



HAL
open science

Interfaces dans les composites fibreux C/Si₃N₄ et Hi-nicalon/Si₃N₄

J.-B. Veyret, L. Plunkett, E. Bullock

► **To cite this version:**

J.-B. Veyret, L. Plunkett, E. Bullock. Interfaces dans les composites fibreux C/Si₃N₄ et Hi-nicalon/Si₃N₄. Journal de Physique IV Proceedings, 1997, 07 (C6), pp.C6-207-C6-219. 10.1051/jp4:1997617 . jpa-00255716

HAL Id: jpa-00255716

<https://hal.science/jpa-00255716v1>

Submitted on 4 Feb 2008

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.

Interfaces dans les composites fibreux C/Si₃N₄ et Hi-nicalon/Si₃N₄

J.-B. Veyret, L. Plunkett et E. Bullock

Commission Européenne, Centre Commun de Recherche, Institut des Matériaux Avancés, P.O. Box 2, 1755 ZG Petten, The Netherlands

Résumé: Parmi les différentes méthodes qui conduisent à l'augmentation de la ténacité d'une céramique, l'incorporation d'un réseau fibreux (fibres longues) apporte l'amélioration la plus significative en freinant la propagation des fissures et en produisant des zones d'endommagement étendues. Dans le cas précis des composites à matrice céramique, la déformation et la contrainte à rupture de la matrice est inférieure à celle des fibres. Ainsi lorsque la déformation appliquée au composite dépasse la déformation à rupture de la matrice, celle-ci se fissure et la charge est transférée sur les fibres. Pour ce faire l'interface doit être le résultat d'un compromis entre une adhésion suffisamment faible pour éviter la rupture des fibres, et une adhésion suffisante pour assurer le transfert de charge sur les fibres. Les paramètres importants qui régissent les propriétés interfaciales (propriétés des constituants, contraintes thermiques résiduelles, réactions chimiques aux interfaces et incorporation d'une interphase) sont discutées dans le cas de composites C/Si₃N₄ et SiC/Si₃N₄.

1. INTRODUCTION

Parmi les différentes méthodes qui conduisent à l'augmentation de la ténacité d'une céramique, l'incorporation d'un réseau fibreux (fibres longues) apporte l'amélioration la plus significative en freinant la propagation des fissures et en produisant des zones d'endommagement étendues bien avant la rupture ultime du matériau. Ce comportement est le résultat d'un ensemble de mécanismes souvent complexes (déviation des fissures, décohésion à l'interface, rupture et extraction des fibres) qui sont principalement contrôlés par la nature de l'interface fibre-matrice. L'optimisation des propriétés interfaciales doit être le résultat d'un compromis entre une adhésion suffisamment faible pour éviter la rupture des fibres, et une adhésion suffisante pour assurer le transfert de charge sur les fibres. Généralement la liaison fibre-matrice est contrôlée par la présence d'une interphase de fine épaisseur et de structure lamellaire [1] (carbone pyrolytique principalement) déposée sur les fibres avant leur incorporation dans la matrice. Cette structure permet aux fissures qui se propagent dans la matrice perpendiculairement à l'axe des fibres d'être déviées et de contourner les fibres sans les rompre. En définitive, pour avoir un composite de bonne ténacité il faut une interface optimisée autorisant un décollement interfaciale (propagation de la fissure matricielle en mode mixte) et des conditions de glissement fibre-matrice adéquates.

Cependant il est clair que les propriétés interfaciales sont influencées par les propriétés des autres constituants (fibres et matrice). En particulier, dans le cas des céramiques à matrice céramique (CMC), l'élaboration à haute température fait apparaître deux phénomènes importants: des contraintes thermiques résiduelles et des réactions chimiques entre les fibres et la matrice.

En tenant compte de ces paramètres, nous avons élaboré un matériau composite à matrice de nitrure de silicium (Si₃N₄) renforcé par des fibres de carbone d'une part et des fibres de carbure de silicium (Hi-Nicalon) d'autre part. L'emploi du nitrure de silicium comme matrice soulève cependant la difficulté de densification par frittage à haute température en raison du caractère covalent des liaisons. Même en présence d'ajouts de densification (principalement des oxydes) qui favorisent la formation de phases fusibles aux joints de grains, le frittage s'effectue à des températures supérieures à 1600°C. Outre les considérations de réactions chimiques interfaciales, qui le plus souvent génèrent une liaison fibre-matrice forte, il convient également de considérer la stabilité intrinsèque des fibres incorporées dans la

matrice. Si la fibre de carbone est stable à la température de frittage en atmosphère d'azote, il n'en est pas de même pour les fibres céramiques de carbure de silicium (Nicalon, Nippon Carbon), lesquelles au dessus de 1100°C subissent d'importantes modifications microstructurales, entraînant une décroissance catastrophique des caractéristiques mécaniques [2]. Cette instabilité qui est due à la forte proportion d'oxygène (12 % en masse) contenue dans la fibre a pu être considérablement réduite avec l'apparition récente de la nouvelle génération d'une fibre SiC (Hi-Nicalon, Nippon Carbon) dans laquelle le taux d'oxygène a été réduit à moins de 5% en masse [3]. Actuellement l'élaboration de composites C/Si₃N₄ et SiC(Hi-Nicalon)/Si₃N₄ élaborés par frittage fait l'objet de nombreux travaux par Nakano et al. [4,5].

Dans cette publication il sera abordé l'élaboration et le comportement mécanique de composites C/Si₃N₄ et SiC(Hi-Nicalon)/Si₃N₄ dont les propriétés interfaciales auront été modifiées en utilisant des fibres pré-revêtues soit de SiC, de B₄C ou de carbone pyrolytique. Nous aborderons le comportement à l'oxydation des composite SiC/Si₃N₄ et C/Si₃N₄ Enfin nous présenterons le comportement tribologique d'un composite C/Si₃N₄ contre un acier (100Cr6) en frottement sec.

2. PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

Les propriétés de la barbotine (viscosité, dispersion, mouillabilité) ont été optimisées afin d'augmenter l'homogénéité et la densité des corps en cru [6]. Le choix d'un pH de 10.5 et l'ajout de 0.1% d'un agent dispersant permet de préparer des suspensions aqueuses homogènes et dispersées dont le taux de charge en poudres céramiques est de 65% en masse (Si₃N₄ : 90%, Y₂O₃ : 6,9% et Al₂O₃ : 3.1% en masse). Afin d'améliorer le mouillage des préformes et donc la pénétration de la barbotine au coeur des mèches nous avons introduit 0.1 % en masse d'un agent tensio-actif. Les propriétés des différentes fibres utilisées comme renfort unidirectionnel dans la fabrication des composites sont rapportées au tableau 1.

TABLE I: Caractéristiques des fibres:

	C (FT500, Tonen)	C (P25, Amoco)	SiC (Hi-Nicalon, Nippon Carbon) [4]
diamètre (µm)	10	11	14
σ (MPa)	3700	2300	2800
E (GPa)	550	120	270
ε (%)	0.6	0.9	1
densité apparente (g/cm ³)	2.15	1.9	2.74

La consolidation du composite, c'est-à-dire l'élimination du liquide est effectuée par un procédé de filtration sous pression de gaz (figure 1). Utilisée à l'origine comme technique de consolidation de céramiques monolithiques [7], ce système a été développé par Jamet et al. [8] pour l'élaboration de composites oxydes. Les préformes unidirectionnelles sont immergées les unes après les autres dans un moule contenant un excès de barbotine. Les différentes nappes imprégnées sont recouvertes par une grille dont la position détermine l'épaisseur finale de l'échantillon. Une pression de 2 MPa d'azote pendant 10 minutes est appliquée au dessus de l'échantillon, et la filtration de la barbotine s'effectue par l'intermédiaire d'un microfiltre qui permet la séparation des particules céramiques de la phase liquide.

Les propriétés interfaciales ont été modifiées par une interphase déposée sur les fibres avant leur incorporation dans la matrice. Les fibres de carbone ont été revêtues de SiC et de B₄C (30 nm), et les fibres SiC de carbone pyrolytique (400 nm). Les dépôts SiC et B₄C [9] ont été réalisés au "Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces" de l'Université Claude Bernard-Lyon I, sous la direction du Professeur J. Bouix. La méthode de dépôt RCVD (Reactive Chemical Vapour Deposition) a été utilisé pour revêtir en continu la surface des fibres. Ce procédé diffère des procédés classiques de CVD par le fait que la phase gazeuse reactive ne contient pas de composés carbonés et que la formation de carbure ne peut se faire que par réaction entre la fibre et le mélange gazeux. La croissance de SiC ne peut se faire que par diffusion en phase solide du carbone, ce qui a pour conséquence une élaboration de couches continues et uniformes.

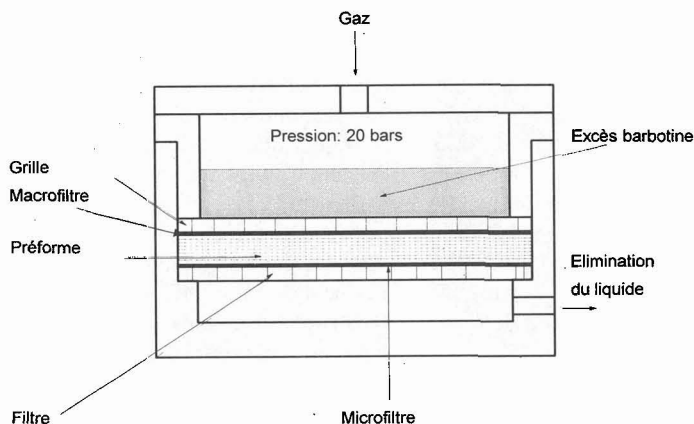


Figure 1: Système d'infiltration sous pression de gaz [6].

Le dépôt de carbone pyrolytique a été réalisé à l'Office National d'Etudes et de Recherche Aéronautiques (ONERA). Il est déposé par le procédé CVD (Chemical Vapour Deposition) par simple décomposition du propylène.

3. COMPORTEMENT MÉCANIQUE

3.1 Composites C/Si₃N₄

Un minimum d'interactions chimiques entre la fibre et la matrice doit se produire. Dans le cas des fibres de carbone la réaction principale qu'il convient de considérer est la suivante:



Les calculs d'équilibre chimique montrent que la stabilité du composite lors du frittage à haute température peut être obtenue par un choix judicieux des paramètres de frittage (température, pression). Par ailleurs cette réaction peut être minimisée par l'utilisation d'une fibre de carbone issue d'un précurseur de type mésophase à partir des brais. La réactivité chimique est grande lorsque les feuillets graphitiques sont fortement courbés et qu'une proportion importante d'entre eux se trouvent accessibles par la tranche à la périphérie des fibres. Ce n'est pas le cas des fibres de type mésophase brai (FT500 et P25) où les feuillets graphitiques sont très fortement orientés suivant l'axe des fibres [5,10]. La microstructure d'un composite unidirectionnel C/Si₃N₄ (figure 1 et 2) fritté à 1700 °C pendant 30 mn met en évidence un parfait degré d'infiltration et une distribution très homogène des fibres (V_f ≈ 40%).

Cependant la densification à haute température est suivie d'une phase de refroidissement au cours de laquelle s'établit un état de contraintes résiduelles du à la différence de coefficient de dilatation thermique des différents constituants. La répartition et l'intensité de ces contraintes sont encore plus complexes dans un composite C/Si₃N₄ en raison de l'anisotropie de la plupart des propriétés des fibres de carbone. L'intensité de ces contraintes peut être évaluée par un calcul analytique d'une part et mesurée par diffraction des rayons X d'autre part [10]. Outre les différences de coefficients de dilatation thermique entre la fibre et la matrice ($\alpha_{f,\text{long}} < \alpha_{\text{matrice}}$ et $\alpha_{f,\text{rad.}} > \alpha_{\text{matrice}}$), on retiendra aussi l'influence du module

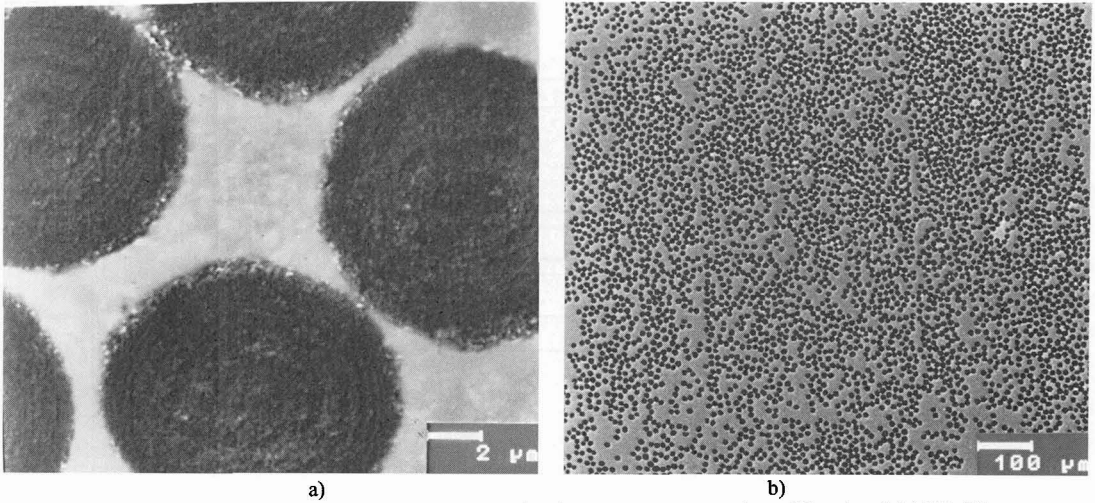


Figure 2: a) Degré d'infiltration et b) distribution des fibres dans un composite unidirectionnel C/Si₃N₄ [5].

élastique de la fibre sur l'intensité de ces contraintes. Ainsi l'incorporation d'une fibre haut module (550 GPa: fibre FT500) génère une forte contrainte de tension axiale dans la matrice (750 MPa). Cet état de contrainte explique la fissuration matricielle qui apparaît sur les composites brut d'élaboration. En revanche l'incorporation d'une fibre à bas module (120 GPa: fibre P25) diminue considérablement la contrainte de tension axiale dans la matrice à un niveau de 300 Mpa. Ainsi un composite renforcé par une fibre bas module n'est pas microfissuré après l'élaboration [10].

Les résultats mécaniques en flexion confirment ces états de contraintes résiduelles avec dans le cas du composite élaboré avec des fibres haut module (matériau microfissuré) l'apparition de quelques nouvelles fissures lors du chargement. Une rupture brutale intervient à un niveau de contrainte élevée mais pour un faible allongement. Au contraire le composite élaboré à partir des fibres bas module (matériau non microfissuré) présente un comportement de type endommageable. Il débute par un premier

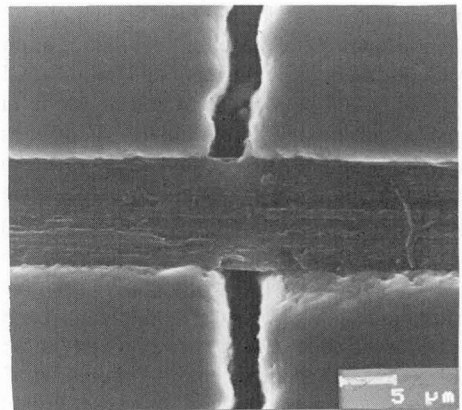
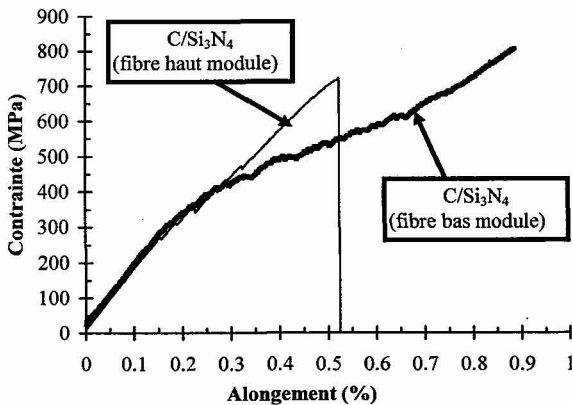


Figure 3: a) Influence du module élastique de la fibre sur le comportement mécanique en flexion d'un composite C/Si₃N₄ et b) illustration d'une fibre pontante d'un composite C(FT500) après élaboration [10].

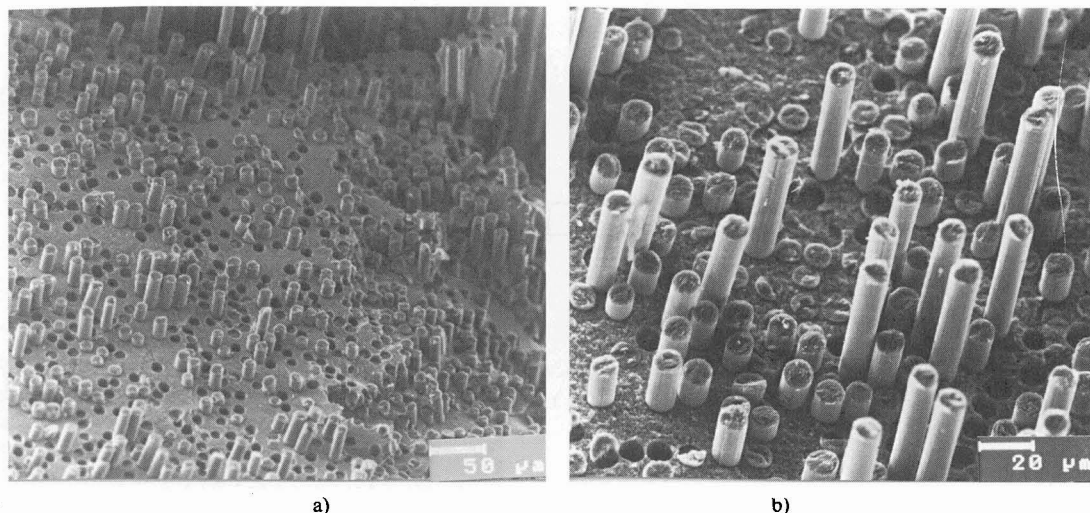


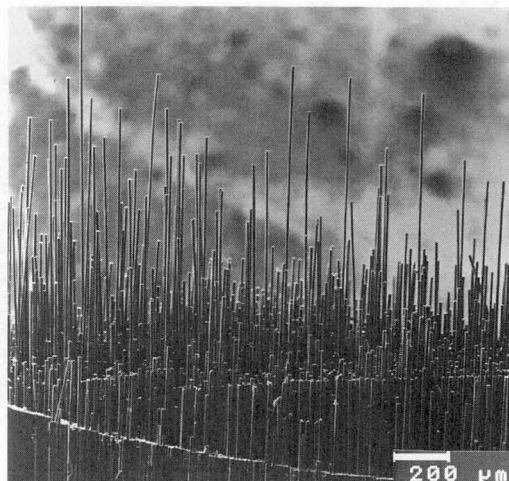
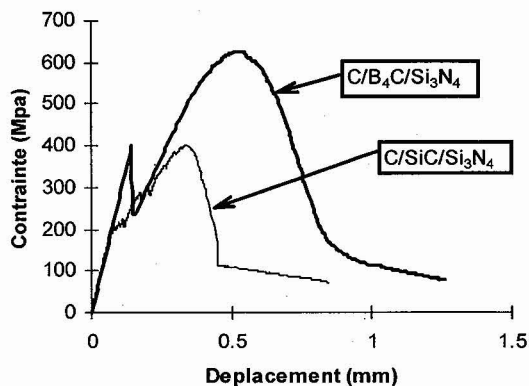
Figure 4: Faciès de rupture des composites a) C(FT500)/Si₃N₄ et b) C(P25)/Si₃N₄ [10].

domaine élastique jusqu'à l'apparition des premières fissures matricielles. Dans un deuxième domaine la fissuration matricielle s'intensifie jusqu'à atteindre un niveau de saturation. Dans le troisième domaine la charge est portée par les fibres qui se déforment élastiquement jusqu'à leur rupture. La figure 4 illustre les faciès de rupture des 2 composites. On remarque que la longueur d'extraction des fibres est plus forte pour la fibre FT500 (50 μm) que pour la fibre P25 (10 μm). La longueur d'extraction étant d'autant plus grande que la contrainte de cisaillement interfaciale est faible [11], on peut conclure à une plus faible liaison interfaciale dans le composite renforcé par la fibre haut module comme l'atteste par ailleurs son espace interfissures à saturation qui est nettement supérieur (750 μm pour la fibre FT500 et 250 μm pour la fibre P25).

Nous venons de voir que la liaison interfaciale peut être modifiée en jouant sur la nature du type de renfort et en particulier sur son module d'élasticité. Une modification de la liaison fibre-matrice peut être apportée par l'incorporation d'une "interphase". Son influence à plus particulièrement été examinée pour les composites renforcés par les fibres haut module.

Les deux interfaces de SiC et de B₄C conduisent toujours à un composite microfissuré après l'élaboration mais dont la distance interfissures plus importante atteste déjà d'un niveau de contrainte interfacial plus faible que pour les fibres non-revêtues. Si l'on examine maintenant le comportement mécanique en flexion on observe une réduction de la rigidité et de la contrainte à la rupture ultime du composite (figure 5a). La différence significative est l'observation sur la courbe effort-déplacement d'un arrondi suivi d'une rupture contrôlée. Ce comportement traduit une rupture avec extraction des fibres (figure 5b). Il est donc probable que les interphases de SiC et de B₄C favorise une décohésion fibre-matrice plus importante et diminuent l'énergie de rupture de l'interface. La longueur moyenne d'extraction des fibres est d'autant plus grande que la contrainte de cisaillement interfaciale est petite et que le module de Weibull des fibres est plus petit (plus grande probabilité de rencontrer des défauts de part et d'autre de la fissure matricielle ou la contrainte est maximale) [11]. En définitive les dépôts de SiC et de B₄C par RCVD sont responsables d'un nouveau mécanisme dissipateur d'énergie par extraction des fibres [12,13].

Il apparaît ainsi que les mécanismes d'endommagement et de rupture du composite sont principalement gouvernés par les propriétés de l'interface fibre-matrice. Ces propriétés dépendent en premier lieu du choix des constituants (fibres et matrice) et par conséquent des contraintes résiduelles d'origine thermique qui apparaissent lors de l'élaboration. Par ailleurs on peut lorsque cela est nécessaire modifier les propriétés interfaciales par un revêtement déposé sur les fibres avant la densification.



a)

b)

Figure 5: a) Influence d'une interphase sur le comportement mécanique en flexion d'un composite C (FT500)/Si₃N₄ et b) faciès de rupture du composite avec interphase de B₄C [12,13].

3.2 Composite SiC/Si₃N₄

La fibre Hi-Nicalon est microcristallisée, elle est constituée de cristaux SiC-β dont la taille moyenne est de 7 nm en association avec de carbone libre [14]. Un frittage à 1600°C pendant 1 heure d'un composite SiC/Si₃N₄ se caractérise par une légère augmentation de la taille des cristaux de SiC-β (10 nm) suggérant que les propriétés de la fibre ne sont pas ou très peu modifiées. A l'opposé du composite C/Si₃N₄ la matrice se trouve en contrainte de compression axiale ($\alpha_m < \alpha_f$), on peut donc déjà prévoir un domaine élastique linéaire plus étendue que pour un composite C/Si₃N₄.

Le comportement mécanique en tension monotone du composite (figure 6a) illustre les 3 domaines caractéristiques d'un comportement non fragile: domaine élastique linéaire, multifissuration matricielle et enfin chargement sur les fibres. Le couplage fibre-matrice est dans ce cas déterminant puisque le comportement de type endommageable n'est possible que si les fibres sont préalablement revêtue d'une fine couche d'interphase de carbone pyrolytique, alors que les fibres non revêtues conduisent à une rupture fragile du composite caractéristique d'une liaison forte entre les fibres et la matrice [15-16].

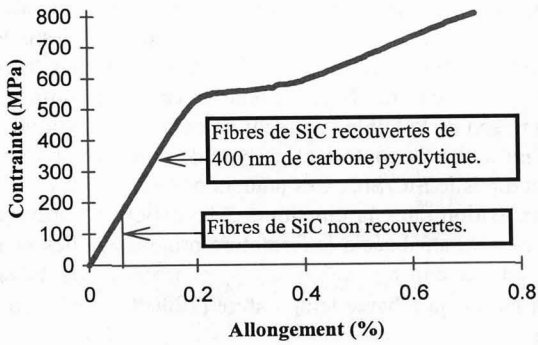
Les figure 7 et 8 illustre les faciès de rupture et les interfaces fibre-matrice d'un composite SiC/Si₃N₄ sans interphase (rupture fragile) et avec une interphase de carbone pyrolytique (rupture dissipative).

L'essai de microindentation a été développé à l'origine par Marshall [17]. Cet essai consiste à poinçonner le centre d'une fibre dans une direction parallèle à son axe. Lors de l'application de la charge, la fibre s'enfonce et l'indenteur (pyramide vickers) vient au contact de la matrice. En faisant l'hypothèse que le glissement relatif fibre-matrice se fait à contrainte de cisaillement interfacial τ_s constante et si la dureté de la fibre est connue, il est possible de déterminer la valeur de τ_s à partir des dimensions des deux empreintes sur la fibre et la matrice (figure 6b):

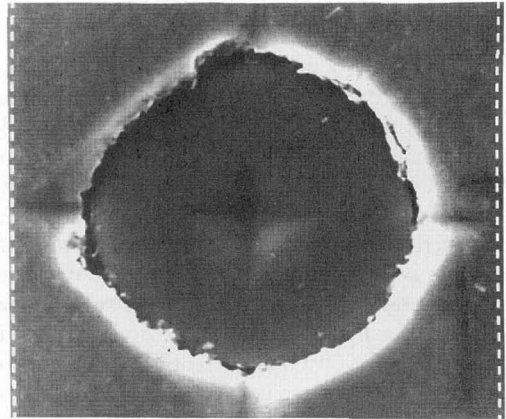
$$\tau_f = \frac{a^4 H^2}{\pi^2 R^3 E_f (b-a) \cot \psi} = 30 \text{ MPa}$$

avec H la dureté de la fibre et 2ψ l'angle entre deux faces opposées de l'indenteur.

Précisons que cet essai ne permet pas de s'assurer de la validité de l'hypothèse de glissement à seuil constant, aussi l'instrumentation de l'essai est indispensable (mesure en continue de la force appliquée et du déplacement de la fibre) [18,19].

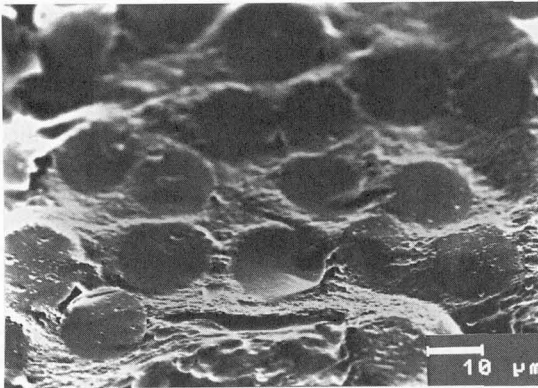


a)

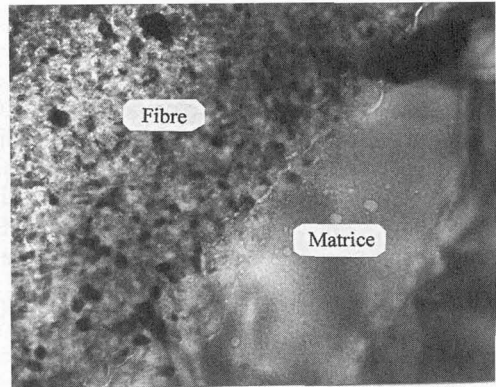


b)

Figure 6: a) Influence d'une interphase de carbone pyrolytique (400nm) sur le comportement mécanique en tension monotone d'un composite SiC (Hi-Nicalon)/Si₃N₄ [14] et b) indentation d'une fibre [16].

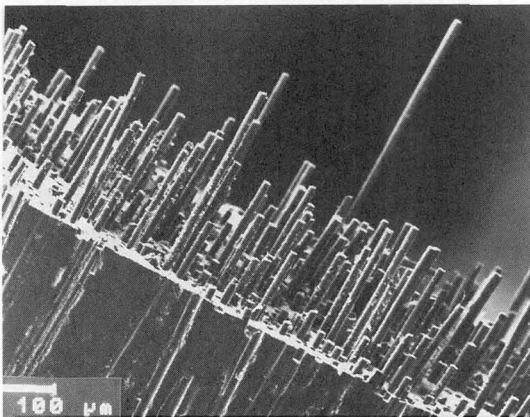


a)

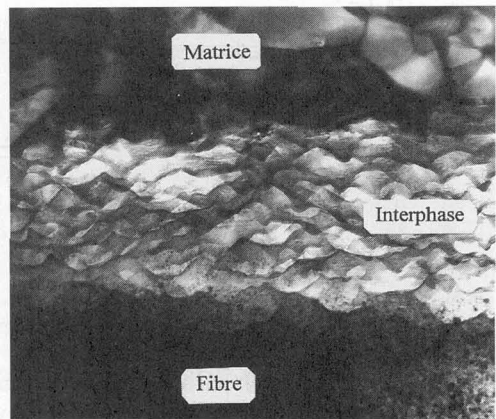


b)

Figure 7: a) Surface de fracture et b) observation de l'interface d'un composite SiC/Si₃N₄ sans interphase [16].



a)



b)

Figure 8: a) Surface de fracture et b) observation de l'interface d'un composite SiC/Si₃N₄ avec interphase (C pyr.) [16].

4. COMPORTEMENT À L'OXYDATION

Les composites à matrice céramiques ont été à l'origine conçus pour des applications à haute température en environnement oxydant. Cependant, le carbone commence à s'oxyder dès 450°C en produisant les oxydes gazeux CO ou/et CO₂. C'est donc tout le renfort fibreux qui se dégrade rapidement dans le cas d'un composite C/Si₃N₄ et l'interphase de carbone pyrolytique qui disparaît dans le cas d'un composite SiC/Si₃N₄. Néanmoins pour ce dernier matériau et en raison de la faible épaisseur de carbone pyrolytique on peut observer un phénomène de cicatrisation. Les mécanismes contrôlant ce type de comportement ont été décrit par Filipuzzi et al [20] dans le cas d'un composite SiC/SiC. Ces auteurs observent que dans le cas des composites à interphase peu épaisse, une transition dans la cinétique d'oxydation est observée pour des températures de traitements suffisamment élevées attribuée à la fermeture progressive des vides à section annulaire créés entre fibres et matrice par la consommation du pyrocarbone. Les basses températures (900°C) favorisent l'oxydation à coeur tandis qu'à haute température (1200°C), l'oxydation est plus importante au voisinage de la surface externe.

Nos résultats, pour le composite SiC/Si₃N₄ mettent clairement en évidence cette oxydation différentielle [21]. C'est à la disparition du carbone pyrolytique que l'on doit attribuer la perte de masse observée sur les courbes cinétiques (figure 9a). L'oxydation du nitrure ne démarre qu'à température plus élevée, à partir de 1000°C, ou apparaît la silice superficielle. Cette réaction d'oxydation est d'autant plus marquée que la température augmente. Ainsi, à 1400 °C, le carbone pyrolytique peut être rapidement soustrait à l'action directe de l'oxygène par suite du recouvrement des anneaux d'interphase par la couche de silice sur la surface externe (figure 9b). Les mécanismes sont par conséquent identiques à ceux observées dans le cas d'un composite SiC/SiC. Seule la couche protectrice est de nature chimique différente, elle est uniquement constituée de silice dans un composite SiC/SiC et d'une couche de silice dans laquelle sont noyées des précipités de silicates d'yttrium (Y₂Si₂O₇) qui proviennent de l'oxydation de la phase intergranulaire [22] dans le composite SiC/Si₃N₄. Du seul point de vue de la résistance à l'oxydation, ce mécanisme de fermeture des anneaux d'interphase protège le matériau contre l'oxydation. L'effet protecteur de cette couche d'oxydes reste à démontrer en cyclage thermique sous contrainte.

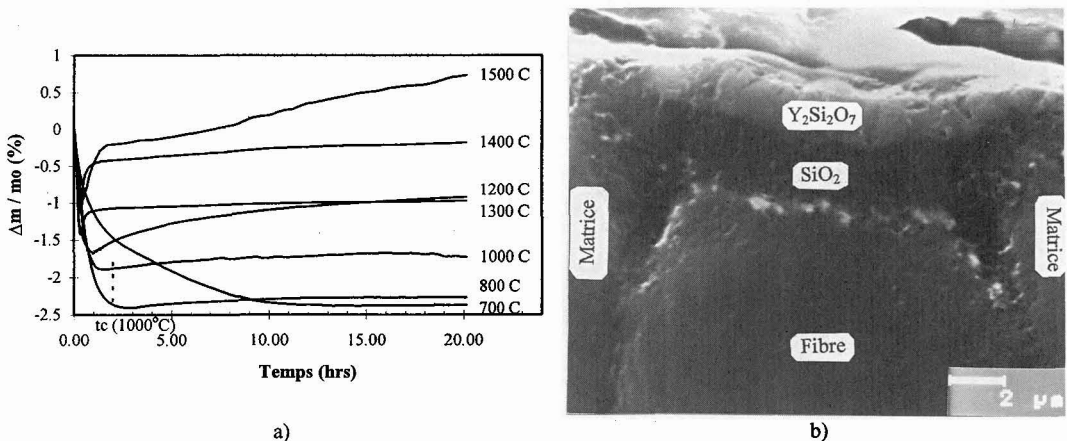
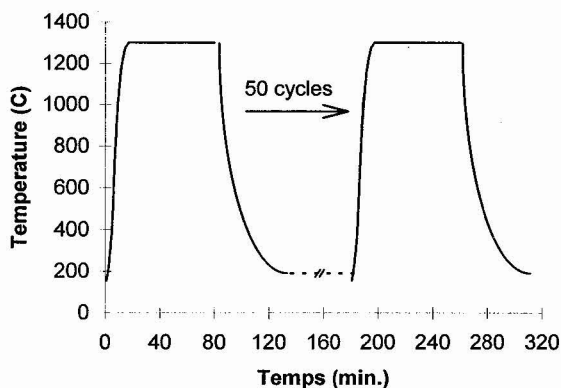


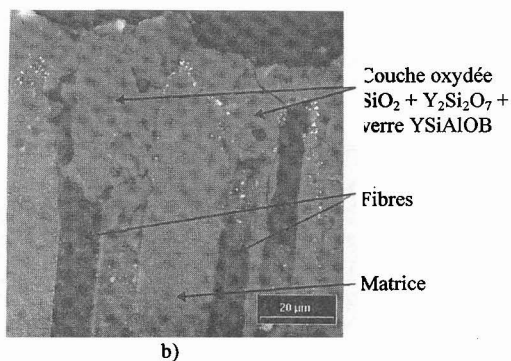
Figure 9: a) Cinétiques d'oxydation dans l'air du composite SiC/Si₃N₄ avec interphase de carbone pyrolytique et b) section droite d'un composite oxydé à 1400°C [21].

L'emploi des composites C/Si₃N₄, en milieu oxydant, tout comme celui des composites C/SiC [23] et C/C [24], nécessite l'utilisation d'un revêtement protecteur externe. Une des protections la plus efficace est basée sur l'utilisation de l'oxyde de bore (B₂O₃). Dans le cas par exemple d'un composite C/SiC la protection dans le domaine de température 500-1100°C s'effectue grâce au B₂O₃ liquide. Aux

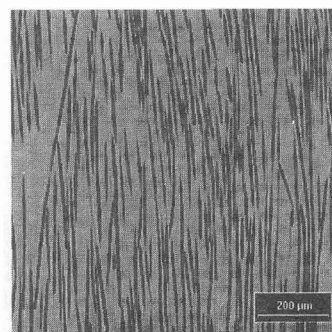
températures supérieures à 1100°C (température de volatilisation de B_2O_3), le carbure de silicium s'oxyde, la silice ainsi formée produit une solution liquide avec l'oxyde de bore et c'est cette solution qui assure la protection du matériau. Pour un composite C/Si_3N_4 les mécanismes qui opèrent sont différents en raison de la nature complexe des produits d'oxydation du nitrure de silicium fritté. Ainsi un verre borosilicaté préalablement déposé sur le composite donne naissance à haute température ($> 1300\text{ }^\circ\text{C}$) à une couche oxydée complexe constitué de silice (SiO_2), de silicate d'yttrium ($Y_2Si_2O_7$) et d'un verre YSiAlOB [25]. L'efficacité de cette couche de protection a été étudiée en faisant subir au composite 50 cycles thermiques entre 200 et 1300°C (figure 10a). Les fibres de carbone sont soustraites à l'action directe de l'oxygène par suite du recouvrement de la surface par la couche oxydée (figure 10 b et c).



a)



b)



c)

Figure 10: a) Profil du cyclage thermique, b) section droite en surface du composite C/Si_3N_4 revêtu après cyclage et c) section droite à coeur du composite C/Si_3N_4 après cyclage thermique montrant la protection des fibres de carbone [25].

5. COMPORTEMENT TRIBOLOGIQUE

Ce sont les applications thermostructurales dans l'industrie aéronautique et spatiale qui ont lancé l'intérêt porté aux composites à matrice céramique (renforcement par des fibres longues). Cependant une attention se porte de plus en plus sur leur potentiel d'utilisation dans les applications tribologiques [26]. En effet, outre l'amélioration significative des propriétés mécaniques et de la ténacité (rupture non-fragile), le

renfort fibreux et plus particulièrement lorsqu'il s'agit de fibres de carbone peut apporter une réduction du coefficient de frottement par ses propriétés lubrifiantes.

Dans cette perspective nous avons étudié le frottement sec à température ambiante d'un composite unidirectionnel C/Si₃N₄ contre un acier (100Cr6) en configuration pion-disque, le pion étant le composite et le disque l'acier 100Cr6 [27,28]. Par ailleurs l'axe longitudinal des fibres est perpendiculaire au plan de glissement. Les conditions expérimentales utilisées sont les suivantes: vitesse de glissement: 100 mm/s, charge sur le pion: 10N et distance totale de glissement: 1000 m.

Le coefficient de frottement passe de 0.7 pour le nitrure de silicium monolithique à 0.12 pour le composite (figure 11). Les fibres de carbone ont par conséquent un effet lubrifiant de part leur structure graphitique. La figure 12 montre que la surface du composite est usée uniformément avec une légère protubérance des fibres de carbone provenant sans doute d'une relaxation des contraintes. Les débris d'usures constitués des éléments Fe, Si et C jouent certainement un rôle important dans le mécanisme d'usure.

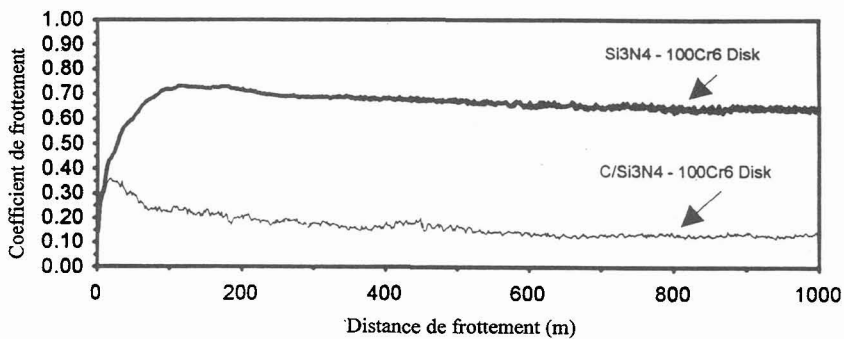


Figure 11: Evolution du coefficient de frottement pour une céramique monolithique (Si₃N₄) et un composite C/Si₃N₄ contre un acier 100Cr6 [27].

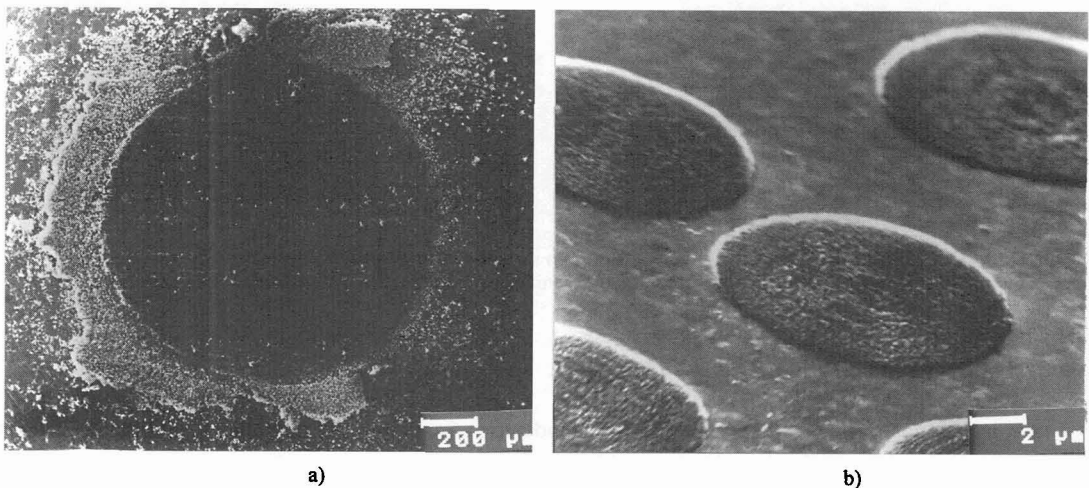


Figure 12: a) et b) Morphologie de surface du composite C/Si₃N₄ après frottement [27].

6. CONCLUSION

Le caractère non-fragile des matériaux composites à matrice céramique est lié à l'aptitude des interfaces fibre-matrice à arrêter et à dévier les fissures résultant de la fissuration matricielle. Dans ces conditions le matériau possède un comportement mécanique non-linéaire qui permet d'atteindre des déformations à la rupture bien supérieures à celles des céramiques monolithiques. Cependant, les propriétés interfaciales sont influencées par les propriétés des constituants (fibres et matrice). En particulier l'élaboration à haute température, et surtout lorsqu'il s'agit d'un frittage en phase liquide, fait apparaître deux phénomènes importants: des contraintes thermiques résiduelles dues au différence de coefficient de dilatation entre les fibres et la matrice et des réactions chimiques entre les fibres et la matrice.

Nous avons ainsi montré que les propriétés interfaciales d'un composite C/Si₃N₄ peuvent être modifiées par le module d'élasticité du renfort et par l'incorporation d'une interphase de 30 nm d'épaisseur de SiC ou de B₄C (déposée par RCVD: Reactive Chemical Vapour Deposition). Le comportement mécanique recherché, dit endommageable, résulte alors de l'existence d'un ensemble de mécanismes qui permettent au composite d'absorber l'énergie transmise lors de la sollicitation et qui sont:

- multifissuration matricielle,
- décohésion aux interfaces et glissement,
- extraction des fibres.

Selon que la liaison interfaciale est plus ou moins faible, on privilégie une dissipation d'énergie par multifissuration matricielle (fibres bas module non revêtues) ou par glissement et extraction des fibres (fibres haut module revêtues d'une interphase de SiC ou de B₄C déposée par Dépôt chimique réactif en phase vapeur)

Le composite SiC/Si₃N₄ offre une répartition et une intensité des contraintes thermiques résiduelles favorable pour retarder l'endommagement puisque la matrice est soumise à une contrainte de compression axiale. En revanche l'incorporation d'une interphase de 200nm de carbone pyrolytique, dont la structure lamellaire permet aux fissures matricielles d'être déviées, est indispensable pour éviter une liaison fibre-matrice forte. Le comportement mécanique est alors endommageable et permet au composite d'absorber un maximum d'énergie par multifissuration matricielle.

L'utilisation de ces composites en atmosphère oxydante pose le problème de la sensibilité à l'oxydation de l'interphase de carbone pyrolytique dans un composite SiC/Si₃N₄ et du renfort fibreux dans le cas d'un composite C/Si₃N₄. Nous avons montré qu'un revêtement externe basée sur l'utilisation de l'oxyde de bore protège les fibres de carbone contre la réaction d'oxydation. Plus précisément, la protection jusqu'à 1200°C est assurée par un verre borosilicaté, au-delà c'est une couche oxydée complexe constituée de silice (SiO₂), de silicate d'yttrium (Y₂Si₂O₇) et d'un verre YSiAlOB qui assure la protection.

Enfin, les propriétés tribologique du composite C/Si₃N₄ ouvre un nouveau champ d'application pour ces matériaux dont le développement a été exclusivement consacré aux applications thermostructurales dans le secteur aéronautique et spatiale.

Remerciements

Cette publication est une synthèse des résultats obtenus sur l'élaboration des matériaux composites au JRC Petten. Les auteurs remercient donc les contributions de C. Grenet, E. Sabouret, C. Olivier, P. Dupel, R. Bodet et P. Farries.

Références

- [1] Naslain R., "Fibre-Matrix Interphases and Interfaces in Ceramic-Matrix Composites by CVI," *Comp. Interfaces*, **1** [3] (1993) 253-286.
- [2] Bouillon E., Mocaer D., Villeneuve J.F., Pailler R. et Naslain R., "Fibre Céramique, Modèle Issue d'un Précurseur de Type Polycarbosilane: Réticulation, Pyrolyse et Influence des Conditions d'Elaboration sur les Propriétés," *Matériaux Composites pour Applications à Hautes Températures*, Bordeaux (29-30 mars 1990) R. Naslain, J. Lamalle et Zulian J.L. Eds., p15.
- [3] Takeda M., Imai Y., Ishikawa H., Ishikawa T., Seguchi T and Okamura K., "Thermal Stability of the Low Oxygen Silicon Carbide Fibres Derived from Polycarbosilane," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **14** [9-10] (1992) 209-217.
- [4] Nakano K., Sasaki K., Saka H., Fujikura M. et Ichikawa H., "SiC and Si₃N₄-Matrix Composites According to the Hot-Pressing Route," *High-Temperature Ceramic-Matrix Composites II: Manufacturing and Materials Development*, Santa-Barbara CA, 21-24 (Août 1995) A.G Evans et R. Naslain Eds., p. 215.
- [5] Kamiya A., Nakano K., Moribe S., Imura T. et Ichikawa H., "Mechanical Properties of Unidirectional Hi-Nicalon Fibre-Reinforced Si₃N₄ Matrix Composites," *J. Ceram. Soc. Jap.*, **102** [10] (1994) 957-960.
- [6] Grenet C., Plunkett L., Veyret J.B. et Bullock E., "Carbon Fibre-Reinforced Silicon Nitride Composites by Slurry Infiltration," *High-Temperature Ceramic-Matrix Composites II: Manufacturing and Materials Development*, Santa-Barbara CA (21-24 Août 1995) A.G Evans et R. Naslain Eds., p. 125.
- [7] Reed J.S., *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*, Wiley, New York, 1988.
- [8] Jamet J., Demange D. et Loubeau J., Brevet Français N°2 526 785, Novembre 1983.
- [9] Vincent C., Piquero T., Berthet M.P., Vincent H. and Bouix J., "Preparation of B₄C-SiC Composites by RCVD from BCl₃-SiCl₄-H₂ Phase," *Mat at High Temperatures* **13** [1] (1996) 17-28.
- [10] Sabouret E., Veyret J.B et Bullock E., "Mechanical Properties of Continuous Carbon Fibre Reinforced Silicon Nitride: Influence of Fibre Coatings," *High-Temperature Ceramic-Matrix Composites II: Design, Durability and Performance*, Santa-Barbara CA, 21-24 Août 1995, A.G Evans et R. Naslain Eds., p. 299.
- [11] Marshall D.B., "An Indentation Method for Measuring Matrix-Fibre Frictional Stresses in Ceramic Composites," *Com. Am. Ceram. Soc.*, (1984) C259-C260.
- [12] Sabouret E., Veyret J.B. et Bullock E. "Tailoring Interfaces in Long Carbon Fibre Reinforced Silicon Nitride Matrix Composites," 4^{ème} Conférence Internationale sur les Matériaux Composites (COMP'95), Corfu (18-22 Septembre 1995) S.A. Paipetis et A.G. Youtsos Eds. (Applied Mechanics Laboratory, Patras, 1995) p. 400.
- [13] Bronsveld P.M, Gideone I., Van der Heide A., Guder S., De Hosson J. Th. M., Sabouret E., Veyret J.B. and Bullock E., "B₄C Coated Carbon Fibre Reinforced Si₃N₄," *Ceramic Engineering & Science Proceedings*, Issue 4, 20th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics Materials and Structures-B, CoCoa Beach, Fla (7-11 Janvier 1996) p. 195..
- [14] Bunsell A.R., Berger M.H. et Hochet N., "Structural and Mechanical Characterisation of some Alumina and SiC Based Fibers," *High-Temperature Ceramic-Matrix Composites II: Manufacturing and Materials Development*, Santa-Barbara CA (21-24 Août 1995) A.G Evans et R. Naslain Eds., p. 85.
- [15] Olivier C., Veyret J.B. et Vidal-Sétif M.H., "Mechanical Properties of Hi-Nicalon Fibre-Reinforced Silicon Nitride Matrix Composites," *International Conference on Ceramic and Metal Matrix Composites: CMMC 96 Part2*, San Sebastián, Espagne (9-12 Septembre 1996) M. Fuentes, J.M. Martínez-Esnaola and A.M. Daniel Eds, p753.
- [16] Veyret J.B, Tambuyser P., Olivier C. et Bullock E., soumis à *J. Mater. Sci.* (1997).
- [17] Rouby D. et Navarre G., "Interfaces et Micromécanismes dans les Composites Fibreux à Matrice Céramique," *Silicates Industriels*, **7-8** (1990) 201-216.

- [18] Piquenot N., Arnault V. et Rouby D., "Simulations Numériques de l'Essai de Microindentation dans les Composites Fibreux à Matrice Céramique," Conférence sur les Matériaux Composites pour Applications à Hautes Températures, Bordeaux, France, 29-30 mars 1990, R. Naslain, J. Lamalle et J.L. Zulfian Eds., (AMAC et CODEMAC, Bordeaux, 1990) p. 81.
- [19] Kerans R.J. et Parthasarathy T.A., "Theoretical Analysis of the Fibre Pullout and Pushout Tests," *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 [7] (1991) 1585-1596.
- [20] Filipuzzi L. et Naslain R., "Oxidation Mechanisms and Kinetics of 1D SiC/C/SiC Composite Materials: I, An Experimental Approach," *J. Am. Ceram. Soc.*, 77[2] (1994) 459.
- [21] Dupel P. et Veyret J.B., "Oxidation Resistance in air of 1-D SiC (Hi-Nicalon) fibre Reinforced Silicon Nitride Ceramic Matrix Composite," 4^{ième} Colloque International sur la Corrosion et la Protection des Matériaux à Haute Température, Les Embiez, France, 20-24 mai 1996.
- [22] Veyret J.B. et Billy M., "Oxidation of Hot-Pressed Silicon Nitride: Modelling," Conférence de la Société Européenne de Céramique, Euro-Ceramics, Maastricht, Pays-Bas, 18-23 Juin 1989, G. de With, R.A. Terpstra et Metselaar R. Eds. (Elsevier Applied Science, Essex, 1989) p. 3.512.
- [23] Lamouroux F., "Etude du Comportement en Environnement Oxydant des Matériaux Composites 2D C/SiC," Thèse de doctorat, N°860, Université de Bordeaux I, Décembre 1992.
- [24] Nixon T.D. et Cawley J.D., "Oxidation Inhibition Mechanisms in Coated carbon-Carbon Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 [3] (1992) 703-708.
- [25] Dupel P. et Veyret J.B., "Matériaux Composites Réfractaires Protégés contre l'Oxydation à Haute Température, Précurseurs desdits Matériaux, leurs préparations," demande de Brevet Européen, Août 1996.
- [26] Bianchi V., "Composites à Fibres de Carbone et Matrice YMAS: Elaboration, Microstructure, Comportements Mécanique et Tribologique," Thèse de Doctorat, N° 1995-22, Université de Limoges, Juin 1995.
- [27] Veyret J.B., Plunkett L.M., Bullock E. et Farries P., "Friction and Wear of Long-Carbon Fibre Reinforced Silicon Nitride Matrix Composites," 6^{ième} Conférence Internationale sur les Matériaux Composites, FRC'94, Université de Newcastle Upon Tyne, 29-31 Mars 1994, (L'Institut des Matériaux, Londres, 1994), p.9/1.
- [28] Veyret J.B. et Bullock E., "Composites for Wear," Brevet Européen EP 94200780.8, 29 mars 1994.