in oxygen and steam-containing environments at atmospheric pressure and high pressure. Post-exposure mechanical tests are performed at room temperature to investigate the effects of corrosion phenomena on the retained mechanical properties.

2. Materials and test specimens

The material investigated is the CERASEP[®]A410^{15,16} (C410) manufactured by Snecma Propulsion Solide (France) via Chemical Vapor Infiltration (CVI). It is a woven- SiC-fiber reinforced [Si,C,B] sequenced matrix composite (Figure 1). The different matrix layers are crystallised SiC, amorphous B₄C and a SiC-B₄C phase named Si-B-C which can be described as a mixture of SiC nanocrystals in a B₄C amorphous phase⁷. The sequenced matrix is reinforced by Hi-Nicalon[®] SiC fibers and plane multilayer reinforcement is used to eliminate delamination sensitivity that is common for 2D ceramic matrix composites. Fiber volume fraction, material density and bulk porosity, as reported by the composite manufacturer, are respectively 34%, 2.25 ± 0.05 and $13 \pm 1\%$. The interphase is pyrocarbon (PyC).

The test specimen geometry used in this study has a reduced gauge section (Figure 2). It is 200 mm long, with a grip section width of 24 mm, a reduced gauge section width of 16 mm, and a thickness of 4.4 mm. Two different material batches, manufactured in similar conditions, are used for these works. Test samples are machined from composite plates using diamond grinding and then are seal-coated with CVI layers of SiC, B₄C and Si-B-C. The sequenced seal-coat thickness, with a SiC final layer, is 120 μm on the composite surface and about 40 μm on the machined edges. Corrosion tests are also performed on Si-B-C coating and SiC/SiC coupons for comparison purposes. The Si-B-C coating, with a thickness of 30 ± 3 μm, is deposited on SiC chips (diameter of 8 mm and thickness of 2 mm) via Chemical Vapor Deposition (CVD).

3. Test Procedures

3.1. Pre-damaging

The dog-bone specimens are loaded in tension monotonically at room temperature (RT) to a tensile stress of 150 MPa (the stress corresponding to twice their elastic limit) then unloaded before the corrosion exposures. The aim of this pre-damaging is to generate a controlled crack network in the matrix, which facilitates the ingress of the corrosive species. The residual strain is very low ($\cong 0.001\%$) and can be neglected for post-exposure mechanical tests. The pre-damaging microcracks are mainly located in the seal-coat of the gauge section of the specimens. At room temperature (RT), their mean spacing distance is $230 \pm 30\ \mu\text{m}$ and their width is 0.5 to $3\ \mu\text{m}$. In addition, few microcracks with a width lower than $1\ \mu\text{m}$ at RT are present at the edge of the macroporosities.

3.2. Corrosion tests

The corrosion test conditions are reported in Table I. Two corrosion test equipments are used for these tests. High pressure corrosion tests are conducted in the High Pressure - High Temperature Furnace¹⁷ (Figure 3). High pressure air is provided by a pressurized gas supply system then mixed with water in an evaporator. The air and water flows are independently controlled by mass flow meters and the Air/H₂O gas mixture is injected in the alumina test tube (inner diameter: 34 mm, purity: 99.7 %, OMG, France) of the furnace. A system of pneumatically driven back pressure reducers maintains a slight difference of pressure between the tube interior and the metallic vessel ($P_{\text{tube}} - P_{\text{vessel}} = -3\ \text{kPa}$). This permits to minimize stresses on the tube and increase its airtightness. The uniform heating zone of the furnace is approximately 120 mm long which is longer than the gage length of the specimens.

A high temperature furnace associated with a water saturator is used to run the corrosion tests at atmospheric pressure (Figure 4). The dry air flows through a heated water column in order to be saturated in steam before its introduction in the alumina tube (inner diameter: 34 mm, purity: 99.7 %, OMG, France) of the furnace. The temperature of the water in the column is slightly higher than the dewpoint corresponding to the desired water vapor partial pressure. For example, an air/steam (90/10) gas mixture

is obtained for a column temperature of 48°C (dewpoint for $P_{\text{H}_2\text{O}} = 10$ kPa is 46°C). Water content in the gas stream is monitored by measuring the condensate in the gas exhaust daily and the amount of water in the stock which supplies the heated column. The uniform heating zone of the furnace is approximately 220 mm long.

In both corrosion test equipments, the C410 specimens are oriented parallel to the gas flow and placed on alumina sample holders (purity: 99.7 %, OMG, France) specially designed. The heating and cooling rates, used at atmospheric pressure under ambient air, are respectively $150^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ and $100^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$. The exposures are regularly interrupted to weigh the specimens using a scale (Precisa Instruments AG, Switzerland) with an accuracy of $1\cdot 10^{-2}$ mg.

3.3. Characterization of specimens after exposure

Post-exposure cyclic tensile tests are performed at RT on the dog-bone specimens. A spring - loaded clip on-gauge is attached to the 25 mm long of the straight section of the samples to record displacement. The composites are tested up to failure in a servo controlled testing machine (INSTRON 1185) equipped with self aligning grips at a cross-head speed of $0.40 \pm 0.05 \text{ \%}\cdot\text{min}^{-1}$.

After exposures, the test specimens are cut perpendicularly and parallel to the loading axis then polished for examination using an optical microscope. Moreover, the fractured surfaces are analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM). The chemical composition of the oxide phase formed during the corrosion tests is determined on polished cross sections of the composites using Electron Probe Micro Analysis (EPMA, CAMECA SX100).

4. Results

4.1. Post-exposure mechanical results

The post-exposure mechanical properties of the C410 pre-damaged specimens are determined using cyclic tensile tests at RT. The results are shown in Figure 5 and reported in Table II. Three C410

specimens are used to determine the mechanical properties up to failure of the two batches of the as-received material using cyclic tensile tests at RT.

The failures of all the specimens occurred in the gauge section. Small brittle rupture areas and wide non-brittle rupture areas characterized by fiber pull-out, are observed on the fractured surfaces (Figure 6) of the specimens exposed in low-steam-pressure environments (conditions A and B). Brittle rupture areas are located at the edge of the bulk porosities filled with an oxide phase. The stress-strain curves of the specimens tested in low-steam pressure environment are similar to the as-received ones (Figure 7). Thus, a non linear stress-strain behavior without a plateau is observed up to the ultimate failure of the specimens. According to this behavior induced by matrix cracking, a continuous damaging occurred in the composite up to its failure. Moreover, the width of the hysteresis loops is narrow and the residual strains after unloading are very low. This indicates a high fiber-matrix load transfer, thus a strong interfacial shear stress. The retained mechanical properties of samples aged at low steam-pressure are similar to the as-received materials and C410 data base^{15,16}, indicating that the fibers are not damaged significantly (Figure 5). Many brittle rupture areas, located at the edge of the bulk porosities filled with an oxide phase, are observed on the fractured surfaces of the samples aged in high-water-vapor-pressure environments (Figure 6). The high-steam-pressure exposures affect the ultimate tensile strength (UTS) and the strain to failure of the C410 composites, leading to reductions of 25-70% and 25-80%, respectively (Figure 5).

The variations of the secant modulus, shown in Figure 8, are determined from the stress-strain curves at each load-unload loop to highlight the damage progression in the composites. First, the initial modulus of the aged composites has to be compared with the as-received material modulus corresponding to the stress used for the pre-damaging (150 MPa). Thus, the exposed materials have an initial modulus higher than the modulus of the as-received material corresponding to a stress of 150 MPa. This is consistent with the sealing of the pre-damaging cracks with an oxide phase. Nevertheless, increasing the stress results in a decrease of the modulus of the aged composites faster than for the as-received material. This corresponds to a faster damage progression in these aged specimens, certainly associated to local brittle ruptures of few tows. This results in a premature failure except for the materials exposed at low steam-pressure (environments A and B in Figure 5). The modulus at failure, determined using a linear extrapolation of

the measured modulus (dotted lines on Figure 8), is compared with the theoretical modulus at failure E_{Th} . It is calculated from the following relation:

$$E_{Th} = \frac{1}{2} \cdot V_f \cdot E_f \quad (9)$$

where V_f is the fiber volume (34%), E_f is the fiber modulus at RT (Hi-Nicalon[®] Fiber: 250 GPa) and E_{Th} is the theoretical modulus at failure of a 2D woven composite considering that only the fibers, oriented in the direction of the loading axis, bear the load at failure.

The materials exposed in the environments F and C have the lower retained mechanical properties and their extrapolated modulus at failure are significantly higher than the theoretical modulus (Figure 8). This is consistent with a very fast damage progression and an embrittlement of the composite.

The residual strains after unloading of the composites exposed at low steam pressure are strongly increased at a stress slightly higher than 100 MPa, by comparison with the as-received materials (Figure 9). This could be related to the presence of the brittle areas observed on the fractured surfaces. Indeed, brittle rupture areas could occur at a stress of 100-150 MPa. Thus the load is transferred on the remaining unbroken fibers. This could result in a sudden opening of the cracks with the extension of the debonded length in the non or less-oxidized areas, enhancing the sliding of the fibers^{18,19}. However, the mechanical properties at failure are maintained (Figure 5). The residual strains after unloading of the strongly damaged composites exposed in the high steam pressure environments, show low or non-significant variations by comparison with the as-received material (Figure 9). This is in agreement with their brittle failure (Table II) certainly caused by the increase of the interfacial shear stress at the fiber/matrix interphase.

4.2. Weight Changes

Weight changes of C410 composites after exposures at 1200°C in various environments for 600 hours are reported in Table II and shown in Figure 10. All of the samples show significant weight gains,

between 2.5 and 6%, attributed to the formation of an oxide phase generated by the matrix oxidation at the surface and in the bulk. After a time t , which depends on the exposure conditions, the weight gains reach a pseudo-steady state corresponding to the sealing of the seal-coat microcracks and the partial or total filling of the bulk porosities. The weight change kinetics before reaching the steady state can be characterized by weight gain rates obtained from linear regressions (Figure 11). Figure 11 shows that high-pressure environments enhance the initial oxidation kinetics and reduce the time to achieve the sealing of the composite. Thus, by increasing the total pressure by a factor of 10, the linear weight gain rate is increased four fold. In the atmospheric pressure environments, increasing steam pressure results in higher weight gain rates which are comparable, for the air/steam (50/50) gas mixture, to those obtained in high-pressure environments. This is consistent with previous works which showed that the silicon carbide oxidation kinetic is dramatically enhanced in presence of steam¹⁰. Nevertheless, increasing the water vapor pressure in high-pressure environments by a factor 2 does not enhance significantly the weight gain rates. This variation of rate is certainly slowed down because of a diffusion controlled regime in which oxidation kinetics are dependent on the rate at which oxygen and water vapor are supplied to the surface.

4.3. Post-exposure observations of C410 composites

All of the exposed C410 specimens were examined in the gage region. The matrix final layer at the surface and in the bulk is SiC. The material can be considered as a complex layered structure of the different constituents SiC, B₄C and Si-B-C which are oxidized in sequence as the oxidation front progresses through the core. Thus, the SiC matrix layers oxidize first followed by the boron components through the pre-damaging cracks and the bulk porosities (Figure 12). Each layers oxidizes at a different rate according to (i) the reactions (1 - 9) forming gaseous reaction products and glass, (ii) the quantity of generated sealing phase and (iii) the capability of oxygen to diffuse and the volatility of glass which are dependent on its composition. Silica and boria react to form a liquid borosilicate glass, flowing more easily than pure silica, which seals the bulk porosities and the pre-damaging cracks of the seal-coat (Figure 12). The borosilicate is not protective enough and once the first matrix layer around the fibers is reached, the oxidation of the tows (fiber and PyC interphase) occurs (Figure 12). The SiC fiber oxidation

kinetic can be dramatically enhanced by contact with the borica-containing glass, in agreement with the following reaction^{20,21,22}:



The widest damaged areas, characterized by the dissolution of tows with a large amount of fibers embedded in the borosilicate glass, are observed on the composites exposed in high steam pressure environments (Figures 12 and 13). These degradations are responsible for the strong decrease of their mechanical properties (environments C and F in Figure 5). Not only the presence of steam accelerates the oxidation of SiC and boron components, but the high O_2 and $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ diffusivities through the borosilicate glass further increase the degradation rates of the composites constituents. Thus, in the highest steam pressure environment (1 MPa - Air/Steam (80/20), the exposure for 600 hours leads to the total degradation of the seal-coat which is replaced by a thick oxide layer in contact with the fibers (Figure 13). Impurities present in these industrial composites also increase the oxidation rates, particularly in presence of water vapor. Finally, excessive amounts of gaseous reaction products are formed, creating porosities and resulting in a non protective borosilicate glass.

4.4 Analysis of the oxides generated

Polished cross sections in the gage length of the exposed specimens are analysed by EPMA. The mean compositions of the bulk borosilicate glass are obtained from 40 to 60 measurement points located in several filled bulk porosities (Figure 14). All of the materials exposed for 600 hours contain an oxide phase rich in silica, with a borica molar content ranging from 5 to 20%. The low borica content is due to (i) its high volatility at high temperature in steam environments and (ii) its reaction with SiC to form silica. Thus, the lowest borica content is obtained in the highest steam pressure environment which caused the more important damages in the material. Nevertheless, the oxide composition in the other environments after 600 hours exposure, seems to be not clearly dependent on the total pressure and the water vapor content.

Figure 15 highlights a localised boron gradient in the glass with a minimal boron content around the fibers attacked. This is due to formation of silica by oxidation of the SiC fibers, highly enhanced by boron (10).

5. Discussion

5.1. The effect of the total pressure

Figure 16 shows that increasing the total pressure of the environment leads to a significant reduction of the UTS and strain to failure of the C410 material. Thus, by increasing the total pressure of an air/steam (80/20) gas mixture by a factor of ten, the UTS and strain to failure are divided by 3 and 8, respectively. This can be attributed to the enhancement of oxidation kinetics in high pressure environments resulting in the increase of the weight gain kinetics (Figures 10 and 11). Indeed, the borosilicate glass, generated faster and in high quantity, accelerates the oxidation of the silicon carbide in contact (10). This, first increases the matrix oxidation, then the fiber reinforcement consumption during the long times of exposure. Thus, the fiber volume decreases and is replaced by a borosilicate phase which weakens the mechanical properties of C410. Indeed, firstly, diminishing the fiber volume (dissolution of SiC) decreases the number of fibers bearing the load and thus the UTS (Figures 5 and 16). Secondly, the attacked fibers are embedded in glass (strong fiber/oxide chemical bond at RT) which facilitates the propagation of the matrix cracks and causes the ultimate strain and the UTS to diminish.

5.2. The effect of the ratio P_{H_2O}/P_{O_2}

Figure 16 highlights that, increasing the ratio P_{H_2O}/P_{O_2} , i.e. the water vapor content relatively to the oxygen content, reduces significantly the UTS and strain to failure of the C410 material in both atmospheric pressure and high pressure environments. Thus, increasing the ratio P_{H_2O}/P_{O_2} by a factor 9 in atmospheric pressure gas mixtures decreases the UTS and the strain to failure by a factor of 1.5 and 3, respectively.

These variations are enhanced in high-pressure environments, in agreement with the effect of the total pressure previously described. Thus, UTS and strain to failure diminish by a factor 2.5 and 4 with the only increase of P_{H_2O}/P_{O_2} by a factor 2. It is well known that the presence of water vapor enhances the oxidation kinetic of silicon carbide at high temperature¹⁰ (6 and 7). This effect is attributed to the higher solubility of water in the borosilicate glass relatively to oxygen by creation of Si-OH bonds. It is generally agreed that the SiC oxidation rate is proportional to P_{H_2O} with a power law exponent of one¹⁰. The oxidation of the boron components is also increased in high-steam pressure environments leading to an acceleration of the C410 matrix oxidation kinetic. The faster generation of the liquid boria-containing glass facilitates the silicon carbide dissolution (10), thus the progression of the oxidation front in the bulk composite. This results in (i) an acceleration of the fibers oxidation/dissolution kinetic and (ii) an increase of the amount of fibers strongly bonded together with rigid bridges of glass (or embedded in glass), which cause embrittlement and weakening of the composite (Figures 5 and 16). The second effect of steam on silicon and boron-based ceramics is the increase of silica and boria volatilities leading to linear material recession rates. It is shown that the linear oxide volatilization and linear recession rates k_1 have the following dependence¹²:

$$k_1 \propto P_{H_2O} \frac{v^{1/2}}{P_{Tot}^{1/2}} \quad (11)$$

where P_{H_2O} is the water vapor partial pressure (MPa), P_{Tot} is the total pressure (MPa) and v is the velocity of the gases ($m.s^{-1}$).

Despite the fact that the volatility of B_2O_3 is very important at high temperature and in steam environments, it is not high enough to avoid the dissolution reaction of SiC (Figure 13). This can be attributed to (i) the presence of silica which reduces the volatility of B_2O_3 in the borosilicate glass and (ii) the velocity of the gases which is highly decreased in the bulk composite, thus diminishing the volatilization of B_2O_3 , in agreement with (11).

5.3. Quantification of the corrosion damages

A theoretical approach, based on the retained mechanical properties (UTS and elastic modulus) obtained at RT, is developed to quantify the corrosion damages in the composite (Appendix). The results, shown in Figure 17, show that the materials aged at low steam pressure are less affected than the composites tested at high steam pressure. In agreement with the morphological analyses, the highest fiber volume consumption associated with the highest formed oxide volume are obtained in the high steam pressure environments. The theoretical approach is not applied to the composite exposed at atmospheric pressure in the Air/Steam (50/50) gas mixture because its modulus is higher than the as-received material one (not pre-damaged). This could be due to a large amount of fibers strongly bonded together by the borosilicate glass. Finally, the measurement of the strain could be slightly under-estimated because of the un-homogeneous damage across the section (only 1 spring - loaded clip on-gauge used).

6. Conclusions

The study of $\text{SiC}_{(f)}/[\text{Si,C,B}]_{(m)}$ specimens exposed for periods up to 600 hours at 1200°C in slow-flowing air-steam gas mixtures, in an atmospheric pressure furnace and in a high-pressure furnace, have shown several results. The material shows no significant degradation of its retained mechanical properties (strength and fracture strain) after exposures at atmospheric pressure for up to 600 hours in air-steam (90/10) and (80/20) gas mixtures. However, for a 600 hr exposure in a 50% steam containing environment at atmospheric pressure, the material losses over 40% of its strength and 70% of its strain to failure. In an air-steam (80/20) gas mixture at 1 MPa, strength and fracture strain reductions higher than 65% and 80% respectively are observed after exposure for up to 600 hr. Steam pressure has a key role in the mechanism of degradation at 1200°C and similar damages observed in high-pressure- environments with low-steam-content can be obtained in atmospheric pressure environments with high-steam-content. Microstructural evidence of the damages includes (i) the generation of a borosilicate glass sealing the bulk porosities, (ii) the sequenced matrix oxidation, (iii) the oxidation/dissolution of the fibers which are strongly bonded together and embedded in the solid glass at RT. High steam pressure environments

enhance the matrix oxidation and the generation of a liquid borosilicate glass through the pre-damaging cracks and the bulk porosities. The boria, contained in the borosilicate (5-20% molar after 600 hour exposures), may first react with SiC matrix layers to form silica before reaching the fibers and causes embrittlement and weakening of the composites. The service conditions of an aeronautic engine including the combination of high temperatures and high-steam-pressures, possess a high potential for severe degradation of the mechanical properties in combustor components made of $\text{SiC}_{(f)}/[\text{Si,C,B}]_{(m)}$ composites. Nevertheless, the combustor components made of C410 material possess thicker seal-coat than the machined dog-bone specimens used in this study, thus increasing their life durability. Environmental Barrier Coatings may be required for long-term use of $\text{SiC}_{(f)}/[\text{Si,C,B}]_{(m)}$ materials in high temperature combustion environments.

Acknowledgements

This work has been supported by the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) and Snecma Propulsion Solide (SPS) through a grant given to L. Quémard. The authors are grateful to M. Cataldi, J. Lamon and G. Falguieres for fruitful discussions, Snecma for production of the samples, R. Bouvier for assistance with corrosion tests, P. Ophele and F. Labarriere for assistance with mechanical tests and M. Lahaye for assistance with EPMA analyses.

REFERENCES

1. Lamouroux F., Pailler R., Naslain R. and Cataldi M., French Patent n°95 14843, 1995.
2. Vandenbulcke L. and Goujard S., Multilayer Systems Based on B, B_4C , SiC and SiBC for Environmental Composite Protection, Progress in Advanced Materials and Mechanics, 1996, 1198-1203.
3. Bouillon E., Spriet P., Habarou G., Louchet C., Arnold T., Ojard G. C., Feindel D. T., Logan C. P., Rogers K. and Stetson D. P., Engine Test and Post Engine Test Characterization of Self Sealing Ceramic

Matrix Composites for Nozzle Applications in Gas Turbine Engines, ASME TURBO EXPO 2004, Power for Land, Sea and Air, Vienna, Austria, 2004, ID GT-2004-53976.

4. Martin X., Rebillat F. and Guette A., Oxidation behavior of a multilayered (Si-B-C) ceramic in a complex atmosphere $N_2/O_2/H_2O$, accepted for publication in High Temperature Corrosion and Material Chemistry, 2003.

5. Rebillat F., Martin X. and Guette A., Kinetic oxidation laws of boron carbide in dry and wet environments, Proceedings of High Temperature Ceramic Matrix Composites 5 (HTCMC5), edited by Singh M., Kerans R., Lara-Curzio E. and Naslain R., published by the Am. Ceram. Soc. (Westerville, Ohio, USA), 2004, 321-26.

6. Quémard L., Martin X., Rebillat F. and Guette A., Thermodynamic study of B_2O_3 reactivity in $H_2O_{(g)}N_{2(g)}/O_{2(g)}$ atmospheres at high pressure and high temperature, Proceedings of High Temperature Ceramic Matrix Composites 5 (HTCMC5), edited by Singh M., Kerans R., Lara-Curzio E. and Naslain R., published by the Am. Ceram. Soc. (Westerville, Ohio, USA), 2004, 327-32.

7. Farizy G., Mécanisme de fluage sous air de composites $SiC_f/SiBC_m$ à matrice auto-cicatrisante, Ph.D. Thesis, University of Caen, 2002.

8. Viricelle J. P., Oxidation behaviour of a multi-layered ceramic matrix composite $(SiC)_f/C/(SiBC)_m$, Comp. Sc. Techn. 61, 2001, 607-14.

9. Jacobson N., Farmer S., Moore A. and Sayir H., High Temperature Oxidation of Boron Nitride : I, Monolithic Boron Nitride, Journal of the American Ceramic Society, 82, 2, 1999, 393-98.

10. Opila E. J. and Hann R. E. Jr., Paralineer Oxidation of CVD SiC in Water Vapor, J. Am. Ceram. Soc., 80, 1, 1997, 197-205.

11. Opila E. J., Oxidation and volatilisation of silica formers in water vapor, J. Am. Ceram. Soc., 86, 8, 2003, 1238-48.

12. Robinson R. C. and Smialek J. L., SiC recession caused by SiO_2 scale volatility under combustion conditions : I, experimental results and empirical model, J. Am. Ceram. Soc., 82, 7, 1999, 1817-25.

13. Yuri I., Hisamatsu T., Etori Y. and Yamamoto T., Degradation of Silicon Carbide in Combustion Gas Flow at High Temperature and Speed, Proceedings of ASME TURBOEXPO 2000, Munich, Germany, 2000.

-
14. Quémard L., Rebillat F., Guette A., Tawil H. and Louchet-Pouillier C., Corrosion behavior of a SiC fiber reinforced self sealing matrix composite at intermediate temperature and in a high pressure steam environment, to be published, 2005.
 15. Bouillon E., Abbé F., Goujard S., Pestourie E., Habarou G., Mechanical and Thermal Properties of a Self Sealing Matrix Composite and Determination of the Lifetime Duration, *Ceram. Eng. And Sci. Proc.*, 21, 3, 2000, 459-67.
 16. Bouillon E., Lamouroux. F., Baroumes L., Cavalier J. C., Spriet P. and Habarou G., An improved long life duration CMC for jet aircraft engine applications, ASME TURBO EXPO 2002, Amsterdam, The Netherlands, 2002, ASME ID GT-2002-30625.
 17. Quémard L., Rebillat F., Guette A. et Tawil H., Development of an original design of high temperature - high pressure furnace, *Proceedings of High Temperature Ceramic Matrix Composites 5 (HTCMC5)*, edited by Singh M., Kerans R., Lara-Curzio E. and Naslain R., published by the Am. Ceram. Soc. (Westerville, Ohio, USA), 2004, 543-48.
 18. Corne P., Rechiniac C. and Lamon J., Approche des propriétés de l'interface fibre-matrice dans les composites à matrice céramiques : résistance à la décohésion, *Proceedings of JNC 8*, Edited by Allix O., Favre J.P. and Ladeveze P., AMAC, Paris, 1992, 213-23.
 19. Lamon J., Rebillat F. and Evans A., Assessment of a microcomposite test procedure for evaluating constituent properties of ceramic matrix composite, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 [2], 1995, 401-05.
 20. Ogbuji L. U. J. T., A pervasive mode of oxidative degradation in a SiC-SiC composite, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 [11], 1998, 2777-84.
 21. Ogbuji L. U. J. T., Oxidative pest degradation of Hi-Nicalon/BN/SiC composite as a function of temperature and time in the burner rig, *proceedings of Cocoa Beach, Florida (1999)*.
 22. Yun H. M., Tensile behavior of As-fabricated and burner rig exposed SiC/SiC composites with Hi-Nicalon Type S Fibers, *Proceedings of 26th international Cocoa Beach Conference on Advanced Ceramic Composites, Cocobeach, FL, 2002*.

FIGURES

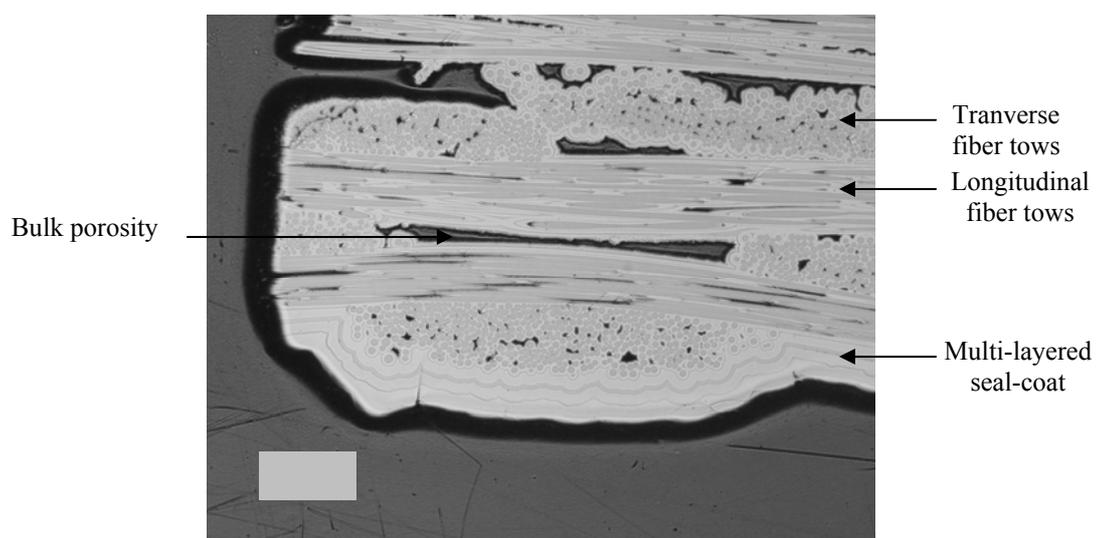


Figure 1 : Polished cross-section of the as-received C410 material.

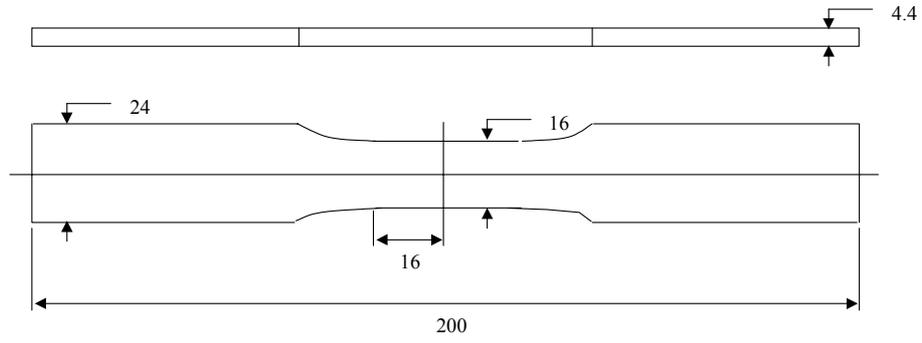
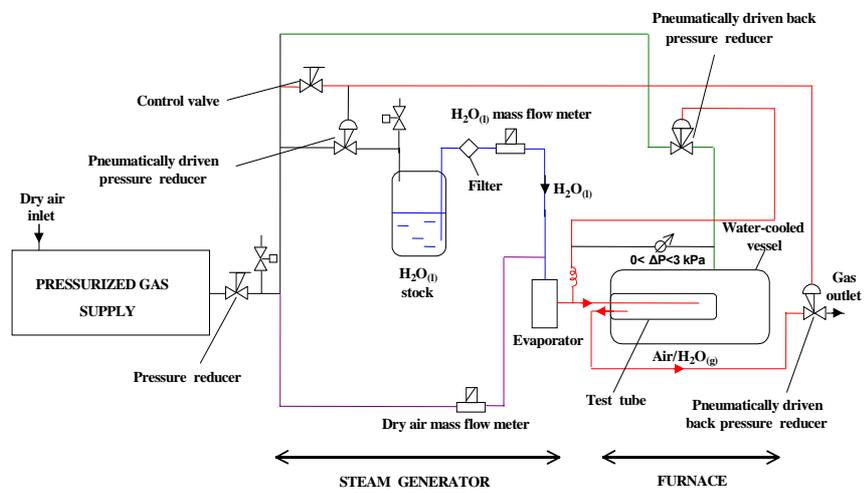


Figure 2: C410 specimen geometry used in this study. Dimensions are in millimeters.



(a)



(b)

Figure 3 : Schematic of the High Temperature - High Pressure corrosion test equipment (a), and view of the furnace (b).

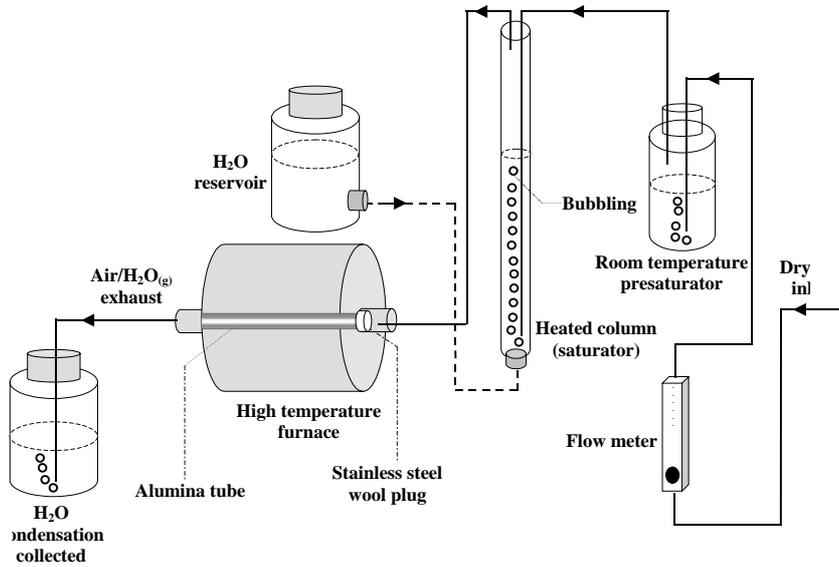


Figure 4: Schematic of the high temperature furnace and the water vapour saturator at atmospheric pressure.

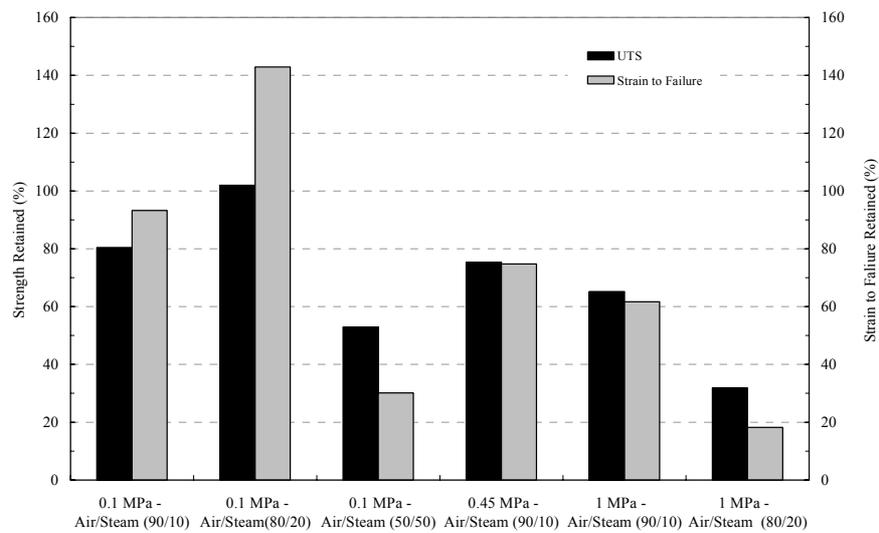
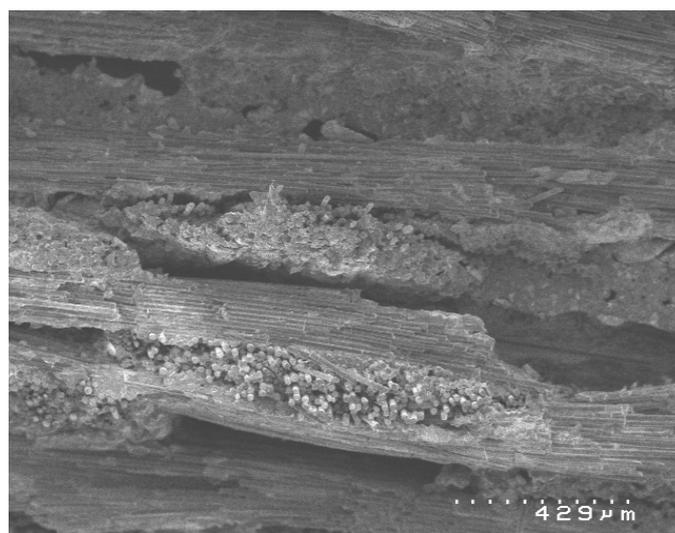
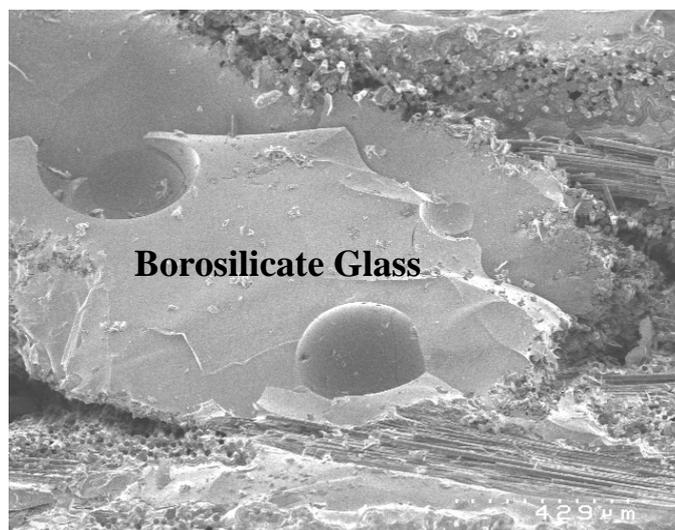


Figure 5 : The effect of corrosion environments on the ultimate strength and on the strain to failure of the C410 specimens exposed for 600 hours.

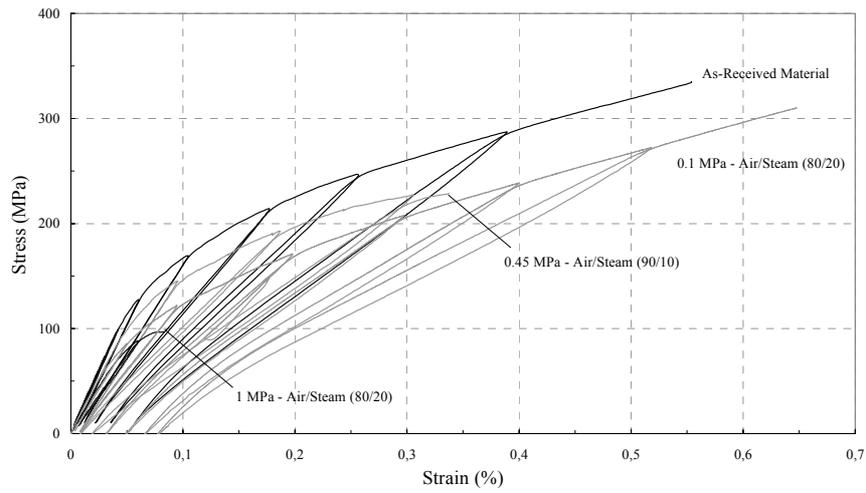


(a)

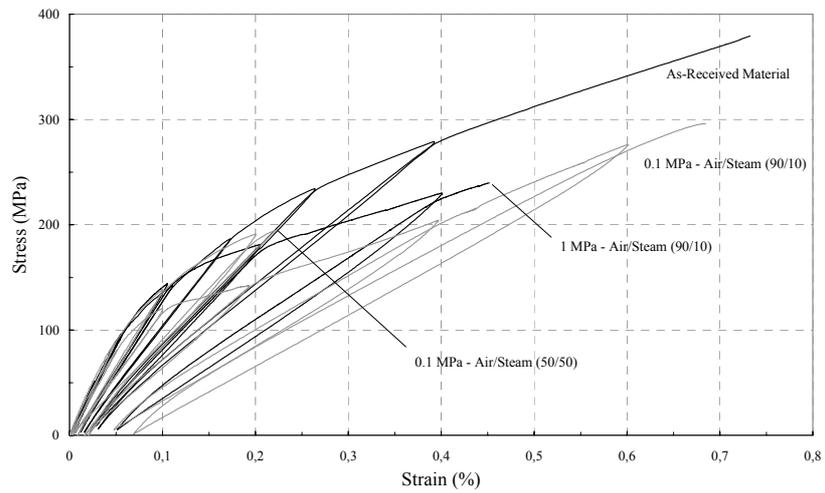


(b)

Figure 6 : SEM fracture surfaces of C410 specimens exposed in an air/steam (80/20) gas mixture for 616 hours at 1200°C and 0.1 MPa (a) and for 603 hours at 1200°C and 1 MPa (b).



(a)



(b)

Figure 7 : Stress-strain curves of the C410 specimens of batch 1 (a) and batch 2 (b) obtained at RT after exposure at 1200°C for 600 hours in various environments.

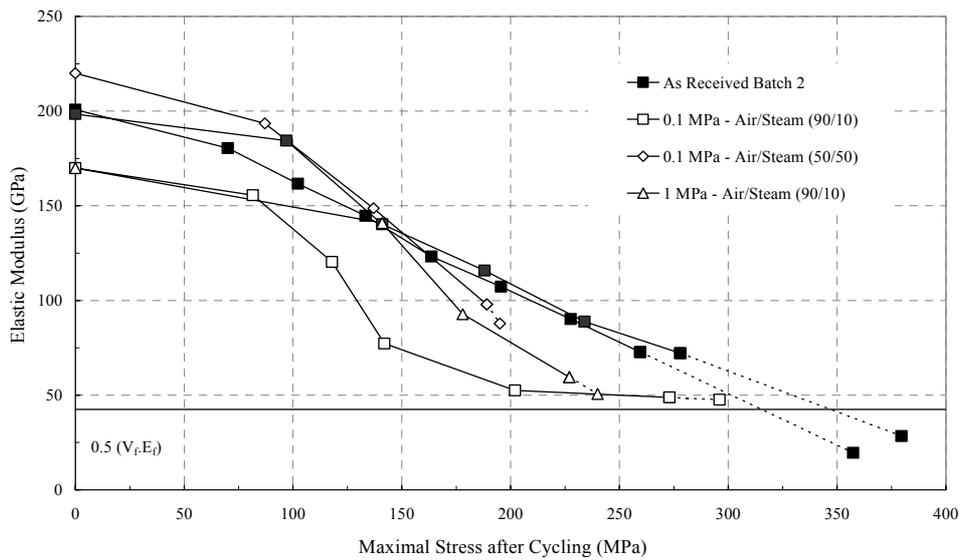
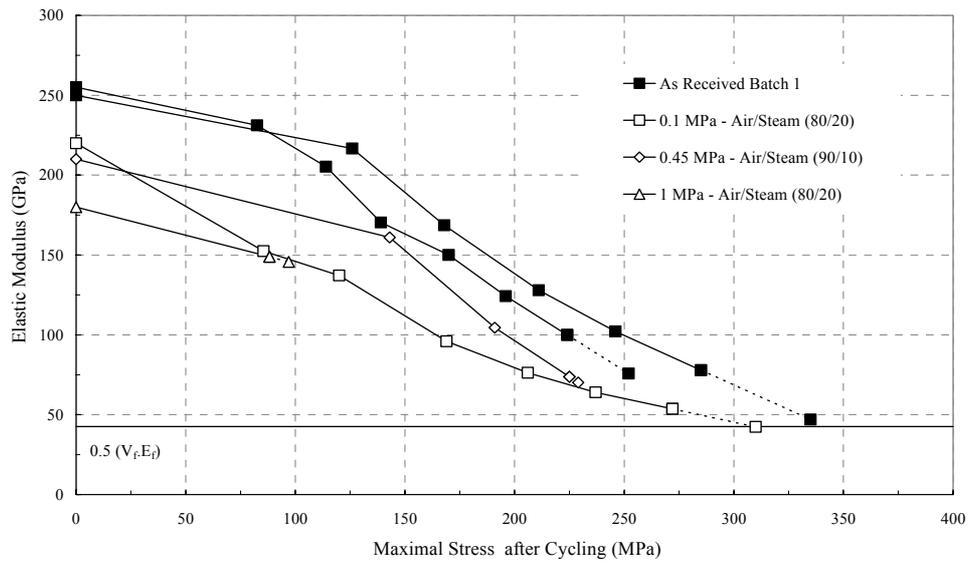
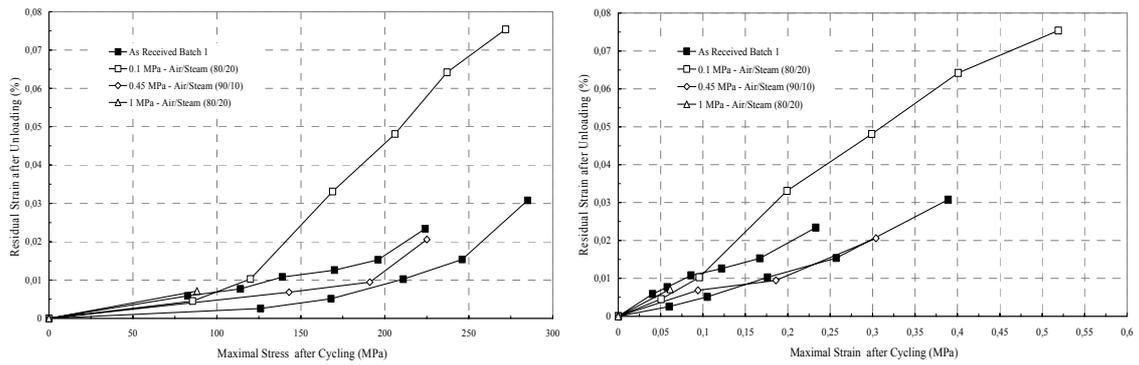
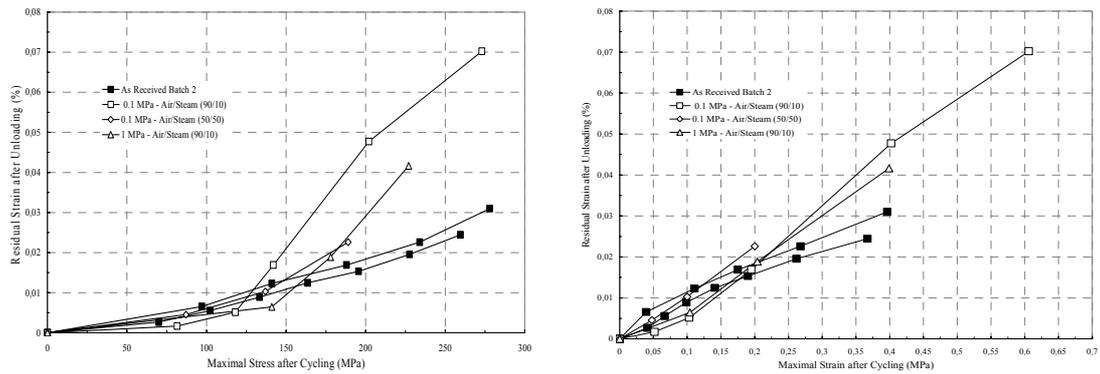


Figure 8 : Damage progression of C410 specimens from batch 1 (a) and batch 2 (b) during tensile cycling at RT after exposures at 600°C for 600 hours in various environments. (The dotted lines correspond to the modulus at failure extrapolated from (7)).



(a)



(b)

Figure 9 : Variation of the residual strains after unloading of C410 specimens from batch 1 (a) and batch 2 (b) during tensile cycling at RT after exposure for 600 hours in various environments.

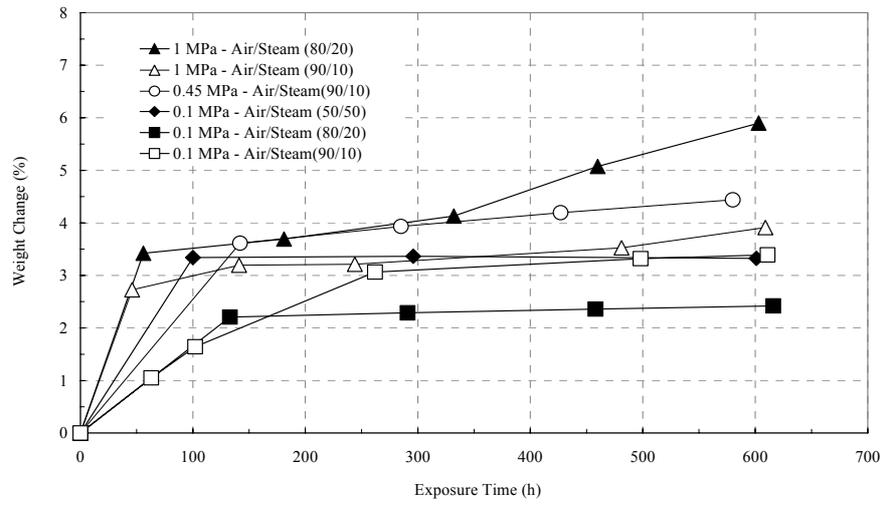


Figure 10 : Weight Change kinetics of C410 composites exposed at 1200°C for 600 hours in various environments

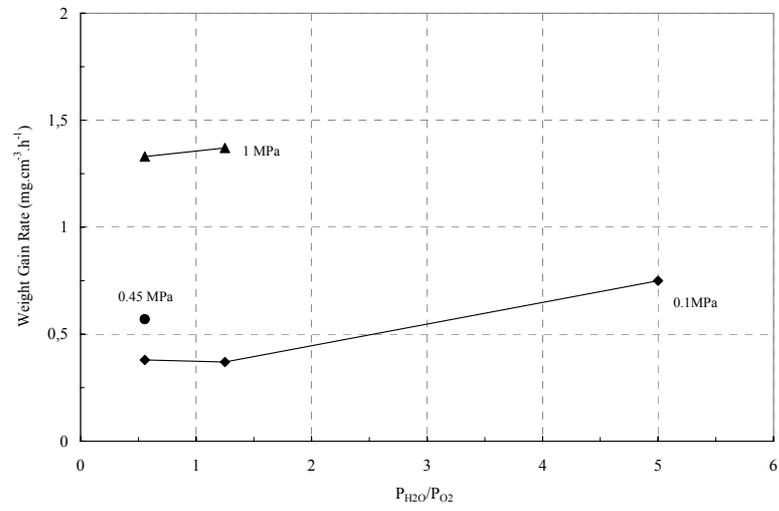


Figure 11 : Linear weight gain rates of C410 composites exposed at 1200°C for 600 hours in various air/steam gas mixtures.

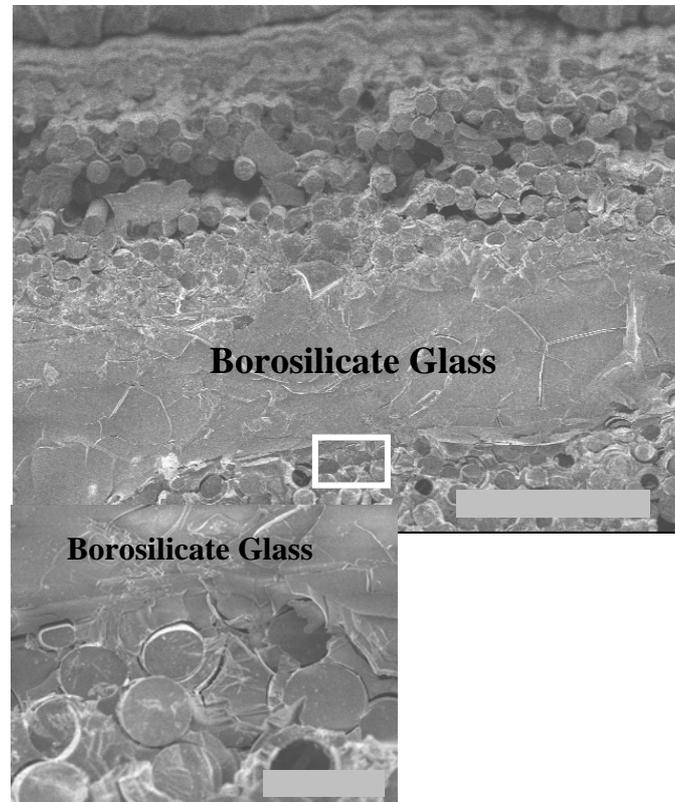
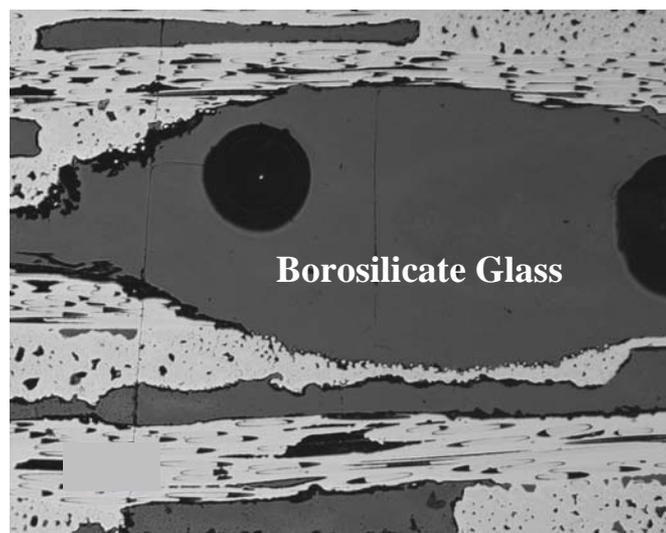


Figure 12 : SEM fracture surface of a C410 specimen exposed in an air/steam (50/50) gas mixture for 601hours at 1200°C and 0.1 MPa, then tested in tension at RT showing the attacked SiC fibers embedded in a borosilicate glass at the edge of a sealed bulk porosity.



(a)



(b)

Figure 13 : Polished cross sections of a C410 composite exposed at 1200°C and 1 MPa in an air/steam (80/20) gas mixture for 603 hours then tested in tension at RT, showing the damages at the surface (a) and in the bulk (b).

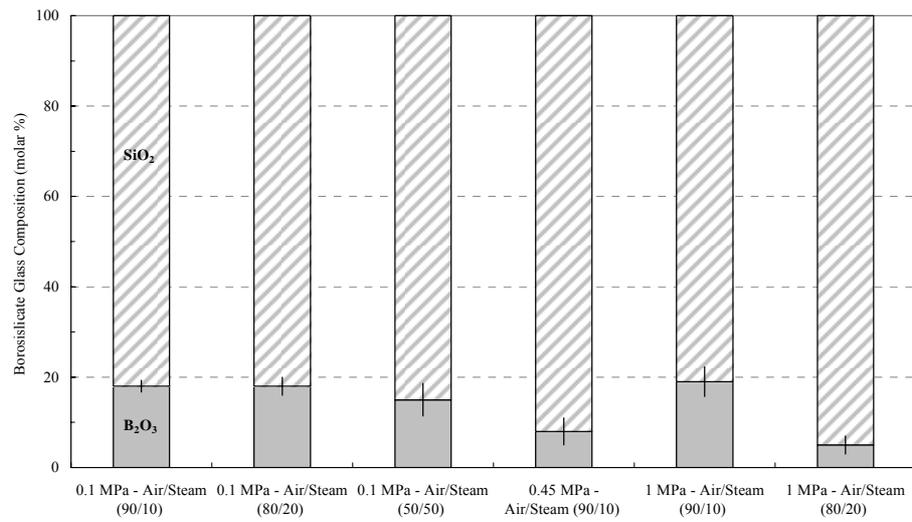


Figure 14 : Mean compositions of the borosilicate glass sealing the bulk porosities of C410 composites exposed for 600 hours in various environments at 1200°C. Results obtained using EPMA.

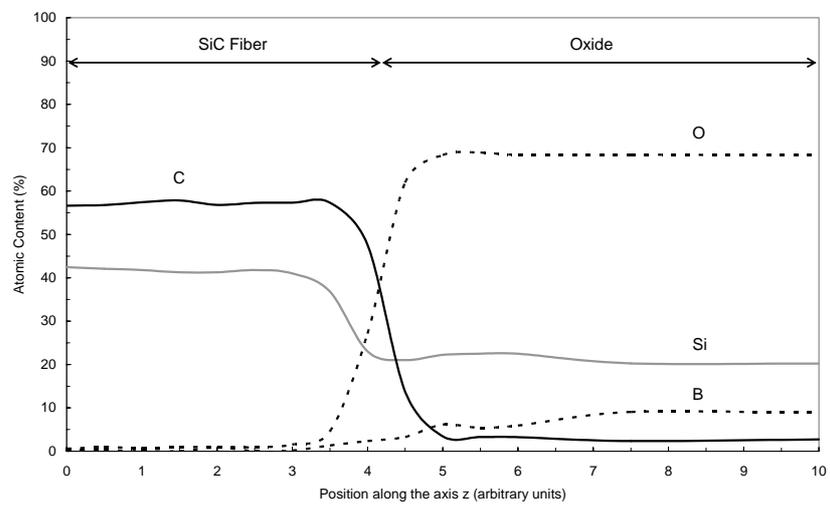
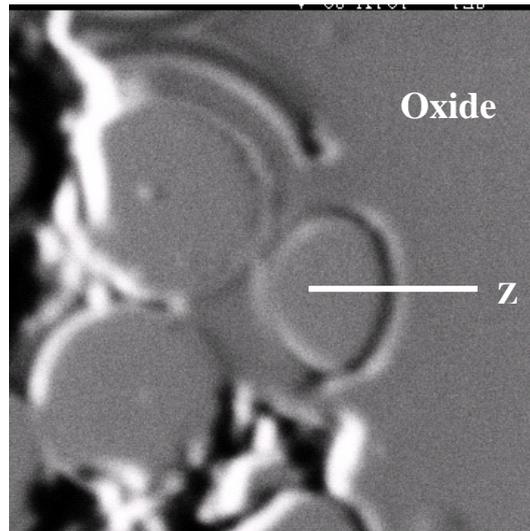


Figure 15 : EPMA line scanning profile in a filled bulk porosity of a C410 specimen exposed at 1200°C and 0.1 MPa for 601 hours in an air/steam (50/50) gas mixture.

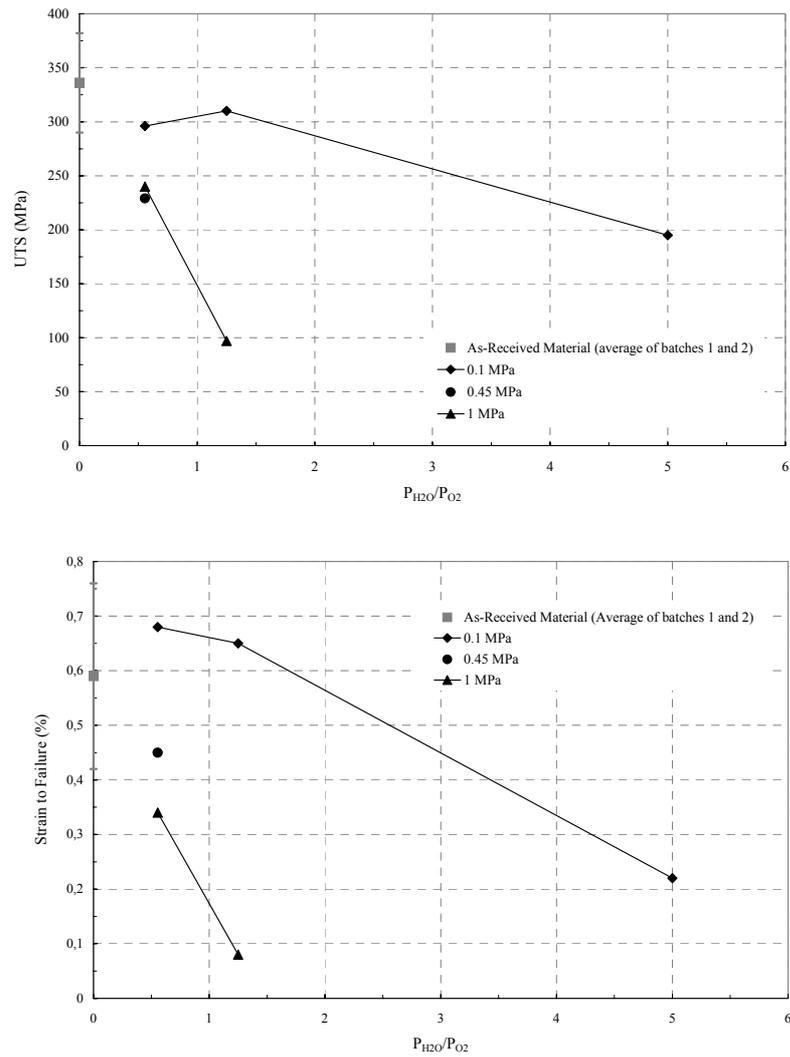


Figure 16 : Effects of the environment on UTS (a) and strain to failure (b) of C410 composites exposed at 1200°C for 600 hours in various air/steam gas mixtures.

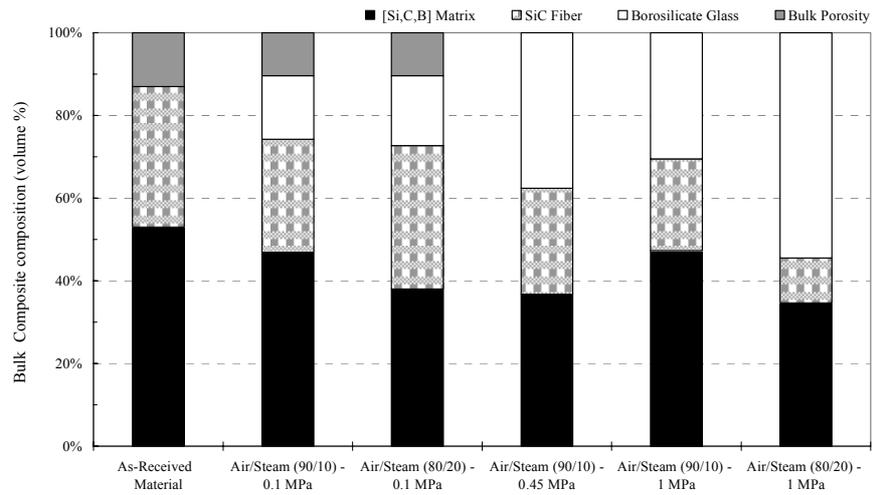


Figure 17 : Quantification of the corrosion damages in the C410 material exposed at 1200°C for 600 hours in various environments, based on a theoretical approach and the post-exposure mechanical properties.

TABLES

N°	Exposure	T (°C)	P _{tot} (MPa)	Air/Steam	P _{O₂} (kPa)	P _{H₂O} (kPa)	P _{H₂O} /P _{O₂}	v (cm.s ⁻¹)
A	Furnace	1210 ± 10	0.1	90/10	18	10	0.56	5
B	Furnace	1210 ± 10	0.1	80/20	16	20	1.25	5
C	Furnace	1200 ± 15	0.1	50/50	10	50	5	10
D	HP Furnace	1220 ± 25	0.45	90/10	81	45	0.56	8
E	HP Furnace	1225 ± 30	1	90/10	180	100	0.56	8
F	HP Furnace	1225 ± 30	1	80/20	160	200	1.25	8

Table I : Summary of the test conditions for C410 composites exposed at 1200°C in various environments.

Test Condition	Batch	Exposure Time (hr)	Weight Change (%)	Failure	UTS (MPa)	Strain to Failure (%)	E (GPa)
A	2	611	+3.4	B areas ^a	296	0.68	170
B	1	616	+2.4	B areas	310	0.65	220
C	2	601	+3.3	B ^b	195	0.22	220
D	1	606	+4.4	B	229	0.34	210
E	2	609	+3.9	B	240	0.45	170
F	1	603	+5.9	B	97	0.08	180
As rec. (average)	1	-	-	NB ^c	304 ±45	0.46 ± 0.12	252 ±4
As rec. (average)	2	-	-	NB	368 ±11	0.73 ± 0.02	186 ±21
C410 data base ^{15,16}		-	-	NB	315 ±20	0.5	220 ±25

Table II : Summary of C410 composites post-exposure tensile properties at RT.

^a presence of brittle rupture areas, ^b brittle rupture and ^c non-brittle rupture.

APPENDIX : Quantification of the corrosion damages: a theoretical approach

This approach is based on the comparison of the UTS and the elastic modulus at room temperature (RT) of the exposed composites with the as-received ones. The model assumes that the fibers oriented in the direction of the loading axis and not bonded together with rigid bridges of glass at RT, bear the load at failure. Thus, the reduction of the strength of the materials exposed during a time t can be related to the volume of the remaining non-bonded fibers, V_f^t , using the following equation:

$$V_f^t = \left(\frac{\sigma_r^t}{\sigma_r^0} \right) V_f^0 \quad (\text{A.1})$$

Where σ_r^t is the strength at failure of the material after the exposure time t , σ_r^0 and V_f^0 are respectively the strength at failure and the fiber volume of the as-received material (34%).

The elastic modulus at RT of the as-received material (E_c^0) and of the aged composite (E_c^t) can be described, in first approximation, by the following law of mixtures:

$$E_c^0 = E_f^0 \cdot V_f^0 + E_m^0 \cdot V_m^0 \quad (\text{A.2})$$

$$E_c^t = E_f^0 \cdot V_f^t + E_m^t \cdot V_m^t \quad (\text{A.3})$$

where E_f^0 is the fiber modulus at RT (Hi-Nicalon[®] fiber: 250 GPa), E_m^0 and E_m^t are the matrix modulus at RT of the as-received material and of the aged composite, V_m^0 and V_m^t are respectively the matrix volume of the as-received material and of the aged composite.

The corrosion tests at 1200°C lead to a matrix oxidation. After an exposure time t , the whole matrix can be described as a juxtaposition of the non-oxidized matrix and the oxide phase. Thus, the modulus E_m^t can be determined using the following law of mixture:

$$E_m^t = E_m^0 \cdot V_{m,non-ox}^t + E_{ox} \cdot V_{ox} \quad (A.4)$$

where $V_{m,non-ox}^t$ is the matrix volume non oxidized after the exposure time t , E_{ox} and V_{ox} are respectively the modulus and the volume of the oxide phase in the bulk aged composite. According to the composition of the oxide phase, E_{ox} is considered equal to 80 GPa.

The following relation can be written, assuming that the generated oxide phase contains a low porosity which can be neglected:

$$V_{m,non-ox}^t + V_{ox} = 1 \quad (A.5)$$

The combination of (A.4) and (A.5) allows to write the following relation:

$$V_{m,non-ox}^t = \frac{E_m^t - E_{ox}}{E_m^0 - E_{ox}} \quad (A.6)$$

The matrix volume of the aged composite is given by the following relation:

$$V_m^t = 1 - V_f^t - (1 - F_p^t) \cdot V_p^0 \quad (A.7)$$

where V_p^0 is the total volume of the porosities contained in the as-received material ($\approx 13\%$) and F_p^t is the volume fraction of the filled porosities.

The combination of the relations (A.1), (A.2), (A.3), (A.6) and (A.7) allows to write (A.8):

$$V_{m,non-ox}^t = \frac{\left[\left(E_c^t - E_f^0 \left(\frac{\sigma_r^t}{\sigma_r^0} \right) \cdot V_f^0 \right) \left(1 - \left(\frac{\sigma_r^t}{\sigma_r^0} \right) \cdot V_f^0 - (1 - F_p^t) \cdot V_p^0 \right)^{-1} \right] - E_{ox}}{\left[\frac{E_c^0 - (E_f^0 \cdot V_f^0)}{V_m^0} \right] - E_{ox}} \quad (A.8)$$

The non-oxidized matrix volume in the composite $V_{m_c, non-ox}^t$ is obtained by the following relation:

$$V_{m_c, non-ox}^t = V_m^t \cdot V_{m, non-ox}^t \quad (A.9)$$

The combination of the relations (A.1), (A.7), (A.8) and (A.9) allows to obtain the final expression of $V_{m_c, non-ox}^t$ after exposures in corrosive environments:

$$V_{m_c, non-ox}^t = \frac{\left[\left(E_c^t - E_f^0 \left(\frac{\sigma_r^t}{\sigma_r^0} \right) \cdot V_f^0 \right) \left(1 - \left(\frac{\sigma_r^t}{\sigma_r^0} \right) \cdot V_f^0 - (1 - F_p^t) \cdot V_p^0 \right)^{-1} \right] - E_{ox}}{\left[\frac{E_c^0 - (E_f^0 \cdot V_f^0)}{V_m^0} \right] - E_{ox}} \cdot \left(1 - \left(\frac{\sigma_r^t}{\sigma_r^0} \right) \cdot V_f^0 - (1 - F_p^t) \cdot V_p^0 \right) \quad (A.10)$$

The volume of the oxide in the composite after an exposure time t in a high steam pressure environment, V_{ox} , is calculated using the following relation:

$$V_{ox} = 1 - V_f^t - V_{m_c, non-ox}^t \quad (A.11)$$

The expression of V_{ox} is obtained by combination of the relations (A.1), (A.10) and (A.11):

$$V_{ox} = 1 - \left(\frac{\sigma_r^t}{\sigma_r^0} \right) \cdot V_f^0 - (1 - F_p^t) \cdot V_p^0 - \frac{\left[\left(E_c^t - E_f^0 \left(\frac{\sigma_r^t}{\sigma_r^0} \right) \cdot V_f^0 \right) \left(1 - \left(\frac{\sigma_r^t}{\sigma_r^0} \right) \cdot V_f^0 - (1 - F_p^t) \cdot V_p^0 \right)^{-1} \right] - E_{ox}}{\left[\frac{E_c^0 - (E_f^0 \cdot V_f^0)}{V_m^0} \right] - E_{ox}} \cdot \left(1 - \left(\frac{\sigma_r^t}{\sigma_r^0} \right) \cdot V_f^0 - (1 - F_p^t) \cdot V_p^0 \right) \quad (A.12)$$

In high steam pressure environments, the morphological observations showed that all of the bulk porosities are filled with an oxide phase. Thus F_p^t is equal to 1. At the opposite, in low steam pressure environments, the volume fraction of the bulk porosities of the as-received material which are filled with the glass is estimated at 20% approximately. Thus, F_p^t is equal to 0.2.