



**HAL**  
open science

## Relation entre oxydation et évolution de l'adhérence d'une barrière environnementale

Manon Fernandez, Guillaume Couégnat, Francis Rebillat

► **To cite this version:**

Manon Fernandez, Guillaume Couégnat, Francis Rebillat. Relation entre oxydation et évolution de l'adhérence d'une barrière environnementale. 21ème Journées Nationales sur les Composites, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (ENSAM) - Bordeaux, Jul 2019, Bordeaux, Talence, France. hal-02420793

**HAL Id: hal-02420793**

**<https://hal.science/hal-02420793>**

Submitted on 20 Dec 2019

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

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

## **Relation entre oxydation et évolution de l'adhérence d'une barrière environnementale**

### ***Link between oxidation and adhesion of an environmental barrier coating***

**Fernandez Manon<sup>1,2</sup>, Couégnat Guillaume<sup>1</sup> et Rebillat Francis<sup>1</sup>**

1 : Laboratoire des Composites ThermoStructuraux (LCTS) UMR-5801  
3 allée de la Boétie 33600 PESSAC  
e-mail : fernandez@lcts.u-bordeaux.fr, rebillat@lcts.u-bordeaux.fr et couegnat@lcts.u-bordeaux.fr

2 : *Safran Ceramics*  
105 avenue Marcel Dassault 33700 Merignac  
e-mail : fernandez@lcts.u-bordeaux.fr

### **Résumé**

Les barrières environnementales (EBC) appliquées à la surface des composites SiC/SiC (CMC) ont pour objectif de réduire la sensibilité de ces derniers aux environnements oxydants. Cependant, dans les conditions sévères imposées par les applications aéronautiques visées, les espèces oxydantes diffusent à travers la barrière, causant des dégradations. Les dégradations sont principalement observées à l'interface EBC/CMC, avec notamment le développement d'une couche de silice (TGO – thermally grown oxide). La croissance de la silice s'accompagne de décohésions à l'interface EBC/TGO, et d'une modification de la rugosité interfaciale. Un test d'adhérence, l'essai de flexion 4 points sur éprouvette entaillée, a été mis en œuvre sur des composites revêtus d'EBC vieillis sous atmosphère oxydante, afin de déterminer une éventuelle dégradation de l'adhérence avec le développement de la TGO. L'EBC reste adhérente lorsque l'épaisseur d'oxyde à l'interface est faible, donc pour un temps de vieillissement court. En revanche, une faiblesse apparaît à l'interface EBC/TGO lorsque l'épaisseur de silice augmente. L'épaisseur critique de silice amenant une décohésion préférentielle à l'interface EBC/TGO dépend de la température de vieillissement. Ce résultat suggère que la dégradation de l'adhérence de l'EBC est non seulement liée à la présence de la TGO, mais aussi à des niveaux de contraintes résiduelles dépendant de la température de vieillissement.

### **Abstract**

An environmental barrier coating (EBC) has been applied on SiC/SiC (CMC) composites to reduce their sensitivity to water vapor at high temperature. However, under these severe environments, oxidative species still diffuse through the barrier, causing degradations. The main degradations are observed at the EBC/CMC interface with the development of a silica scale (TGO - thermally grown oxide). Silica growth is accompanied with debonding at the EBC/TGO interface and a change in interfacial roughness. An adhesion test, the four-point bending test has been applied on aged samples, for different temperatures and aging times, to determine if an adhesion degradation was observed after the development of the TGO. While the barrier is adherent when the silica thickness (i.e. the aging time) is short, a weakness appears at the EBC/TGO interface when the oxide thickness increases. The critical oxide thickness leading to a delamination at the EBC/TGO interface is dependent on the aging temperature. This result suggests that adhesion degradation is not only related to the presence of TGO but also to residual stress levels depending on the aging temperature.

**Mots Clés :** barrière environnementale, oxydation, adhérence, contraintes

**Keywords :** environmental barrier coating, oxidation, adhesion, stresses

## 1. Introduction

Dans le domaine aéronautique, les problématiques actuelles des motoristes sont la diminution des nuisances sonores, de la consommation et des émissions de  $\text{NO}_x$  et de  $\text{CO}_2$ . Dans ce contexte, le poids des structures et l'augmentation de la température de fonctionnement des moteurs sont des paramètres clefs. Parmi les matériaux candidats à de telles applications, les matériaux à matrice céramique (CMC) base SiC ont été sélectionnés en raison de leurs excellentes propriétés à haute température, leur faible densité et leur bonne stabilité thermomécanique. En service, le composite est soumis à des conditions thermomécaniques et physico-chimiques très sévères pouvant mener à la dégradation du matériau et à une limitation de sa durée de vie [1].

Afin d'augmenter la durée de vie de ces composites, des revêtements protecteurs à base de silicate de terre rare sont utilisés. Ils ont pour but de limiter la dégradation par oxydation/corrosion de la surface des pièces (EBC pour barrière environnementale) ainsi que l'échauffement de la surface des pièces (TBC pour barrière thermique). La compréhension des mécanismes de ruine des EBC est cruciale pour le développement de la technologie CMC.

Une propriété primordiale afin que la barrière environnementale assure son rôle protecteur est une bonne adhérence au substrat. Une perte d'adhérence sur une grande distance peut conduire à un écaillage de l'EBC ; le composite est alors à nu. Ce scénario de ruine, causé par l'affaiblissement dans le temps de l'interface entre le revêtement et le substrat CMC, semble principalement lié à un phénomène de croissance d'un oxyde fissuré amenant à la création de discontinuités à l'interface EBC/CMC.

L'objectif de ces travaux est de comprendre les mécanismes de ruine des systèmes EBC/CMC et de pouvoir prévoir leur comportement dans des conditions représentatives de celles de l'application. Pour répondre à cette problématique, les matériaux ont été soumis à des conditions environnementales proches de celles rencontrées dans l'application visée (hautes températures, à  $1000^\circ\text{C}$  et  $1300^\circ\text{C}$  et pressions de vapeur d'eau élevées). L'endommagement engendré a été suivi et quantifié. Les principales dégradations sont observées à l'interface EBC/CMC ; un essai d'adhérence sera alors mis en place afin de qualifier une éventuelle dégradation de l'adhérence avec le vieillissement du matériau. Enfin, afin de mieux comprendre le rôle de chaque paramètre sur l'affaiblissement de la liaison EBC/CMC, une modélisation des contraintes développées dans le système sera proposée.

## 2. Vieillissement du système EBC/CMC sous atmosphère oxydante

Afin d'évaluer leur résistance sous environnement oxydant, des systèmes EBC/Si/CMC ont été oxydés. Les conditions expérimentales de ces essais d'oxydation sont les suivantes :  $1000^\circ\text{C}$  et  $1300^\circ\text{C}$ , sous 50 kPa de  $\text{H}_2\text{O}/50$  kPa d'air, à une vitesse de gaz de 5 cm/s en zone froide (soit environ 30 cm/s en zone chaude). Les cycles réalisés consistent en une rampe de  $150^\circ\text{C}/\text{h}$  de la température ambiante à  $1000^\circ\text{C}$  ou  $1300^\circ\text{C}$ , un palier en température de plusieurs dizaines voire centaines d'heures et une rampe de descente en température de  $150^\circ\text{C}/\text{h}$  également. Les échantillons sont caractérisés après des vieillissements de plusieurs durées de palier en température, allant jusqu'à 500 h. Ainsi, les échantillons ayant subi les plus longs temps d'exposition ont vu plusieurs cycles de redescente en température (jusqu'à 5).

Après exposition à l'environnement oxydant, les principales dégradations sont observées au niveau de l'interface EBC/CMC. En effet, à haute température et sous atmosphère oxydante, les espèces oxydantes diffusent au sein de l'EBC, jusqu'à la couche d'accroche en silicium et réagissent avec cette dernière, donnant lieu à la croissance d'un oxyde à l'interface EBC/couche d'accroche. Des observations au microscope électronique à balayage permettent de mesurer l'épaisseur d'oxyde formé en fonction du temps de vieillissement. La Fig. 1 présente les cinétiques d'oxydation de la sous-

couche en silicium aux deux températures de 1000°C et 1300°C. La cinétique d'oxydation est plus rapide lorsque la température est plus élevée ; après 500 h, un gain d'environ 4  $\mu\text{m}$  d'oxyde est observé à 1000°C contre près de 7,5  $\mu\text{m}$  à 1300°C. Une micrographie typique de l'oxyde est présentée Fig. 2.

Des analyses Raman ont permis de déterminer que l'oxyde formé correspond à de la silice cristallisée sous forme de cristobalite  $\alpha$  (pics caractéristiques de la cristobalite  $\alpha$  à 230 et 420  $\text{cm}^{-1}$ ).

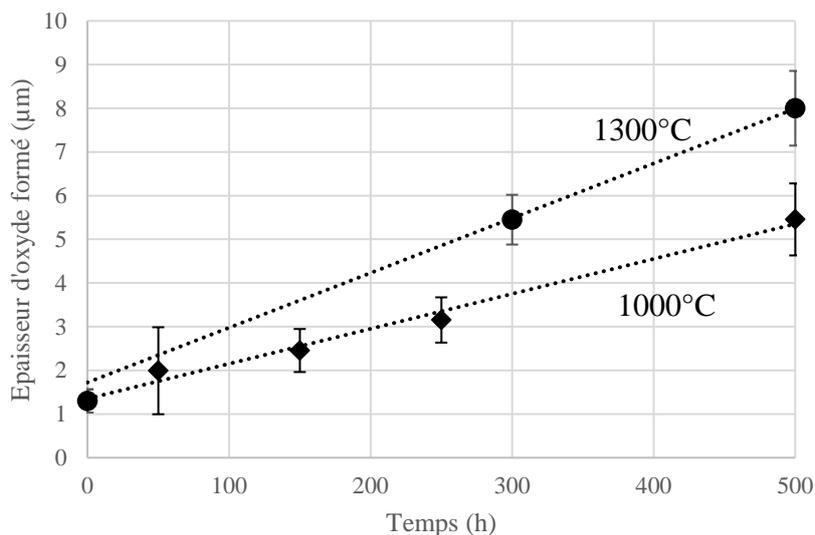


Fig. 1. Cinétiques d'oxydation de la couche d'accroche en silicium dans le système EBC/Si/CMC à 1000°C et 1300°C.

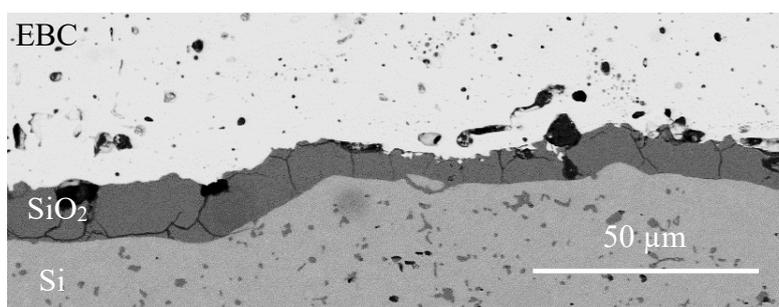


Fig. 2. Silice formée après 500 h de vieillissement à 1300°C sous 50 kPa de  $\text{H}_2\text{O}$ /50 kPa d'air.

Sur la Fig. 2, la silice est fissurée verticalement. La densité de fissures a été suivie en fonction du temps de vieillissement ; elle diminue lorsque l'épaisseur de silice augmente. La fissuration observée à température ambiante provient de la transformation allotropique subie par la silice au refroidissement, aux alentours de 220°C. Cette transformation allotropique est accompagnée d'une contraction volumique de l'ordre de 4 à 5 %, générant des contraintes de plusieurs GPa, suffisante pour entraîner la fissuration de la silice.

Outre ces phénomènes de croissance de silice, il peut également être observé une rugosité aux différentes interfaces avec la silice. La rugosité à l'interface EBC/SiO<sub>2</sub> a été suivie sur des images obtenus par microscopie électronique (MEB) en assimilant l'interface à une sinusoïde ; l'amplitude  $A$  et la période  $\lambda$  ont été mesurées : il a pu être observé une augmentation de l'amplitude  $A$  avec le vieillissement et une augmentation de la période  $\lambda$ , indiquant un certain lissage de la rugosité à l'interface EBC/SiO<sub>2</sub> avec la croissance de silice (initialement  $A = 3 \mu\text{m}$  et  $\lambda = 19 \mu\text{m}$  puis après 500 h de vieillissement  $A = 8 \mu\text{m}$  et  $\lambda = 58 \mu\text{m}$ ). Cependant comme observé après 500 h de vieillissement (Fig. 2), la rugosité à l'interface EBC/SiO<sub>2</sub> reste importante ; cette dernière va sûrement engendrer des niveaux de contraintes élevées.

En plus de cette rugosité, il peut également être observé la présence de trous et décohésions à l'interface EBC/SiO<sub>2</sub> (Fig. 2). Ces décohésions apparaissent probablement en raison de la transformation allotropique de la silice au refroidissement.

### 3. Résistance interfaciale des systèmes EBC/CMC après vieillissement à 1300°C

L'ensemble des défauts observés à l'interface EBC/CMC va très probablement avoir un impact sur l'adhérence entre l'EBC et le substrat CMC. Afin d'évaluer une éventuelle dégradation de l'accroche entre le CMC et l'EBC après vieillissement, un essai d'adhérence a été mis en place. L'essai sélectionné est un essai de flexion 4 points sur éprouvette entaillée [2-3]. Cet essai permet, par le biais d'une sollicitation de flexion, de propager de façon contrôlée une fissure le long de l'interface la plus faible du système. Il est ainsi possible de déterminer quelle est l'interface la plus faible mécaniquement et de calculer le taux de restitution d'énergie lors de la propagation de cette fissure interfaciale.

Pour la mise en place de l'essai, les éprouvettes (composite SiC/SiC revêtu d'une couche d'accroche en silicium et d'une EBC) sont préalablement vieilles sous atmosphère oxydante puis une contreplaque est apposée en surface de ces dernières. Cette contreplaque permet d'augmenter la rigidité de la couche à délaminer (EBC) et d'augmenter l'énergie élastique stockée dans la couche supérieure de l'éprouvette pendant l'application de la charge ; la fissuration peut ainsi être obtenue pour une charge moindre.

Durant les essais, des suivis par microscopie optique et en émission acoustique sont réalisés afin de localiser la zone et le moment de propagation de la fissure. Cependant, une observation post-mortem est systématiquement nécessaire afin de quantifier au mieux la zone dans laquelle la décohésion a eu lieu. En effet, cette décohésion est bien souvent mixte, c'est-à-dire se propageant à différentes interfaces (CMC/Si, EBC/SiO<sub>2</sub>) ou bien dans les couches elles-mêmes (dans le CMC, dans le Si ou dans l'EBC). Ainsi, une observation par microscopie optique de la totalité de l'éprouvette post mortem permettant, par reconstitution d'images d'obtenir une vue de l'ensemble de l'éprouvette est effectuée.

#### 3.1 Localisation de la décohésion

La localisation de la décohésion, déterminée après essais de flexion 4 points sur éprouvette entaillée pour les systèmes EBC/Si/CMC, est présentée Fig. 3 pour les échantillons vieillis à 1000°C et Fig. 4 pour les échantillons vieillis à 1300°C, en fonction de l'épaisseur de silice.

Lorsque le matériau est sollicité après élaboration (EBC amorphe), aucune silice n'est présente à l'interface EBC/Si et la décohésion se localise quasi-exclusivement à l'interface CMC/Si (à hauteur de 77 %). Cependant, la décohésion est mixte puisque les 23 % restant correspondent à une fissuration dans le CMC et dans la couche de silicium. Après un traitement thermique de cristallisation, l'épaisseur de silice à l'interface EBC/Si est de l'ordre de  $1,3 \mu\text{m}$  et la décohésion se localise toujours quasi-exclusivement à l'interface CMC/Si puis dans l'EBC.

Avec des temps de vieillissement croissants, et donc des épaisseurs de silice plus importantes, la décohé- sion se propage préférentiellement à l’interface EBC/SiO<sub>2</sub>. Ce phénomène est visible quelle que soit la température de vieillissement. Ainsi, après vieillissement à 1000°C, lorsque l’épaisseur de silice atteint 2,4 µm (après 150 h de vieillissement), la décohé- sion se localise quasi-exclusivement à l’interface EBC/silice. Après vieillissement à 1300°C, la décohé- sion se localise exclusivement à l’interface EBC/silice pour des épaisseurs de silice plus élevées, soit à partir de 8 µm.

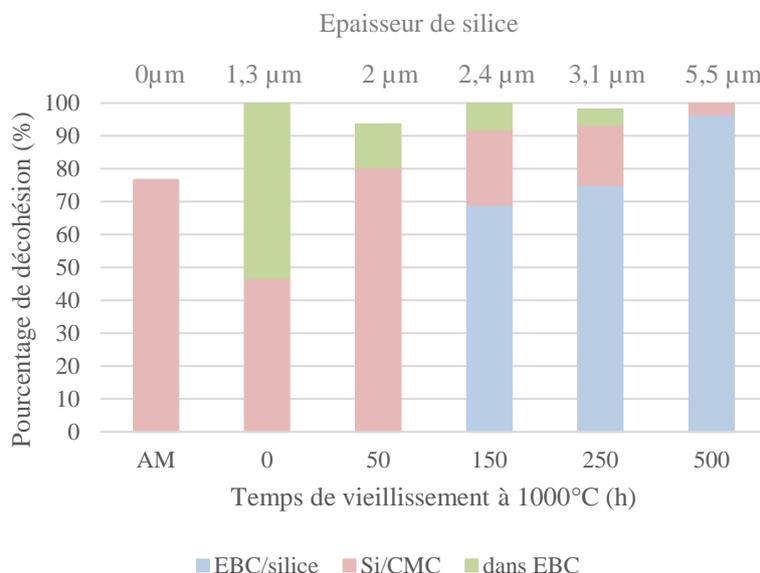


Fig. 3. Localisation de la décohé- sion dans les systèmes EBC/Si/CMC vieillis à 1000°C sous 50 kPa de H<sub>2</sub>O/50 kPa d’air après sollicitation en flexion 4 points.

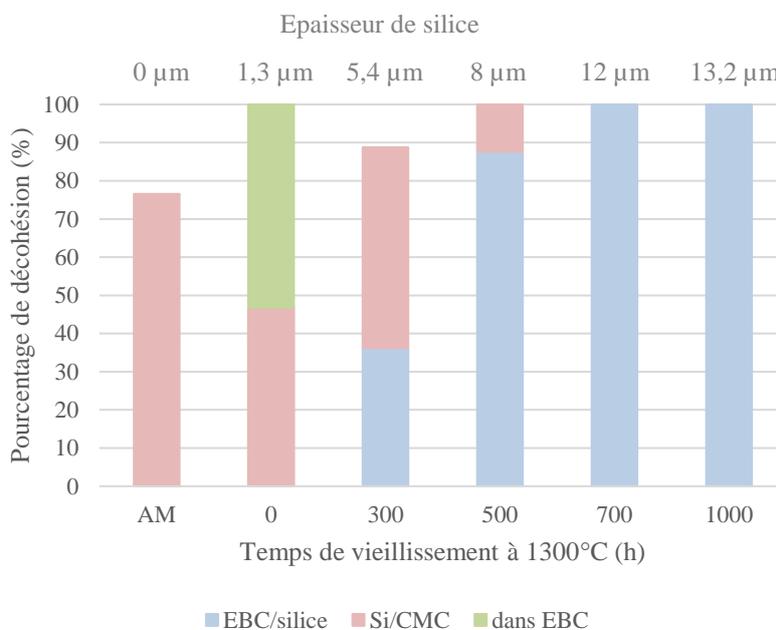


Fig. 4. Localisation de la décohé- sion dans les systèmes EBC/Si/CMC vieillis à 1300°C sous 50 kPa de H<sub>2</sub>O/50 kPa d’air après sollicitation en flexion 4 points.

Il peut ainsi être observé la fragilisation de l'interface EBC/silice avec l'augmentation de l'épaisseur de silice. Pour les faibles épaisseurs de silice, l'interface CMC/Si est la plus faible mécaniquement. En revanche, quand l'épaisseur de silice augmente, l'interface EBC/silice devient le point faible mécanique du système. De plus, l'épaisseur critique de silice diminue pour une température de vieillissement inférieure.

### 3.2 Mesure de l'adhérence des systèmes EBC/Si/CMC

Un calcul analytique a été proposé donnant la valeur du taux de restitution d'énergie  $G$  lorsque la fissure se propage entre les appuis intérieurs du montage de flexion au cours de l'essai d'adhérence (Eq. 1) [2]. Ce calcul considère une éprouvette simplement constituée de deux matériaux isotropes élastiques différents (dans notre cas le composite et le raidisseur) et le modèle suppose une décohésion rectiligne entre ces deux matériaux. Il est par ailleurs supposé que l'énergie élastique stockée dans la couche délaminée est négligeable. Il est donc déterminé un  $G_c$  apparent de l'interface considérée.

$$G_c = \frac{3F_p^2 l^2 (1-\nu_2^2)}{2E_2 h^3 b^2} \left[ \frac{1}{\left(\frac{h_2}{h}\right)^3} - \frac{\eta}{\left(\frac{h_1}{h}\right)^3 + \eta \left(\frac{h_2}{h}\right)^3 + \frac{3\eta h_1 h_2}{h^2 \left(\frac{h_1}{h} + \frac{\eta h_2}{h}\right)}} \right] \quad (\text{Eq. 1}) \quad \text{avec } \eta = \frac{E_2 (1-\nu_1^2)}{E_1 (1-\nu_2^2)} \quad (\text{Eq. 2})$$

avec  $h_1$  l'épaisseur du raidisseur,  $h_2$  l'épaisseur du composite,  $h$  la hauteur totale de l'échantillon,  $l$  la distance entre appui intérieur et extérieur,  $b$  la largeur de l'éprouvette,  $E_1$  et  $E_2$  les modules de Young du raidisseur et du composite et  $\nu_1$  et  $\nu_2$  les coefficients de Poisson du raidisseur et du composite. Les paramètres de cette équation sont des constantes, exceptée la valeur de  $F_p$ , qui est déterminée à partir de la courbe force-déplacement enregistrée durant l'essai : elle correspond au plateau de force durant lequel la fissure se propage à l'interface.

Les valeurs de taux de restitution d'énergie en fonction de l'épaisseur de silice pour les deux températures de vieillissement effectuées sont présentées Fig. 5.

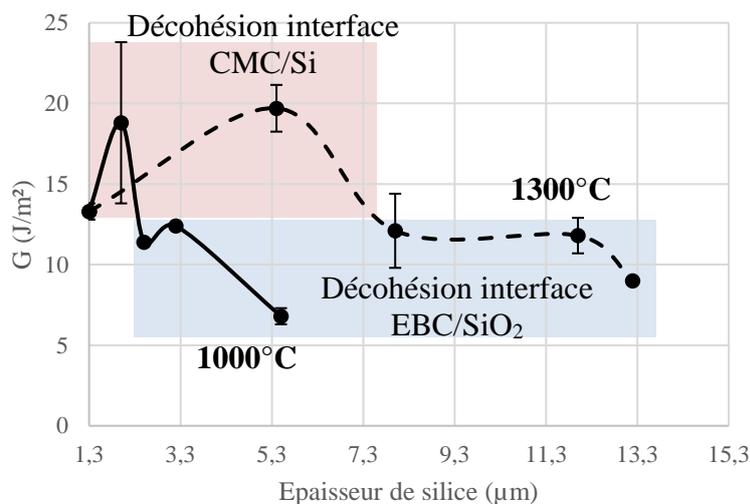


Fig. 5. Valeurs des taux de restitution d'énergie déterminées expérimentalement dans les systèmes EBC/Si/CMC vieillis à 1000°C et 1300°C.

A l'état brut d'élaboration (EBC amorphe avec  $e_{\text{SiO}_2} = 0 \mu\text{m}$ ), après traitement de cristallisation ( $e_{\text{SiO}_2} = 1,3 \mu\text{m}$ ) et pour les faibles épaisseurs de silice ( $e_{\text{SiO}_2} < 2,4 \mu\text{m}$  à  $1000^\circ\text{C}$  et  $e_{\text{SiO}_2} < 8 \mu\text{m}$  à  $1300^\circ\text{C}$ ), le taux de restitution d'énergie calculé correspond à l'interface CMC/Si, interface la plus faible. Les valeurs obtenues sont comprises entre 12 et  $20 \text{ J/m}^2$ . La ténacité de l'interface EBC/silice est donc supérieure à cette valeur pour ces faibles épaisseurs de silice. En revanche, au-delà de ces épaisseurs de silice, la décohésion se déplace à l'interface EBC/silice et la valeur du taux de restitution d'énergie de cette interface peut alors être déterminée. La ténacité de l'interface EBC/silice semble globalement être comprise entre 6 et  $12 \text{ N/m}$ . Cette valeur de ténacité de l'interface EBC/SiO<sub>2</sub>, semble constante lorsque l'épaisseur de silice augmente, quelle que soit la température de vieillissement.

Au bilan, il est observé une décohésion à l'interface EBC/silice pour des épaisseurs de silice plus faibles après vieillissement à  $1000^\circ\text{C}$  qu'à  $1300^\circ\text{C}$  ; ceci implique un état de contrainte différent à l'interface EBC/SiO<sub>2</sub> après vieillissement à ces deux températures.

#### 4. Modélisation du comportement thermomécanique du système EBC/CMC

Afin de mieux comprendre l'importance des différents mécanismes déterminés expérimentalement sur la dégradation du système (croissance de silice, rugosité, etc.) et notamment le rôle de la température de vieillissement sur l'affaiblissement de la liaison à l'interface EBC/CMC, une modélisation des contraintes mécaniques résiduelles dans l'ensemble EBC/TGO/Si a été mise en place. L'objectif est de simuler et d'analyser les contraintes développées dans l'ensemble des constituants du système et leur éventuelle relaxation. Cette modélisation considère la croissance de silice et les contraintes associées, le rôle de la rugosité et de la température et intégrera les propriétés des constituants en fonction de la température (module de Young, coefficient d'expansion thermique, comportement viscoplastique).

##### 4.1 Fluage des constituants

Pour cette modélisation thermomécanique, il est nécessaire de connaître les propriétés des éléments constituant le système et leur évolution en fonction du temps et de la température. Ainsi, le comportement viscoplastique des constituants du système (disilicate d'yttrium, silicium et silice) a été déterminé en fonction de la température à l'aide d'un TMA en configuration flexion 3 points (Setaram Setsys TMA2400).

La déformation de fluage du disilicate d'yttrium a été déterminée en fonction du temps pour une contrainte fixée de  $40 \text{ MPa}$  et pour des températures comprises entre  $1000^\circ\text{C}$  à  $1300^\circ\text{C}$ . La déformation élastique engendrée lors de la charge est systématiquement recouverte lors de la décharge. En revanche, à la fin de l'essai, la déformation n'est pas nulle ; une déformation résiduelle est présente. La déformation de fluage est faible et inférieure à  $0,1 \%$  à  $1000^\circ\text{C}$  après  $10 \text{ h}$  d'essai. En revanche, la déformation de fluage du disilicate d'yttrium augmente quand la température augmente, pour atteindre  $1,6 \%$  à  $1300^\circ\text{C}$ , après  $10 \text{ h}$ .

Le comportement en fluage du silicium a également été suivi ; cependant, en raison de la température de fusion du Si plus faible ( $T_f = 1414^\circ\text{C}$ ), le comportement en fluage du Si n'a pu uniquement être suivi jusqu'à  $1100^\circ\text{C}$ . Ainsi, sous  $40 \text{ MPa}$ , une déformation faible du Si est observée à  $1000^\circ\text{C}$  ; en revanche à  $1100^\circ\text{C}$ , un fluage important du Si est observé (environ  $2 \%$  de déformation après  $10 \text{ h}$  d'essai).

En ce qui concerne la silice, les courbes obtenues à  $1000^\circ\text{C}$  et  $1100^\circ\text{C}$  sont présentées Fig. 6. A  $1000^\circ\text{C}$ , il peut être observé un comportement en fluage proche de celui observé pour le disilicate d'yttrium ou le silicium, à savoir un comportement en fluage pouvant être décrit par une loi de type Norton-Bailey. La déformation est faible, signe d'un fluage peu actif. En revanche à  $1100^\circ\text{C}$ , un comportement tout autre est observé ; le fluage semble linéaire et les déformations obtenues sont bien

plus élevées qu'à 1000°C. En dessous de 1000°C, la silice se comporte comme un solide visqueux. En revanche à 1100°C, la silice se comporte comme un fluide ayant une certaine aptitude à s'écouler, se manifestant par une déformation linéaire observée sous chargement. Ces résultats sont cohérents avec le phénomène « d'écoulement visqueux » de la silice, déjà mentionné par de nombreux auteurs [4-5], se produisant aux alentours de 950°C-975°C.

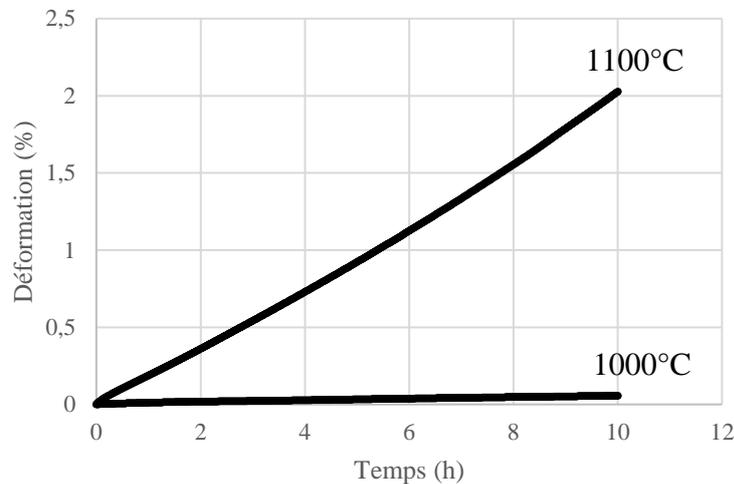


Fig. 6. Courbe de fluage (10 h) de la silice à 25 MPa à 1000°C et 1100°C.

Au bilan, ces travaux montrent une possibilité de déformation viscoplastique importante de l'ensemble des constituants à haute température. Le disilicate d'yttrium flue de façon significative à 1300°C, en revanche, la déformation de fluage enregistrée à 1000°C est faible. De même, le silicium flue de façon importante à 1100°C, tandis que sa déformation viscoplastique est moindre à 1000°C. Enfin, à 1000°C et en dessous, la silice tend à se comporter comme un solide ayant une certaine capacité à fluer, cependant la déformation de fluage enregistrée à cette température reste faible. En revanche, au-delà de 1000°C et notamment à 1100°C, la silice semble se comporter comme un fluide qui s'écoule, une déformation linéaire étant enregistrée sous charge à cette température. Ce comportement de la silice, largement abordé dans la littérature [4-5], impliquera un comportement très différent, en termes de relaxation des contraintes générées durant la croissance de la silice à 1000°C et à plus haute température (1300°C). Le comportement viscoplastique des constituants apparaît donc être un élément important à prendre en compte dans la modélisation des contraintes mécaniques développées dans l'ensemble des constituants du système EBC/CMC.

#### 4.2 Modélisation des contraintes résiduelles

Les résultats de la modélisation obtenus aux deux températures précédemment testées expérimentalement révèlent le développement des contraintes  $S_{22}$  (dans la direction normale à l'interface EBC/TGO) dans l'EBC, la silice et le silicium après 100 h de palier à 1000°C (Fig. 7-1-a) et à 1300°C (Fig. 7-1-b) et après refroidissement jusqu'à la température ambiante (depuis 1000°C Fig. 7-2-a et depuis 1300°C Fig. 7-2-b).

A la fin du palier en température à 1000°C, il peut être observé des contraintes de traction élevées localisées dans la silice et à l'interface EBC/SiO<sub>2</sub> ; ces contraintes atteignent 220 MPa après 100 h de vieillissement (Fig. 7-1-a). Par ailleurs, des contraintes de compression sont relevées au niveau de

l'interface EBC/SiO<sub>2</sub>, au creux des rugosités. En revanche, durant le palier à 1300°C (Fig. 7-1-b) l'état de contrainte est nul dans l'ensemble des couches. A cette température, les contraintes développées lors de la croissance sont très rapidement relaxées par le fluage de l'ensemble des constituants. A la suite du refroidissement (à une vitesse de 150°C/h), des contraintes se développent en raison des différences de coefficient de dilatation thermique entre les constituants ; à 1000°C, ces contraintes s'additionnent à celle développées pendant le vieillissement (Fig. 7-2-a). Au final, un état de contrainte de traction élevée, de l'ordre de 300 MPa est relevé dans la silice. En revanche, à 1300°C, après refroidissement, l'état de contrainte reste faible (Fig. 7-2-b).

Ce comportement est à corrélérer aux résultats obtenus expérimentalement. Après vieillissement à 1000°C, il avait été observé que l'interface EBC/ SiO<sub>2</sub> devenait la faiblesse mécanique du système pour des épaisseurs de silice très faible (environ 2,4 µm, épaisseur obtenue après 150 h de vieillissement à 1000°C). Respectivement, le calcul réalisé révèle un état de contrainte élevé au niveau de l'interface EBC/silice et dans la silice après vieillissement à 1000°C. De même, après vieillissement à 1300°C et sollicitation mécanique, l'interface EBC/SiO<sub>2</sub> devenait la faiblesse mécanique du système pour des épaisseurs de silice plus élevées et donc pour des temps de vieillissement plus longs. Une fois de plus, le calcul montre que le niveau des contraintes après 100 h de vieillissement à 1300°C et après refroidissement reste très faible.

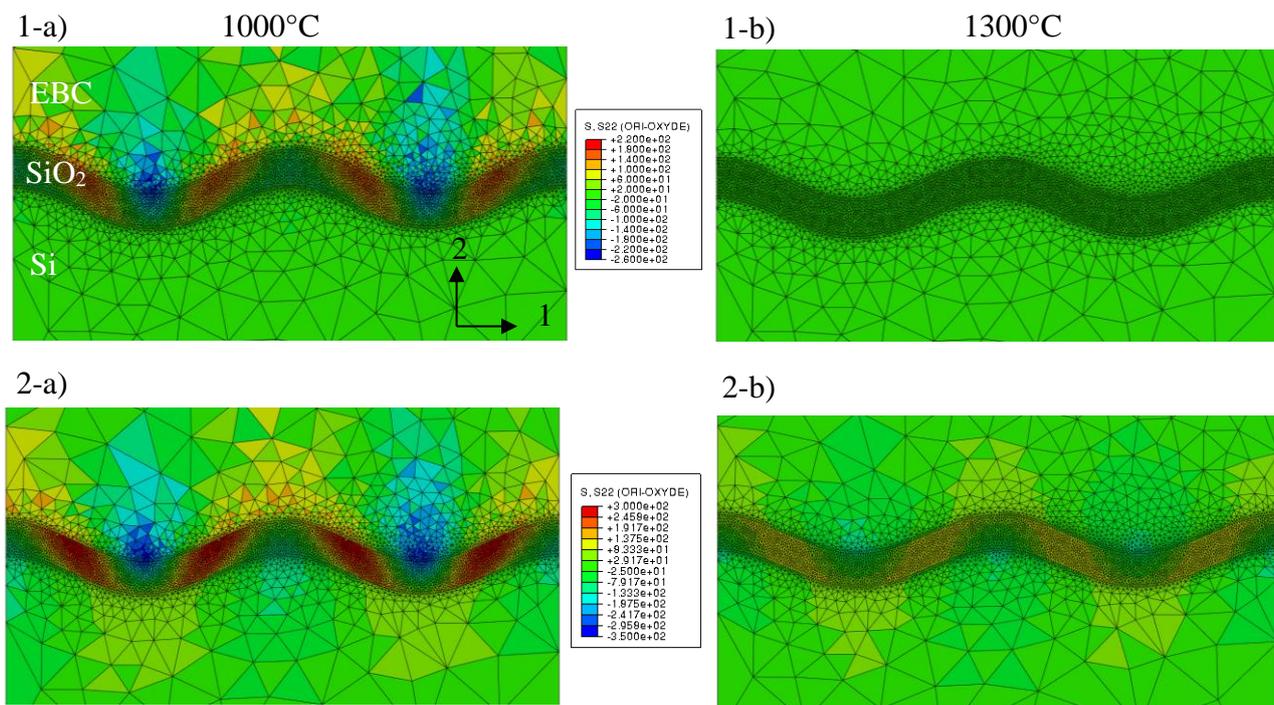


Fig. 7. Contraintes  $S_{22}$  développées 1-a) après 100 h d'oxydation à 1000°C et 1-b) après refroidissement jusqu'à température ambiante et 2-a) après 100 h d'oxydation à 1300°C et 2-b) après refroidissement (150°C/h) jusqu'à température ambiante.

## 5. Conclusions

Les essais d'oxydation et les tests mécaniques réalisés sur les systèmes EBC/Si/CMC à 1000°C et 1300°C, semblent montrer que le mécanisme prépondérant de dégradation de l'EBC est la fragilisation de l'interface EBC/silice, conduisant à un écaillage à cette interface sous sollicitation

mécanique. En effet, dans les conditions de l'application visée (hautes températures et pressions d'eau), il se forme une couche de silice à l'interface EBC/couche d'accroche. La croissance de cette silice s'effectue sous contraintes et cette silice est fissurée en raison de la transformation allotropique qui se produit à son refroidissement. Elle semble donc devenir un lieu préférentiel de fissuration et de délaminage, comme montré lors des essais de flexion 4 points sur éprouvette entaillée. Il a été déterminé que l'interface EBC/silice devient la zone de faiblesse mécanique du système pour des épaisseurs d'oxydes de 2,4  $\mu\text{m}$  à 1000°C et de 8  $\mu\text{m}$  à 1300°C. Ces différences de comportement semblent principalement s'expliquer par des différences de comportement thermomécaniques entre les constituants à ces températures, la nature de la silice étant la même.

La modélisation des contraintes développées dans le système après un palier à haute température a permis de relever un état de contrainte dans le système différent suivant la température. A 1300°C, il se produit une relaxation instantanée des contraintes développées lors de la croissance de la silice (de par le fluage important de l'ensemble des constituants) et la croissance s'effectue sans contrainte. A 1000°C, des contraintes de compression et de traction de l'ordre de plusieurs centaines de MPa, se développent dans et autour de la couche de silice en formation. Il n'y a, à cette température, que très peu de relaxation des contraintes durant l'oxydation. Ainsi, l'état de contrainte plus important après oxydation à 1000°C à la fin du palier d'oxydation est cohérent avec le fait qu'une rupture à l'interface EBC/silice sous sollicitation mécanique soit observée pour des épaisseurs de silice faibles (soit des temps de vieillissements courts). Le comportement viscoplastique des constituants joue donc un rôle primordial sur l'état de contrainte et son évolution dans le temps.

Au bilan, ces travaux ont permis de montrer que le mécanisme prépondérant de ruine des systèmes EBC/CMC sous atmosphère oxydante est la fragilisation de l'interface EBC/Si, des suites de la croissance de silice à cette interface.

## Références

- [1] E.J. Opila, "Paralinear oxidation of CVD SiC in water vapor", *Journal of The American Ceramic Society*, 1977, vol. 80, p. 197-205.
- [2] P.G. Charalambides, J. Lund, A.G. Evans and R.M. McMeeking, « A test specimen for determining the fracture resistance of biomaterial interfaces », *ASME Journal of Applied Mechanics*, 1989, vol. 56, p. 77-82.
- [3] I. Hofinger, M. Oechsner, H-A. Bahr and M. V. Swain, "Modified four-point bending specimen for determining the interface fracture energy for thin, brittle layers", 1998, *International Journal of Fracture*, v. 92, p. 213-220.
- [4] W. Pabst and E. Gregorova, "Elastic properties of silica polymorphs – a review", *Ceramics - Silikaty* 57 (3) 167-184, 2013.
- [5] E. Kobeda and E. A. Irene, "SiO<sub>2</sub> film stress distribution during thermal oxidation of Si", *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena* 6, 574, 1987.