



HAL
open science

Comportement thermomécanique d'un composite de type SiC/SiC

Philippe Carrère

► **To cite this version:**

Philippe Carrère. Comportement thermomécanique d'un composite de type SiC/SiC. Physique [physics]. Université Bordeaux 1, 1996. Français. NNT: . tel-03604438

HAL Id: tel-03604438

<https://hal.science/tel-03604438v1>

Submitted on 10 Mar 2022

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.

N° d'ordre : 1592

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DE SCIENCES CHIMIQUES
Par M. **Philippe CARRERE**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

COMPORTEMENT THERMOMECHANIQUE
D'UN COMPOSITE DE TYPE SiC/SiC

Soutenu le : 8 octobre 1996

Après avis de : MM. C. GAULT
D. ROUBY

Rapporteurs

Devant la Commission d'examen formée de :

MM. C. GAULT
D. ROUBY
J. ETOURNEAU
F. ABBE
R. NASLAIN
J. LAMON

Rapporteurs

Examineurs

N° d'ordre : 1592

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DE SCIENCES CHIMIQUES
Par M. **Philippe CARRERE**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

COMPORTEMENT THERMOMECHANIQUE
D'UN COMPOSITE DE TYPE SiC/SiC

Soutenu le : 8 octobre 1996

Après avis de : MM. C. GAULT
D. ROUBY

Rapporteurs

Devant la Commission d'examen formée de :

MM. C. GAULT
D. ROUBY
J. ETOURNEAU
F. ABBE
R. NASLAIN
J. LAMON

Rapporteurs

Examineurs

Ce travail a été effectué au Laboratoire des Composites Thermostructuraux (Unité de recherche 47 CNRS-SEP-Université de Bordeaux I) dirigé par Monsieur le Professeur Roger NASLAIN. Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour avoir participé à mon jury de thèse.

Messieurs Dominique ROUBY, Professeur à l'INSA de Lyon et Christian GAULT, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Céramiques Industrielles de Limoges, m'ont fait l'honneur de juger ce travail : je leur adresse mes remerciements les plus sincères.

Monsieur Jean ETOURNEAU, Directeur de L'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux a bien voulu participer à mon jury de thèse : je lui exprime ma profonde gratitude.

Monsieur François ABBE, Ingénieur à la Société Européenne de Propulsion a suivi ce travail avec intérêt : je tiens à lui exprimer mes sincères remerciements pour ses conseils et pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Monsieur Jacques LAMON, Directeur de Recherche au CNRS a été mon Directeur de thèse. Qu'il reçoive ici l'expression de toute ma sympathie, en particulier pour l'aide qu'il m'a apportée dans la rédaction du mémoire.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Eric INGHELS, Ingénieur SEP qui m'a suivi tout au long de ma thèse et m'a grandement aidé à organiser mon travail.

Je remercie chaleureusement Stéphane GOUJARD, Ingénieur à la SEP, pour sa disponibilité, ses conseils et sa gentillesse.

Je tiens à remercier tout spécialement Hubert TENAILLEAU pour le travail qu'il a fourni en Microscopie Electronique en Transmission associée aux analyses chimiques par Perte d'Energie des Electrons qu'il a lui même mises au point. Je remercie de même Christine LABRUGERE du CUMEMSE pour les analyses ESCA qu'elle a réalisées et qui ont permis de confirmer certains résultats.

J'exprime toute ma reconnaissance à Bruno HUMEZ pour sa contribution essentielle à la mise au point des essais mécaniques.

J'adresse mes sincères remerciements à Emmanuel DUVIVIER et Sandrine LABRUQUERE pour les analyses de perte de masse qu'ils ont gracieusement réalisées en plus de leur travail de thèse au Laboratoire.

Je tiens à assurer de toute ma sympathie Henri ZAWIERTA, administrateur au LCIS pour sa gentillesse et son dévouement. Il m'a permis d'effectuer mon travail en toute sérénité.

Je remercie vivement René PAILLER et Alain GUETTE pour les conseils qu'ils m'ont généreusement prodigués.

Je tiens à remercier tout particulièrement Laurent GUILLAUMAT, Franck LAMOUREUX, Jérôme PAILHES, Sophie PASQUIER et Francis REBILLAT pour les nombreuses discussions que nous avons eues et qui m'ont indéniablement permis de progresser dans mon travail.

Je remercie sincèrement Cécile DUPOUY pour sa contribution à la mise en forme de ce travail ainsi que Florence CROIZER et Josette FORGET pour m'avoir souvent aidé à résoudre mes problèmes administratifs.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance aux personnes du LCIS que je n'ai pas citées ici mais qui n'ont pourtant pas hésité à m'aider tout au long de ma thèse. Je remercie plus généralement tous ceux qui ont contribué par leur humour et leur bonne humeur à rendre le travail plus agréable et plus motivant.

Je remercie enfin vivement la Société Européenne de Propulsion pour sa contribution à mon financement et pour avoir fourni les matériaux de cette étude.

Glossaire

Fibre : monofilament, élément constitutif d'un fil

Fil : faisceau de fibres; dans les SiC/SiC, les fils sont constitués de 500 fibres

Fil longitudinal : fil orienté dans le sens de la charge dans le cas d'un essai de traction uniaxiale

Fil transversal : fil orienté perpendiculairement à la charge dans le cas d'un essai de traction uniaxiale

Fissures matricielles : fissures se formant dans la matrice et classées en 3 familles :

-**première famille** : fissures amorcées à l'angle des macropores

-**deuxième famille** : fissures se formant dans les fils transversaux

-**troisième famille** : fissures se formant dans les fils longitudinaux

Interphase : matériau situé entre la fibre et la matrice et dont les propriétés mécaniques conditionnent le comportement global du composite; dans les SiC/SiC, l'interphase permet la déviation des fissures matricielles

Matrice intrafil : matrice située au sein des fils

Matrice interfil : matrice située entre les fils

Macroporosité : porosité ouverte située entre les fils et dont la géométrie favorise l'amorçage des fissures

Fluage : déformation irréversible à haute température sous contrainte constante

Fatigue statique : endommagement sous chargement statique (force constante)

Fatigue cyclique : endommagement sous chargement cyclique

SOMMAIRE GENERAL

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I : PRESENTATION DE L'ETUDE

I - LES COMPOSITES SiC/SiBC

- I.1 - Origine
- I.2 - Caractéristiques générales
- I.3 - Comportement mécanique et endommagement
- I.4 - Composition de la matrice
- I.5 - Structure du SiBC
- I.6 - Densité du matériau

II - CARACTERISATION MECANIQUE A HAUTE TEMPERATURE

- II.1 - Le fluage
 - II.1.1 - Généralités*
 - II.1.2 - Fluage des constituants*
 - II.1.3 - Fluage des composites*
- II.2 - L'oxydation sous charge

III - PROCEDURES EXPERIMENTALES

- III.1 - Appareillage de traction à chaud sous atmosphère inerte
- III.2 - Appareillage de traction à chaud sous air
- III.3 - Pilotage des essais longs et mesure des modules d'élasticité
- III.4 - Observation de l'endommagement

IV - LOGIQUE SUIVIE

CHAPITRE II : LES ESSAIS PRELIMINAIRES

I - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LES MECANISMES D'ENDOMMAGEMENT D'UN COMPOSITE SiC/SiC

(Projet de publication P1)

I.1 - Introduction

I.2 - Résultats expérimentaux

I.2.1 - Influence de la température sur l'endommagement

I.2.2 - Mécanismes d'endommagement d'un composite SiC/SiBC

I.3 - Calculs des contraintes résiduelles

I.3.1 - Résultats des calculs

I.3.2 - Interprétation

I.4 - Conclusion

II - COMPORTEMENT EN FLUAGE D'UN COMPOSITE SiC/SiBC

(Projet de publication P2)

II.1 - Introduction

II.2 - Résultats des essais

II.2.1 - Fatigue statique

II.2.2 - Fatigue cyclique

II.2.3 - Fluage des composites SiC/SiC

II.3 - Interprétation

II.3.1 - Mécanismes de fluage

II.3.2 - Comportement en fluage de la fibre dans le composite

II.3.3 - Effet de l'endommagement

II.3.4 - Effet d'un chargement cyclique

II.3.5 - Cas des composites SiC/SiC

II.4 - Conclusion

III - ESSAIS PRELIMINAIRES D'OXYDATION SOUS CHARGE

III.1 - Résultats de fatigue statique sous air

III.2 - Résultats des essais de fatigue cyclique sous air

III.3 - Exploitation des essais préliminaires sous air

III.4 - Méthodologie expérimentale adoptée pour les essais de fatigue cyclique sous air

CHAPITRE III : COMPORTEMENT THERMOMECHANIQUE SOUS AIR D'UN COMPOSITE SiC/SiBC

(Projet de publication P3)

I - INTRODUCTION

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

II.1 - Résultats des essais mécaniques sous air à 700°C

II.1.1 - Variations du modules

II.1.2 - Comportement résiduel à température ambiante

II.1.3 - Temps à rupture

II.1.4 - Observations microscopiques

II.2 - Résultats des essais mécaniques sous air à 1200°C

II.2.1 - Variations de la déformation irréversible

II.2.2 - Variations du modules

II.2.3 - Comportement résiduel à température ambiante

II.2.4 - Temps à rupture

II.2.5 - Observations microscopiques

II.2.6 - Analyses chimiques

II.2.7 - Analyses thermogravimétriques

III - INTERPRETATION

III.1 - Influence de l'environnement sur le comportement en fluage

III.2 - Mécanismes d'endommagement

III.3 - Mécanismes de rupture

IV - CONCLUSION

CONCLUSION GENERALE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

<p style="text-align: center;">PROJET DE PUBLICATION P1 <i>INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE DAMAGE MECHANISMS</i> <i>OF A SiC/SiC COMPOSITE</i></p>

I - INTRODUCTION

II - EXPERIMENTAL RESULTS

- II.1 - Experimental procedure
- II.2 - Influence of temperature on matrix cracking
- II.3 - Coefficient of thermal expansion (CTE) of the SiC/SiC composite
- II.4 - Matrix cracking in a SiC/SiBC composite
- II.5 - Discussion

III - COMPUTATION OF RESIDUAL STRESSES

- III.1 - 1-D analytical calculation
- III.2 - 2-D numerical computation
 - III.2.1 - Data for computation*
 - III.2.2 - Stress field at room temperature*
 - III.2.3 - Stress field at the initiation of the first family of cracks*
- III. 3 - Discussion
 - III.3.1 - Validity of computations*
 - III.3.2 - Influence of temperature on the first family of cracks*
 - III.3.3 - Influence of temperature on the second family of cracks*

IV - CONCLUSION

REFERENCES

PROJET DE PUBLICATION P2
CREEP BEHAVIOR OF A SiC/SiBC COMPOSITE

I - INTRODUCTION

II - EXPERIMENTAL PROCEDURE

II.1 - Creep apparatus

II.2 - Testing conditions

III - EXPERIMENTAL RESULTS

III.1 - Constant load creep of SiC/SiBC composites

III.2 - Cyclic load creep SiC/SiBC composites

III.3 - Creep of SiC/SiC composites

IV - DISCUSSION

IV.1 - Creep mechanisms

IV.2 - Fiber creep behavior in the composite

IV.3 - Creep behavior in the presence of unsaturated matrix damage

IV.4 - Effect of cyclic loading on the creep rate

IV.5 - Influence of a non-creeping matrix

V - CONCLUSION

REFERENCES

PROJET DE PUBLICATION P3
THERMOMECHANICAL BEHAVIOR
OF A SiC/SiBC COMPOSITE UNDER AIR

I - INTRODUCTION

II - THE SiC/SiBC COMPOSITES

II.1 Composition and structure

II.2 Main testing parameters

III - EXPERIMENTAL PROCEDURE

III.1 - Testing apparatus

III.2 - Testing program

IV - RESULTS

IV.1 - Fatigue tests at 700°C

IV.1.1 - Irreversible deformation variation

IV.1.2 - Modulus variation

IV.1.3 - Acoustic emission

IV.1.4 - Tensile residual behavior at room temperature

IV.1.5 - Time to failure

IV.1.6 - Microscopy observations

IV.2 - Fatigue tests at 1200°C

IV.2.1 - Irreversible deformation variation

IV.2.2 - Modulus variation

IV.2.3 - Acoustic emission

IV.2.4 - Tensile residual behavior at room temperature

IV.2.5 - Time to failure

IV.2.6 - Microscopy observations

IV.2.7 - Chemical analysis

IV.2.8 - Thermogravimetric analysis

V - DISCUSSION

V.1 - Influence of the environment on the creep behavior

V.2 - Damage mechanisms

V.3 - Failure mechanisms

VI - CONCLUSION

REFERENCES

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les métaux ont, pendant longtemps, été prédominants dans l'industrie aéronautique et spatiale. Les progrès technologiques dans ces domaines ont conduit à une augmentation des températures d'utilisation dans un souci de rentabilité et/ou de performance. Il s'avère, cependant, que l'amélioration progressive des propriétés thermomécaniques des métaux par la maîtrise des procédés d'élaboration (solidification dirigée des superalliages, par exemple) se heurte à une **limite de la température maximale d'utilisation** (autour de 1000°C).

Le besoin de matériaux ayant un meilleur potentiel a suscité l'apparition des **composites à matrice céramique** (CMC) parmi lesquels les **SiC/SiC**. A peine moins dur que le diamant, le carbure de silicium se distingue par sa faible masse volumique et sa grande inertie chimique. L'association d'une matrice SiC à des fibres SiC permet de compenser sa faible ténacité caractéristique des céramiques monolithiques. Elaborée par voie gazeuse, cette matrice se lie de façon trop forte à la fibre pour que la ténacité recherchée soit atteinte ce qui nécessite l'interposition d'une couche de carbone - appelée **interphase** - entre la fibre et la matrice. Cette interphase dévie les fissures matricielles et permet un **comportement non fragile** du composite.

Pour protéger cette interphase particulièrement sensible à l'oxydation du bore a été incorporé à la matrice SiC. Il conduit à la formation de **verre** à

basse température qui **protège le carbone** d'une agression de l'oxygène extérieur.

Dans un but de perfectionnement ainsi que dans un souci de fiabilité, il est nécessaire d'établir les conditions de cicatrisation sous sollicitations mécaniques, ce qui suppose la caractérisation de ces nouveaux composites SiC/SiBC à haute température. Largement étudiés à température ambiante, les matériaux à vocation thermostrostructurale ont pourtant été assez peu étudiés à chaud et plus particulièrement sous atmosphère oxydante. Les méthodes de caractérisation du comportement mécanique à chaud sont, en effet, assez lourdes et coûteuses à mettre en oeuvre. De plus, les mécanismes de déformation et d'endommagement mis en jeu dans le comportement sont **multiples** et très probablement **couplés** : endommagement mécanique, contraintes résiduelles d'origine thermique, fluage, oxydation, etc.

L'objectif de ce travail est donc la **l'évaluation des facteurs qui limitent la durée de vie d'un composite de type SiC/SiBC** élaboré par la **Société Européenne de Propulsion (SEP)**. Il repose sur l'étude du comportement mécanique à **haute température** et sous **atmosphère oxydante**.

La nouveauté des composites SiC/SiBC a nécessité en premier lieu une caractérisation physico-chimique fine de la matrice SiBC dans le **premier chapitre**. Elle est suivie d'un bref aperçu des travaux concernant les essais à hautes températures sous atmosphères inerte ou oxydante. La description des procédures et de la démarche expérimentale suivie pour ce travail concluent ce chapitre.

L'étude du comportement mécanique à haute température s'est déroulée en **quatre étapes**. Les trois premières constituent le **deuxième chapitre**. Il s'agit, dans un premier temps, d'étudier les **effets des contraintes résiduelles sur les mécanismes d'endommagement** matriciel. Ce travail a été effectué essentiellement sur un composite SiC/SiC classique puis il a été étendu à un composite SiC/SiBC. Dans un deuxième temps, le **comportement en fluage** du composite SiC/SiBC a été déterminé sous atmosphère inerte. Enfin, des essais d'oxydation sous charge sur une première série d'échantillons peu densifiés ont permis d'identifier les **principaux paramètres expérimentaux**.

Le troisième et dernier chapitre constitue une partie importante de l'étude : il concerne le **comportement mécanique à haute température du composite SiC/SiBC sous atmosphère oxydante**. Il repose sur des essais de fatigue statique et cyclique sous air à basse et à haute températures (700°C et 1200°C) sur deux versions du matériau (composites SiC/SiBC(E) et SiC/SiBC(F)).

La rédaction du mémoire se présente sous une **forme mixte**. L'**influence de la température sur l'endommagement** (chap. II, §1), le **comportement en fluage** (chap. II, §2) et la **caractérisation mécanique sous air** (chap. III) ont été résumés en français et détaillés sous forme de **projets de publication** en anglais en fin de mémoire. Cette forme présente l'avantage de condenser les résultats dans les projets de publication et de favoriser la diffusion du mémoire.

CHAPITRE I :

PRESENTATION DE L'ETUDE

CHAPITRE I : PRESENTATION DE L'ETUDE

I - LES COMPOSITES SiC/SiBC

I.1 - Origine

I.2 - Caractéristiques générales

I.3 - Comportement mécanique et endommagement

I.4 - Composition de la matrice

I.5 - Structure du SiBC

I.6 - Densité du matériau

II - CARACTERISATION MECANIQUE A HAUTE TEMPERATURE

II.1 - Le fluage

II.1.1 - Généralités

II.1.2 - Fluage des constituants

II.1.3 - Fluage des composites

II.2 - L'oxydation sous charge

III - PROCEDURES EXPERIMENTALES

III.1 - Appareillage de traction à chaud sous atmosphère inerte

III.2 - Appareillage de traction à chaud sous air

III.3 - Pilotage des essais longs

III.4 - Observation de l'endommagement

IV - LOGIQUE SUIVIE

Dans ce chapitre, sont introduits les composites SiC/SiBC avec les résultats d'analyses physico-chimiques sur la composition de la matrice. Une synthèse bibliographique sur les essais mécaniques à haute température est, ensuite, présentée, suivie d'un résumé des procédures expérimentales et de la démarche d'essai adoptée.

I - Les composites SiC/SiBC

I.1 - Origine

Les composites SiC/SiC sont constitués de fibres de carbure de silicium élaborées à partir de précurseurs organosiliciés sur lesquelles est déposée une matrice de carbure de silicium par infiltration en phase vapeur (CVI). Cependant, ce procédé d'élaboration conduirait à une liaison trop forte entre la fibre et la matrice : pour obtenir une bonne ténacité, il faut donc intercaler un troisième constituant appelé interphase. Par sa faible résistance en cisaillement, le pyrocarbone est particulièrement adapté et permet la déviation des fissures matricielles.

Malheureusement, le pyrocarbone, qui confère de très bonnes propriétés mécaniques au composite à l'ambiante, est aussi son point faible en température. En effet, le pyrocarbone commence à s'oxyder dès 450°C entraînant une chute des propriétés globales du composite.

Deux types de solutions ont été envisagées : améliorer la résistance à l'oxydation de l'interphase et/ou protéger l'interphase de l'environnement oxydant du composite. C'est la deuxième solution qui a été appliquée au matériau de cette étude.

Les protections en surface du composite telles qu'un dépôt de SiC après usinage sont efficaces pour un composite non endommagé. Cependant, lorsque le matériau s'endommage, les fissures qui apparaissent dans le composite sont autant de chemin d'accès vers l'interphase pour l'oxygène. En introduisant du bore dans la matrice, l'oxygène est en partie piégé sous forme d'oxydes de bore qui se forment à basse température et bouchent les fissures : c'est l'effet "cicatrisation" (figure 1). Grâce à cet effet, le composite SiC/SiBC conserve d'excellentes propriétés mécaniques jusqu'à des températures voisines de 1200°C.

I.2 - Caractéristiques générales

Le composite SiC/SiBC de l'étude présente de nombreuses similitudes avec les SiC/SiC classiques décrits, par ailleurs, avec précision par Guillaumat (1994). Ce composite a, pour renfort fibreux, un empilement de **strates** de tissus formés de **files** tissés à 0/90° (figure 2). Un fil est constitué d'environ 500 **fibres** de SiC. Il s'agit de fibres Nicalon NL202 d'environ 14µm de diamètre.

Sur ce renfort est d'abord déposée une couche de pyrocarbone par décomposition en température d'un gaz précurseur de type hydrocarbure.

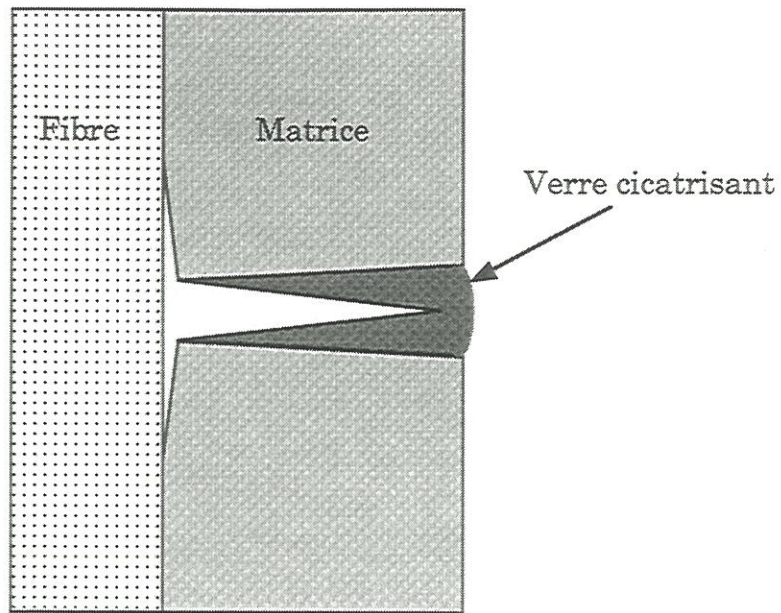


Figure 1 : Effet "cicatrisation"

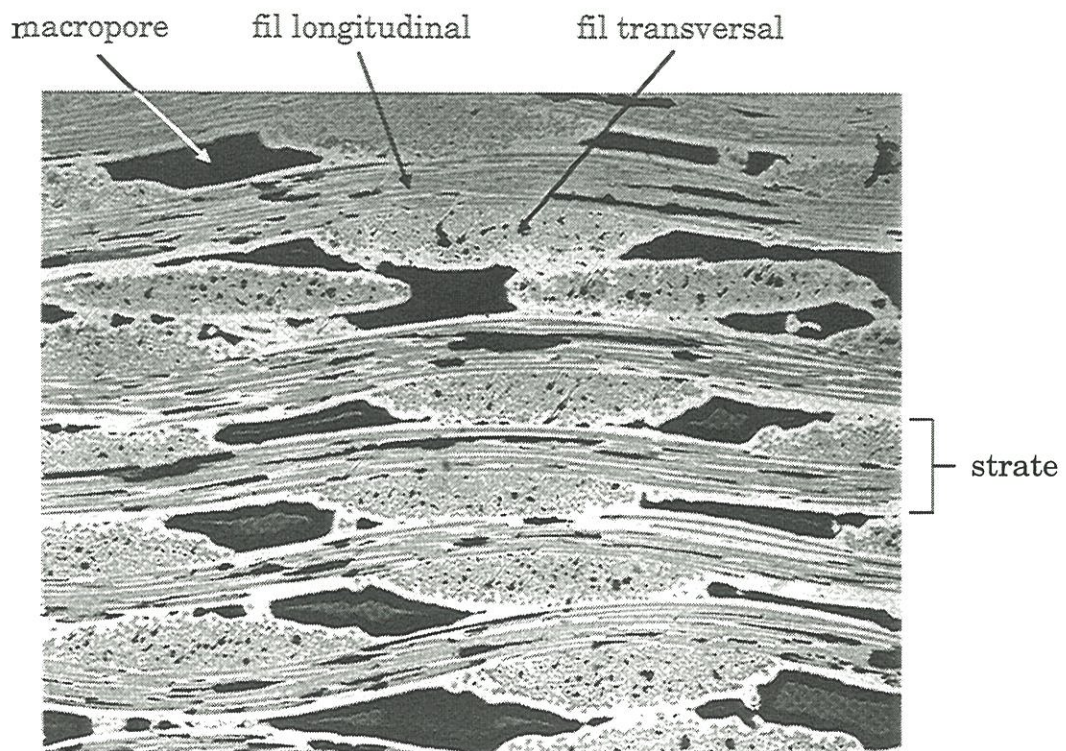


Figure 2 : Structure générale du composite SiC/SiBC

Par la même méthode d'élaboration, est ensuite déposée la matrice. Pour conserver le bénéfice des propriétés du SiC - en particulier sa résistance au fluage - la matrice est constituée d'une **alternance** de **SiC** et de **SiBC** (figure 3). Après usinage des éprouvettes, une dernière couche de SiC est déposée.

Cette méthode d'élaboration conduit à la présence de porosité dans le composite:

- une **porosité interne** constituée de micropores isolés au sein des fils
- une **porosité externe** constituée de macropores se situant entre les fils et en contact avec l'environnement extérieur (figure 2)

De même que la porosité, la matrice peut aussi être différenciée entre la **matrice intrafil** ou interne à l'intérieur des fils et la **matrice interfil** ou externe entre les strates (figure 3).

I.3 - Comportement mécanique et endommagement

L'origine de l'endommagement des SiC/SiC et des SiC/SiBC est multiple. Par **endommagement mécanique** on désigne la fissuration matricielle et les décohésions fibre/matrice associées qui apparaissent lors de sollicitations mécaniques.

Guillaumat et Aubard ont recensé **3 familles de fissures matricielles** qui se développent successivement pendant l'endommagement d'un composite SiC/SiC sous sollicitation de traction [Aubard 1992, Guillaumat 1994]:

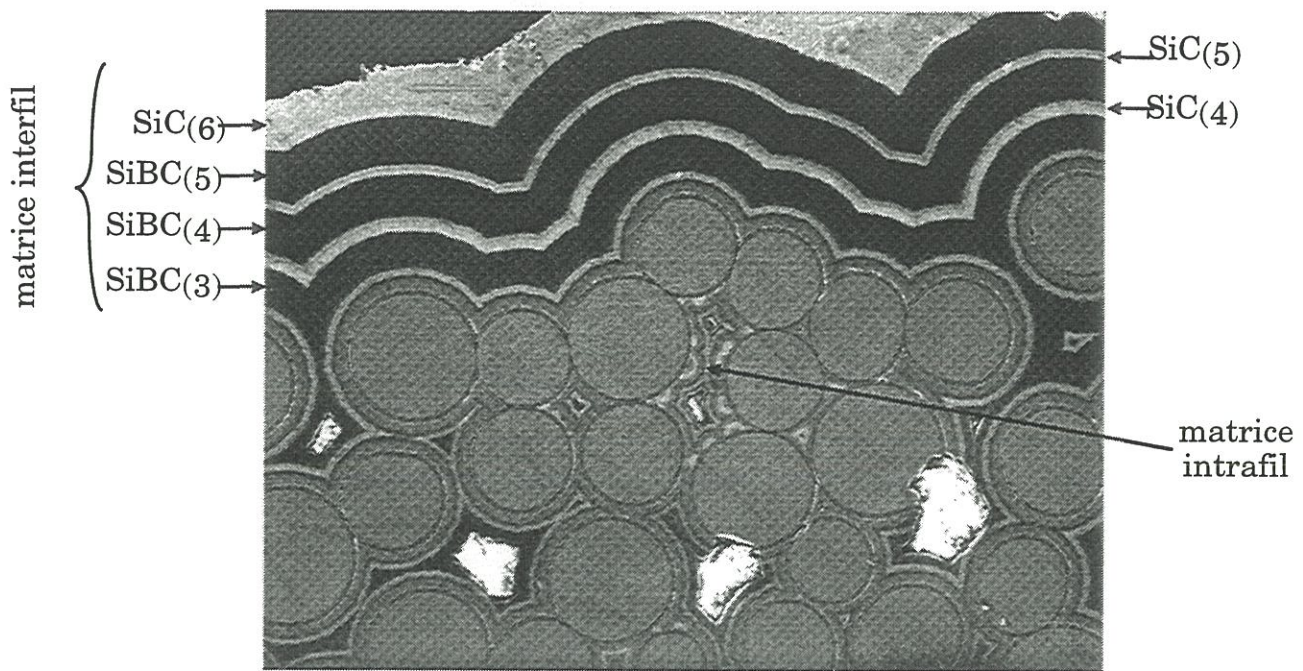


Figure 3 : Aspect général de la matrice SiBC

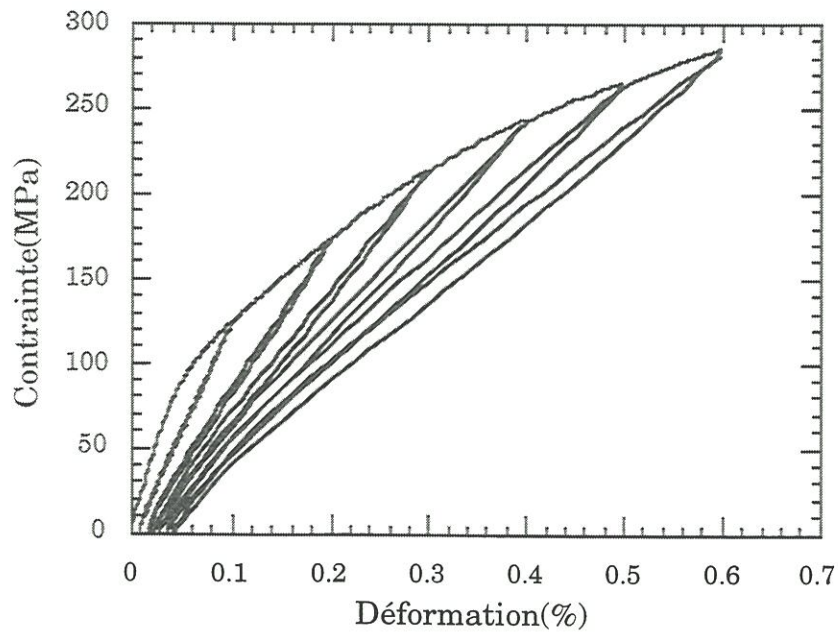


Figure 4 : Comportement en traction d'un composite SiC/SiBC

- 1ère famille : au niveau de l'**angle des macropores**
- 2ème famille : dans les **fils transverses**
- 3ème famille : dans les **fils longitudinaux**

Dans un essai de traction uniaxiale, ces trois familles se développent jusqu'à saturation de l'endommagement et sont responsables du comportement non linéaire du composite (figure 4). Dans cette étude, cet endommagement sera considéré **indépendant du temps et de l'environnement**, ce qui se justifie dans le cas de vitesses de sollicitation suffisamment grandes. Il peut, cependant, être sensible à la température par l'intermédiaire des contraintes résiduelles d'origine thermique.

L'origine de l'endommagement peut aussi provenir de l'**évolution au cours du temps d'un des constituants** (fluage de la fibre ou oxydation de l'interphase, par exemple). L'endommagement, dans ce cas, **dépend du temps** et peut éventuellement se développer jusqu'à la saturation.

Aucune donnée n'étant disponible sur le SiBC, une évaluation basée sur la loi des mélange permet de déterminer la rigidité de la matrice SiC/SiBC (tableau 1), un peu plus faible que celle du SiC CVI seul.

	fibre SiC	matrice SiC	matrice SiC/SiBC
E (GPa)	200	400	350
ν	0,25	0,2	-
α ($10^{-6}K^{-1}$)	2,9	4,3	-
densité	2,6	3,2	3

Tableau 1 : Quelques caractéristiques des constituants de SiC/SiC et SiC/SiBC

Le module élastique à l'origine d'un **SiC/SiC** est d'environ **240GPa**. A densification équivalente (10% de porosité ouverte), la rigidité d'un **SiC/SiBC** est ramenée à **200GPa**.

Les propriétés élastiques évoluent peu à basses températures. Au-delà de 1000°C, des chutes significatives peuvent être observées. Ainsi, lors des essais à 1200°C réalisés dans cette étude, les modules initiaux des SiC/SiC et des SiC/SiBC ont chuté respectivement de 10% et 20%.

I.4 - Composition de la matrice

La grande nouveauté des composites SiC/SiBC est apportée par la matrice qui lui confère sa résistance à l'oxydation. Cette matrice est, cependant, complexe et la nature de la phase SiBC méconnue.

La matrice est donc constituée de 5 couches SiBC intercalées entre des couches de SiC (figure 3). Ces couches sont numérotées dans l'ordre de leur élaboration : SiBC(1) est la première couche déposée tandis que SiBC(5) désigne la dernière.

Dans la matrice interfil, les 3 dernières couches SiBC sont relativement épaisses (plusieurs microns) et ont pu être analysées à la microsonde de Castaing (dont la résolution spatiale est 1µm). Les éléments Si, B, C et O étaient recherchés. Les compositions élémentaires moyennes suivantes ont été obtenues :

Couche	Si (%at)	B(%at)	C(%at)
SiBC(5)	9	57	34
SiBC(4)	7	61	32
SiBC(3)	11	53	36

Tableau 2 : Composition élémentaire des couches SiBC de la matrice interfil

Ces compositions varient suivant les échantillons et au sein de chaque échantillon. Il en est de même pour les épaisseurs des couches. De façon générale, les deux premières couches de SiBC sont très fines et poreuses dans la matrice interfil alors que, au sein des fils, ces couches semblent homogènes et plus épaisses (figure 5).

Les observations réalisées par Tenailleau en microscopie électronique en transmission (TEM) montrent que la couche SiBC(1) est constituée de nodules sphériques isolés témoignant d'une croissance particulière à cet endroit (figure 6). Des analyses par perte d'énergie des électrons (EELS) révèlent les compositions suivantes, dans la matrice intrafil :

Couche	Si (%at)	B(%at)	C(%at)
SiBC(2)	35	23	42
SiBC(1)	30	30	40

Tableau 3 : Composition élémentaire des premières couches SiBC de la matrice intrafil

Il apparaît que la composition du SiBC est différente dans la matrice interfil et la matrice intrafil : les couches SiBC situées au coeur des fils sont plus riches en silicium et plus pauvres en bore tandis que la proportion de

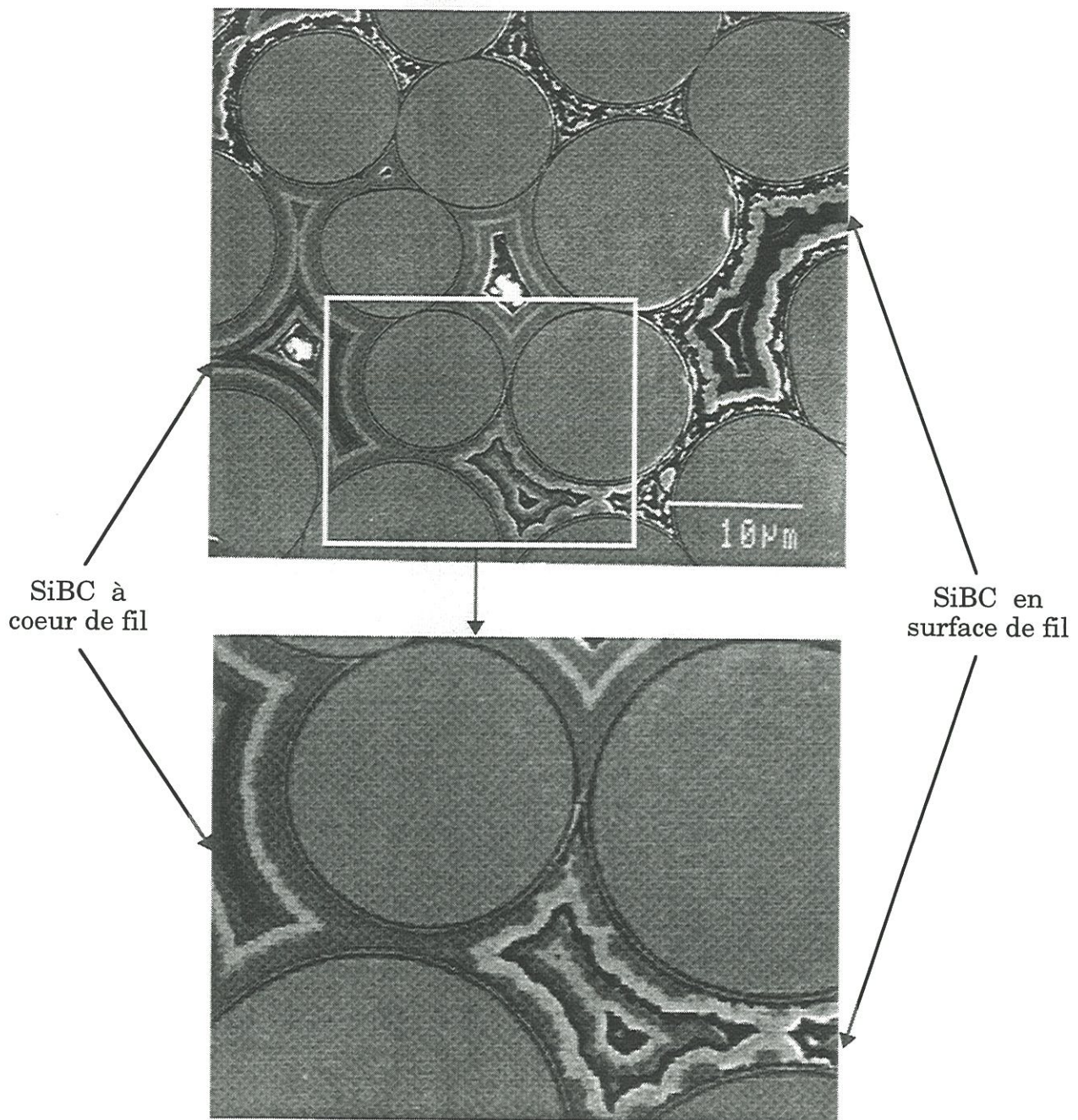


Figure 5 : Différence entre les premières couches SiBC à coeur et en surface de fil

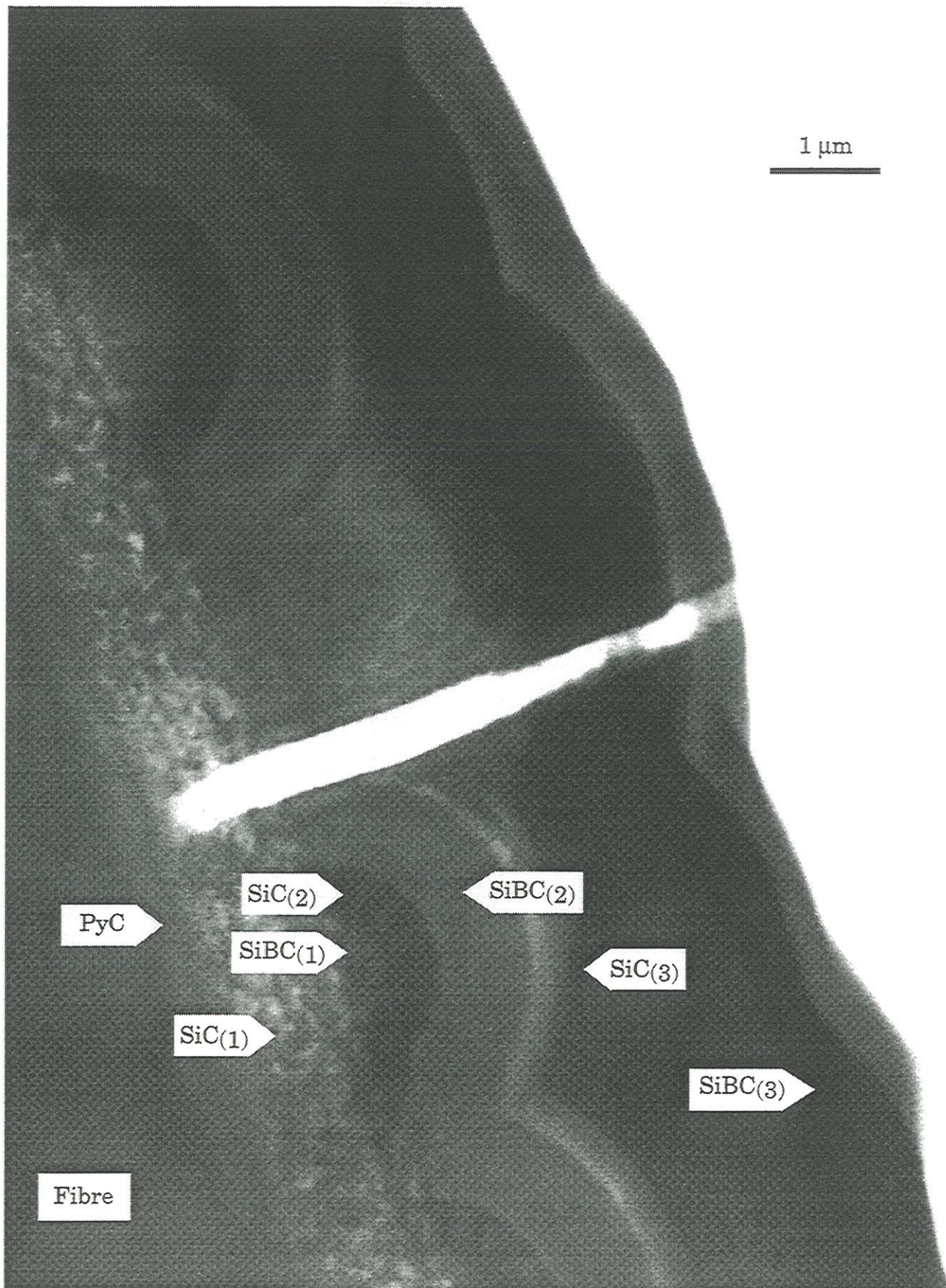


Figure 6 : Image TEM des premières couches de la matrice interfil

carbone reste sensiblement la même. Ceci pourrait provenir, lors de l'élaboration, d'une modification de la composition du mélange gazeux au cours de sa diffusion au sein des fils.

I.5 - Structure du SiBC

L'image TEM en fond sombre d'une zone située entre une couche SiC et une couche SiBC (figure 7) révèle deux phases nettement différenciées. Le SiC croît en cristaux colonnaires larges (50-100nm). Le SiBC présente de **fins domaines cohérents** larges de 20 à 50nm qui se développent dans le sens de la croissance sur 100 à 300nm. Ces domaines cohérents mal délimités laissent entre eux des zones dont le contraste rappelle celui des phases **amorphes**.

Les diffractions électroniques des couches SiBC montrent des anneaux de Debye-Sherrer dont l'indexation correspond au **réseau du SiC-β** (figure 8). Aucune raie correspondant à un carbure de bore cristallisé n'a été remarquée.

L'image TEM Haute Résolution en franges de réseau (figure 9) d'une zone similaire révèle un monocristal de SiC dont l'ordre se prolonge dans la couche de SiBC sur plus de 200nm.

Le SiBC est donc constitué de **cristallites de SiC** allongées dans le sens de la croissance et entourées par une **phase amorphe**. Le bore peut se situer en partie dans le réseau de SiC et en partie sous forme de carbure de bore amorphe.

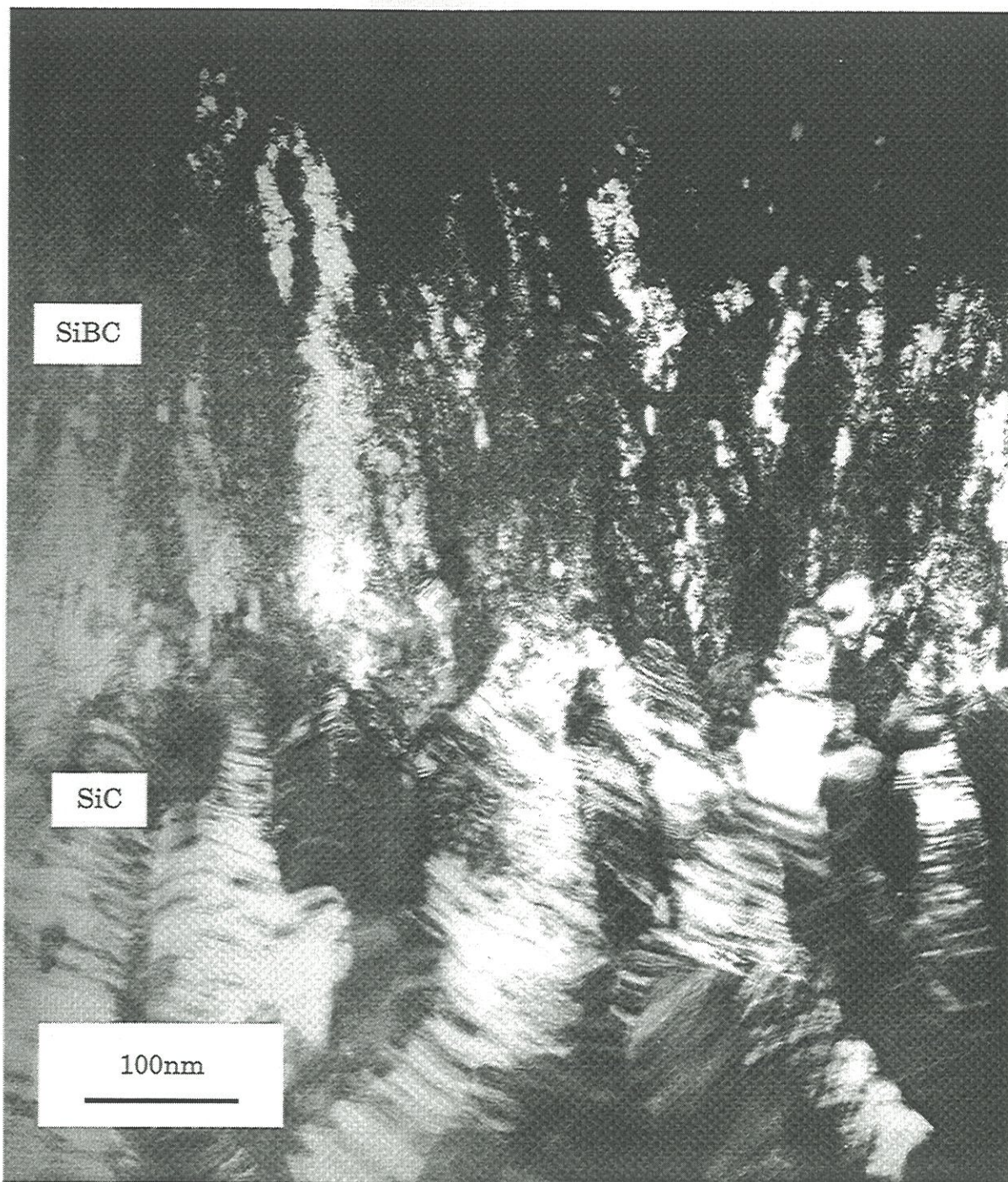


Figure 7 : Image en champ sombre à l'interface de deux couches SiC et SiBC
(raie (111) du SiC)

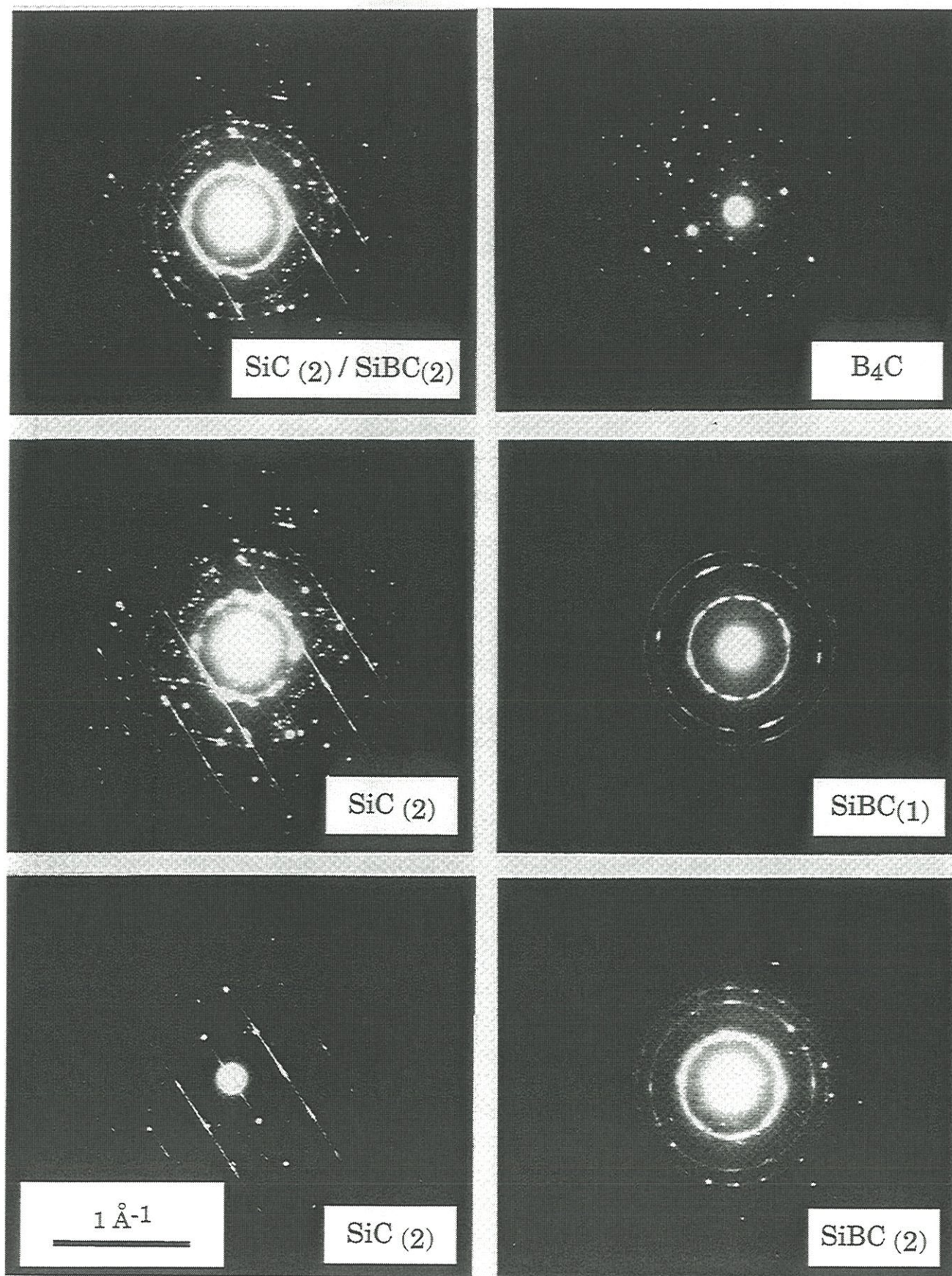


Figure 8 : Diagrammes de diffraction du SiC, SiBC et B₄C

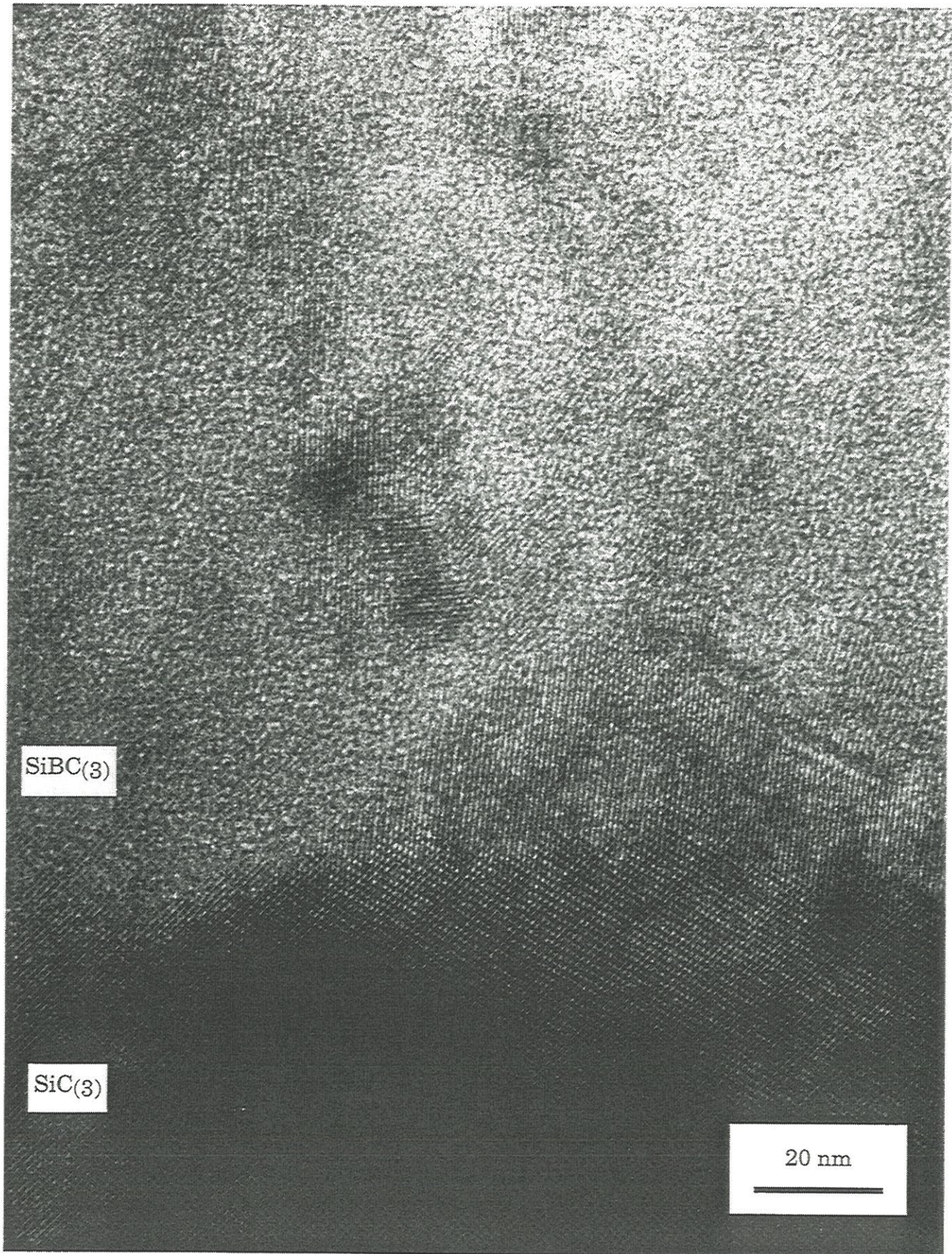


Figure 9 : Image TEM haute résolution de l'interface SiC(3)/SiBC(3)

I.6 - Densité du matériau

Le composite SiC/SiBC a été élaboré sous forme de plaques carrées de 200mm de côté. Il est apparu après élaboration que, sur les cinq plaques fabriquées, deux plaques présentaient une densité plus faible que les trois autres (tableau 4). De plus, cette variation est aussi présente au sein de chaque plaque, comme le montrent les mesures de densités.

	Plaque 1	Plaque 2	Plaque 3	Plaque 4	Plaque 5
Densité moyenne	1,99	2,02	2,12	2,10	2,05
(écart type)	(0,03)	(0,04)	(0,06)	(0,06)	(0,04)

Tableau 4 : Densité géométrique moyenne pour chaque plaque

Les variations de densité observées se corrèlent assez bien avec les variations de module élastique à l'origine qui, à partir de la plaque 3, a été systématiquement mesuré à l'ambiante avant essai (figure 10).

Ces variations de densité ne modifient pas seulement la fraction volumique de matrice mais aussi sa composition. Ainsi, la figure 11 montre que la première éprouvette de la plaque 1 comporte essentiellement deux couches de SiBC tandis que la deuxième éprouvette, plus dense, laisse nettement apparaître les cinq couches de SiBC attendues. Il est donc probable que ces deux éprouvettes ne se comporteront pas de la même façon sous atmosphère oxydante.

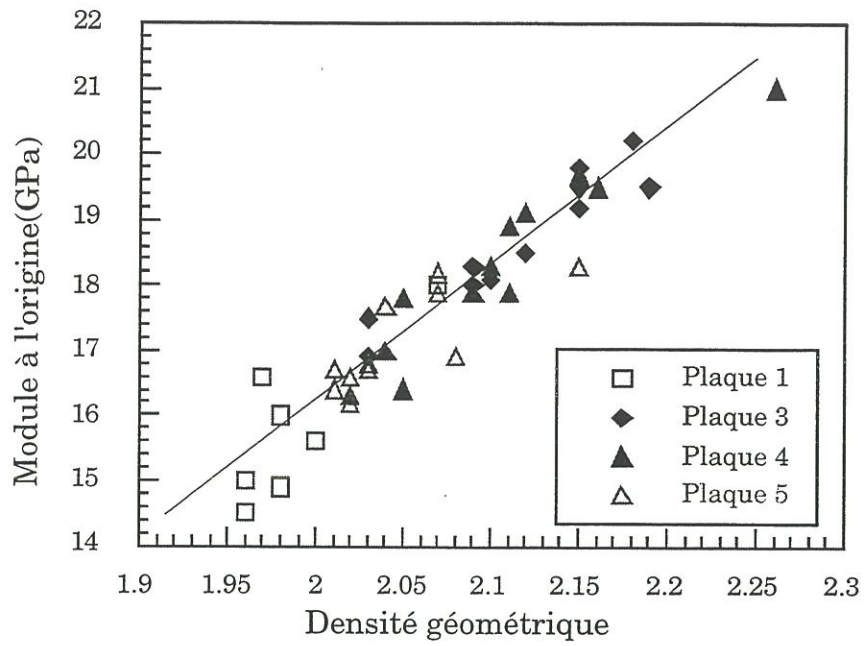


Figure 10 : Relation entre les densités géométriques et les modules à l'origine

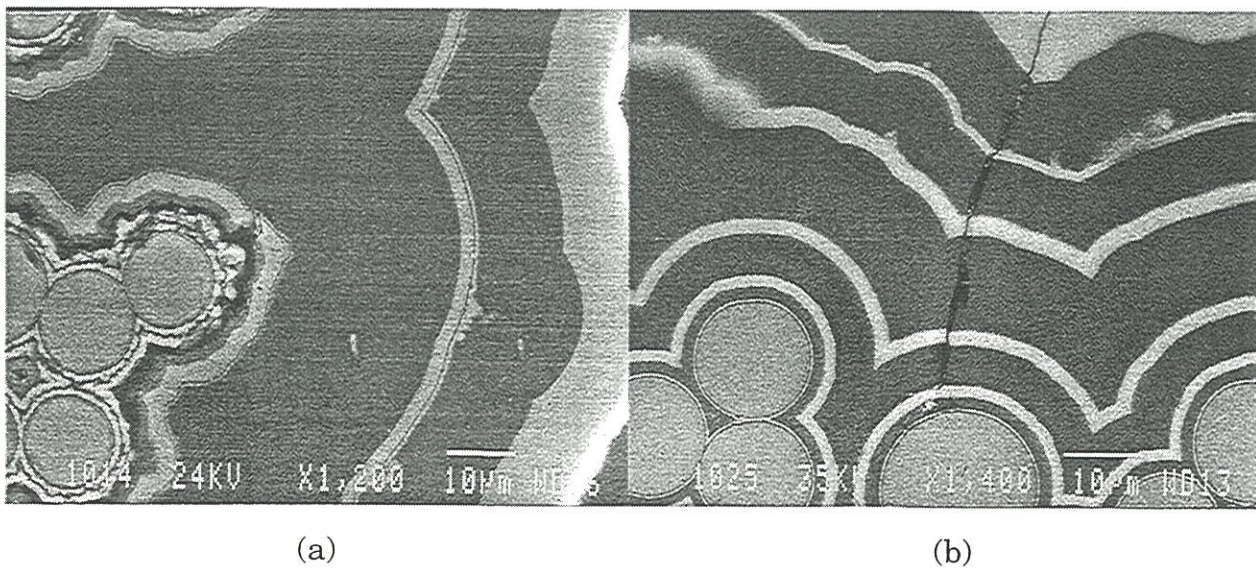


Figure 11 : Structure de la matrice des échantillons E101(a) et E102 (b) possédant une densité différente : E102 est plus dense que E101 (couches SiBC en sombre, couches SiC et fibres en clair)

II - Comportement mécanique à haute température des SiC/SiC

La finalité des composites thermostrostructuraux et en particulier des SiC/SiC est de supporter des sollicitations mécaniques à température élevée. La mise au point et l'amélioration de ces matériaux passent donc par une caractérisation mécanique à haute température afin de comprendre les mécanismes qui pilotent le comportement et la rupture dans les conditions réelles d'utilisation.

II.1 - Le fluage

II.1.1 - Généralités

Lorsqu'un composite est sollicité à température élevée, un ou plusieurs de ses constituants peuvent se comporter de façon viscoplastique entraînant un comportement viscoplastique du composite.

Cette viscoplasticité est caractérisée le plus souvent grâce à des essais de fluage qui permettent de mesurer l'évolution de la déformation sous chargement constant [François 1992]. La réponse du matériau pour un chargement et une température donnés montre trois régimes plus ou moins marqués :

- un régime primaire pendant lequel la vitesse de déformation décroît au cours du temps
- un régime secondaire pendant lequel la vitesse est constante

- un régime tertiaire pendant lequel la vitesse croît jusqu'à la rupture du matériau

Les méthodes de caractérisation du fluage ont été initialement développées pour des matériaux monolithiques (en particulier les métaux). Le principal paramètre retenu est la **vitesse de déformation en régime secondaire** $\dot{\epsilon}_s$. Cette vitesse, lorsqu'elle est représentée dans un diagramme $\ln \dot{\epsilon} = f(\ln \sigma)$ laisse apparaître des portions de droite, ce qui se traduit par une loi empirique du type :

$$\dot{\epsilon} = A \sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

A est une constante, n est l'exposant des contraintes et Q une énergie d'activation. La valeur de n est alors caractéristique du mécanisme de fluage qui intervient [Abbé 1990].

II.1.2 - Fluage des constituants

Le fluage de la fibre SiC ex-PCS Nicalon a fait l'objet de plusieurs études [Simon 1984, Bodet 1993a]. Il apparaît tout d'abord que cette fibre est instable à partir de 1100°C-1200°C. La fibre, en effet, n'est pas composée seulement de SiC pur mais contient aussi du carbone libre et une phase SiC_xO_y . La décomposition de cette phase en CO et en SiO associée à la croissance des grains de SiC entraîne une augmentation de la viscosité globale de la fibre. Cela se traduit par l'absence de régime secondaire, particulièrement à 1200°C (figure 12) [Bodet 1993a, Tressler 1993, DiCarlo 1995].

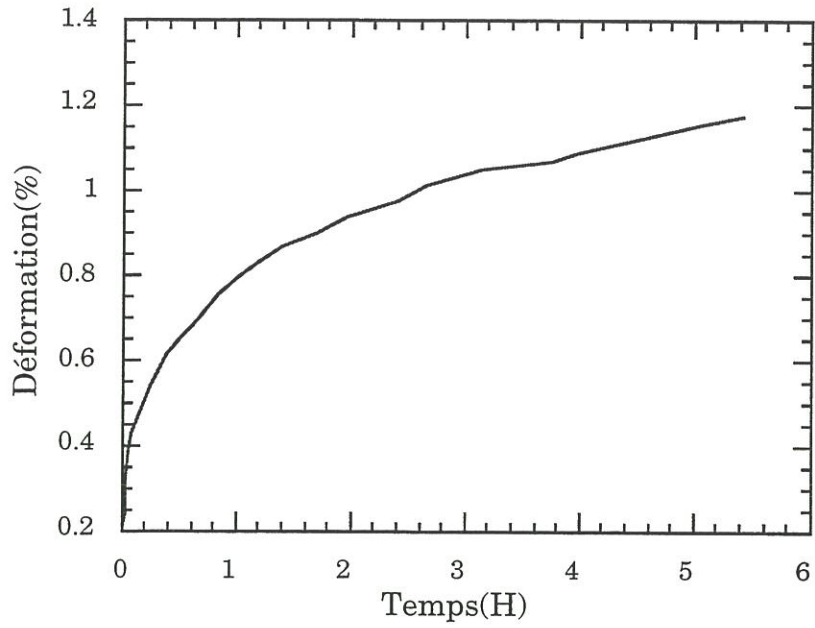


Figure 12 : Courbe de fluage d'une fibre Nicalon à 1200°C [Bodet,1993]

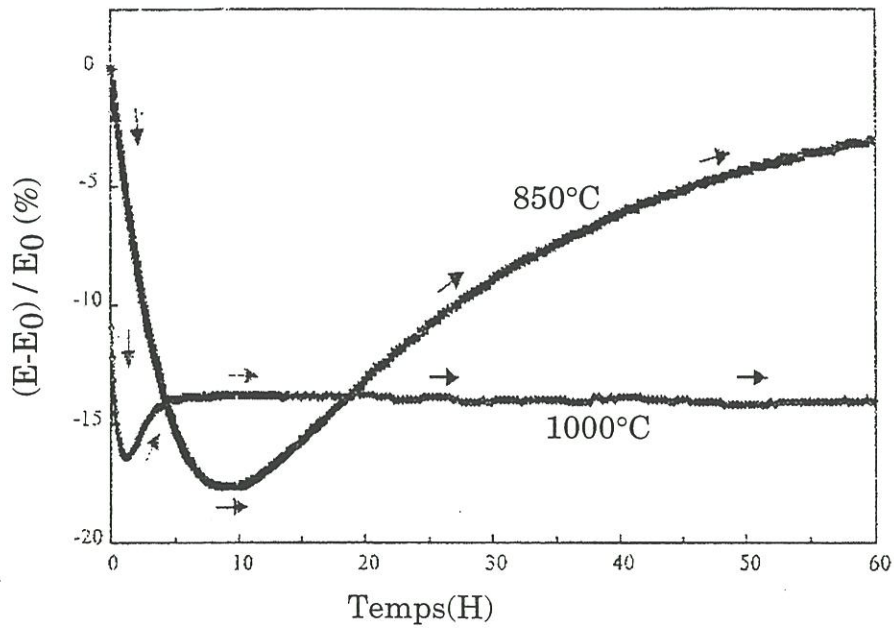


Figure 13 : Evolution de la rigidité d'un SiC/SiC à chaud sous atmosphère oxydante [Cutard,1993]

Une autre conséquence de l'instabilité chimique de la fibre Nicalon est le rôle prépondérant de l'environnement de la fibre pendant le fluage qui conditionne la vitesse de décomposition de la phase SiC_xO_y . Ainsi, la fibre évolue moins vite sous CO que sous argon pour une contrainte et une température données [Bodet 1993b, Jia 1993]. De même, les durées de vie sous air sont typiquement plus grandes que sous atmosphère neutre grâce à la **formation de silice à la surface** de la fibre qui limite la diffusion des gaz issus de la décomposition de la phase SiC_xO_y [Tressler 1995, Bodet 1993a].

La plupart des études sur le fluage du SiC monolithique concernent du SiC élaboré par frittage. Le SiC élaboré par CVD a fait l'objet de quelques travaux sur le fluage [Carter 1984, DiCarlo 1986 et Courtright 1991]. Dans tous les cas, le SiC apparaît nettement plus résistant au fluage que la fibre (facteur 100 minimum).

II.1.3 - Fluage des composites

Le fluage d'un composite est complexe car, en plus du fluage de chacun des constituants, il met en jeu la **liaison fibre/matrice** et **l'endommagement éventuel des constituants**.

Ainsi, dans le cas d'un SiC/SiC, il y a fluage de la fibre et endommagement de la matrice [Abbé 1990, Holmes 1993]. Inversement, dans le cas où la matrice est vitrocéramique, c'est le fluage de la matrice qui est prépondérant [Kervadec 1992] alors que dans le cas d'un composite $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$, il y a fluage de la fibre et progression de la décohésion

fibre/matrice [Lamouroux 1994]. Ces exemples illustrent la variété des mécanismes de fluage et la difficulté de les réunir dans un modèle unique.

En fluage, le composite est traditionnellement traité comme un matériau monolithique et seule la vitesse de déformation en régime secondaire est prise en considération. Cette approche se révèle, cependant, trop globale et ne permet pas de traiter le fluage primaire, souvent prépondérant.

II.2 - L'oxydation sous charge

Les effets de l'environnement sur les composites SiC/SiC ont été initialement mis en évidence lors de vieillissement sous air suivis d'observations microscopiques [Cojean 1992] ou d'essais mécaniques au cours desquels une chute des propriétés était souvent constatée [Filipuzzi 1991, Frety 1992].

Cette chute provient de **l'oxydation du pyrocarbone** remplacé par de la **silice** qui, en créant une **liaison forte** entre la fibre et la matrice, provoque une fragilisation du composite [Filipuzzi 1991, Frety 1992 et Cutard 1993]. Ainsi, la consommation du pyrocarbone entraîne une chute de la rigidité en début d'essai suivie, au fur et à mesure de la production de silice d'un accroissement de la rigidité (figure 13).

Cependant, avec la mise en place d'un revêtement, ce type de caractérisation n'est plus suffisant pour rendre compte de la sensibilité du matériau à l'environnement. En effet, dès que le matériau est soumis à une

contrainte suffisante, des **fissures apparaissent** et permettent **l'accès de l'oxygène** jusqu'à l'interphase [Raghuraman 1994].

En 1982, Dauchier et al. mentionnaient déjà des essais de flexion à chaud sur des SiC/SiC mettant en évidence une chute de la résistance en flexion à partir de 1000°C [Dauchier 1982]. Avec des essais mécaniques similaires, Gomina a montré que les mécanismes de rupture changeaient au delà de 700°C avec une rigidification de la liaison fibre/matrice et de faibles déformations à rupture [Gomina 1991]. Les essais de flexion à chaud ont l'avantage d'être plus simples à mettre en oeuvre et nécessitent des éprouvettes de faibles dimensions. Cependant, l'interprétation de ces essais n'est pas aisée car le champ de contrainte est complexe [Abbé 1990] et peut être perturbé par du cisaillement interlaminaire [Gomina 1991].

Pluvinage a réalisé des essais de traction à chaud sous air et sous argon sur des composites SiC/SiC [Pluvinage 1993]. Il a montré que les effets de l'oxydation étaient **beaucoup plus importants sous charge**. A 900°C et à 1300°C, la déformation à rupture est divisée par 2 sous air alors qu'elle augmente sous argon témoignant ainsi des effets de l'environnement. L'observation des faciès de rupture révèle un mode mixte de rupture : des ruptures de type fragile près de la surface et de type ductile à coeur. Les ruptures de type fragile sont associées à la présence de silice à l'interphase fibre/matrice. Des résultats similaires ont été obtenus par Jenkins à 1000°C montrant une fragilisation du composite [Jenkins 1994].

Le temps est un facteur important en oxydation et les essais de traction monotone jusqu'à rupture ne sont pas toujours adaptés pour caractériser les

mécanismes d'oxydation. En effet, si le temps intervient implicitement à travers les vitesses de mise en charge, il est difficile de découpler les mécanismes d'oxydation des mécanismes d'endommagement purement dus au chargement. En réalisant des essais de **vieillessement sous charge constante**, Cutard a montré une relation entre les **pertes de rigidité** dues à l'oxydation du pyrocarbone et le **niveau de contrainte appliqué** qui conditionne le nombre et l'ouverture des fissures [Cutard 1993].

Des essais de fatigue à chaud ont aussi été réalisés [Elahi 1994 et Evans 1995] et ont surtout montré que **les effets de l'environnement étaient prédominants sur les effets de fatigue**. Ainsi, les durées de vie en fatigue sont beaucoup plus grandes à l'ambiante qu'à haute température. Elles sont, d'autre part, sensiblement égales sous chargements statiques et cycliques à des contraintes maximales similaires.

Il ressort finalement des récentes études que les essais en température sont complexes à mettre en oeuvre et font intervenir de nombreux paramètres : la température, la contrainte appliquée, la vitesse de sollicitation, le temps, l'environnement, etc. Cette contradiction entre un petit nombre d'essais possibles et un grand nombre de paramètres rend l'interprétation difficile.

III - Procédures expérimentales

III.1 - Appareillage de traction à chaud sous atmosphère inerte

Les essais de traction à haute température et sous argon ont été réalisés sur une machine de traction électromécanique Instron 8562 (figure 14). Cette machine est équipée d'un **four inductif** de 10cm de hauteur placé entre les mors hydrauliques : il s'agit d'un système de traction "à **mors froids**" où seule la partie centrale de l'éprouvette est chauffée (figure 15). L'extrémité des talons de l'éprouvette reste donc à température ambiante dans les mors refroidis à l'eau. Cela nécessite des éprouvettes longues (20cm).

Une cellule de force de 50kN a été montée. La fréquence de sollicitation maximale en fatigue cyclique est de 1Hz. La déformation est mesurée grâce à un extensomètre à contact par l'intermédiaire de couteaux en SiC et sur une longueur de jauge de 25mm. Sur cette longueur, le gradient de température est **inférieur à 30°C** jusqu'à 1200°C. La température est contrôlée à l'aide de deux thermocouples et d'un pyromètre optique.

L'éprouvette, le four, les mors et l'extensomètre sont confinés dans une enceinte hermétique dans laquelle un vide primaire est maintenu pendant quelques heures puis remplacé par de l'argon à une pression de 50kPa. La zone utile de l'éprouvette est, ensuite, chauffée à la vitesse de 50°/min jusqu'à 1200°C. Lorsque la consigne est atteinte, l'extensomètre est mis en place. Un délai d'une heure est nécessaire à la stabilisation thermique.

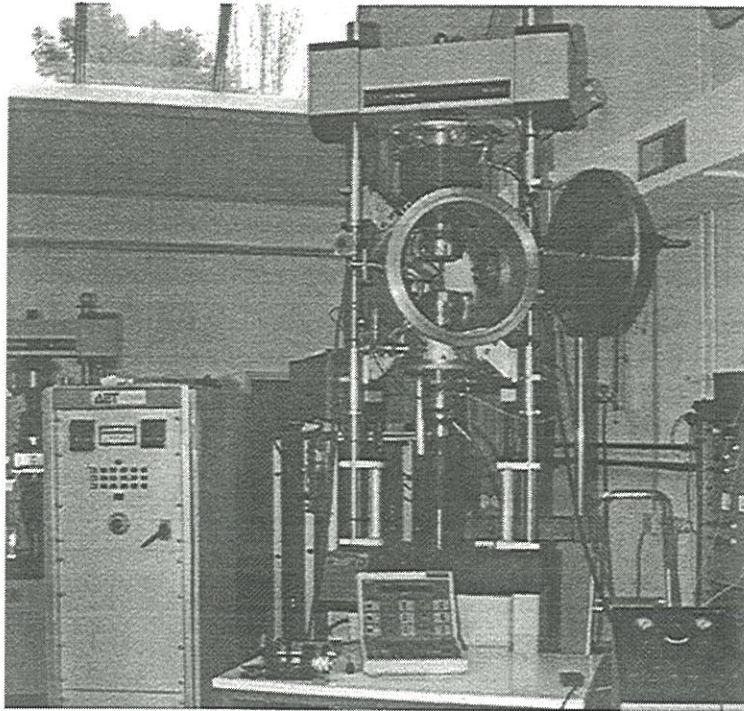


Figure 14 : Appareillage de traction sous atmosphère contrôlée

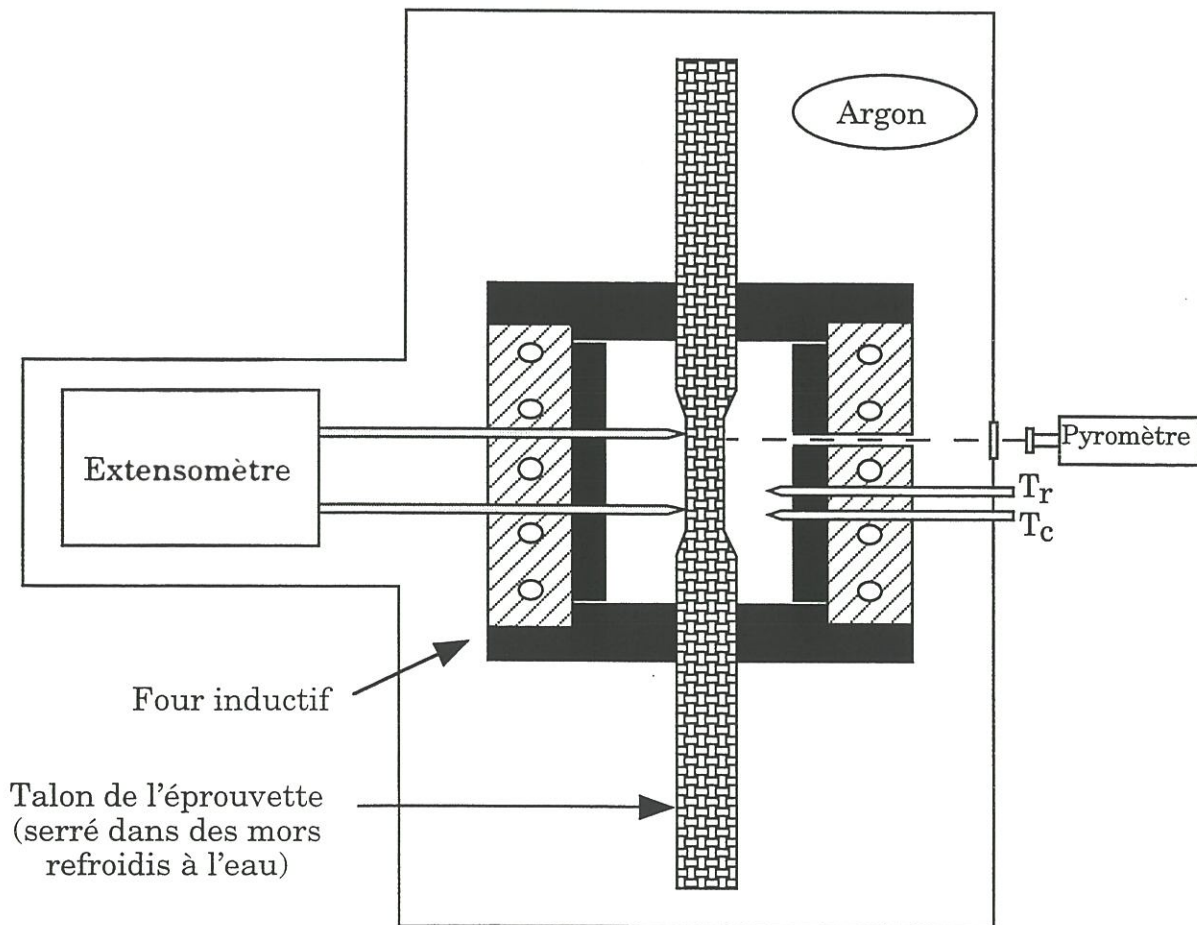


Figure 15 : Schéma de l'appareillage de traction sous atmosphère contrôlée

III.2 - Appareillage de traction à chaud sous air

Cet appareillage présente de nombreuses similitudes avec le précédent. Il s'agit, là encore, d'un système "à mors froids" pour des éprouvettes de 20cm de long. Un **four résistif amovible** à résistance de platine de 9cm de haut a été monté sur une machine de traction hydraulique Instron 8501 (figure 16). Cette machine possède une cellule de force de 100kN et est capable de travailler en fatigue cyclique jusqu'à une fréquence de 50Hz.

La déformation est mesurée grâce à un extensomètre MTS refroidi à l'eau et maintenu en contact sur l'éprouvette par des lames de rappel. Les couteaux de contact sont en alumine et des écrans refroidis protègent l'extensomètre. La longueur de jauge est aussi 25mm.

La température du four est contrôlée par deux thermocouples. La calibration en température du four a été réalisée au moyen d'une éprouvette équipée de thermocouples et a montré que, dans la zone utile, le gradient de température variait de **40°C pour 700°C à 25°C pour 1200°C**.

Le four ayant une inertie thermique importante, il est d'abord mis en chauffe, puis placé autour de l'éprouvette. L'extensomètre est, ensuite, mis en place. Afin de diminuer le bruit du signal de déformation, des bouchons isolants ont été fixés sur les couteaux pour limiter les courants de convection et un carter de protection en aluminium a été mis autour de l'extensomètre pour améliorer la régulation de sa température. Le bruit du signal de déformation est, ainsi, **inférieur à 0,001%** (0,25µm).

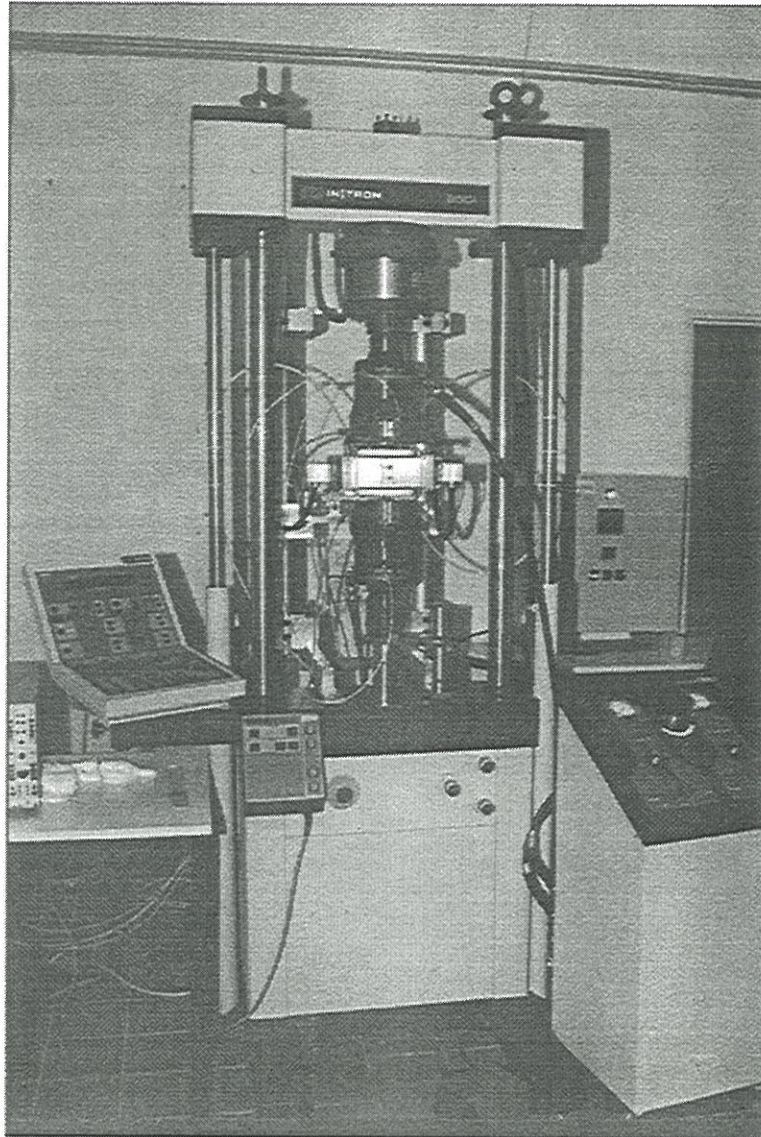


Figure 16 : Appareillage de traction sous air

La stabilisation thermique s'est révélée assez longue (>3H) à cause de la mauvaise conductibilité thermique des couteaux en alumine. Pour réduire le temps de stabilisation à 1200°C, les couteaux ont, donc, été préchauffés dans de four avant sa mise place.

III.3 - Pilotage des essais longs et mesure des modules d'élasticité

Il est apparu important, à l'issu des premiers essais de fatigue statique et cyclique, de connaître l'évolution de module d'Young en cours d'essai. Une méthode relativement simple à mettre en oeuvre consiste à effectuer des cycles de déchargement/rechargement. Il aurait été beaucoup trop fastidieux d'opérer manuellement. Il a donc été décidé que les essais seraient **pilotés par ordinateur**. Un programme informatique en HP Basic a donc été adapté à partir de programmes antérieurs de fatigue. Il permet d'effectuer des cycles de caractérisation à des instants choisis à l'avance. Les données issues de ces cycles sont stockées au fur et à mesure.

Un deuxième programme a été écrit pour le traitement des données. Pour chaque cycle sont extraites les déformations extrêmes, les pentes des parties linéaires et la surface des cycles. Les pentes des parties linéaires, similaires en chargement et en déchargement, ont été assimilées au module élastique du matériau.

III.4 - Observation de l'endommagement

Différentes techniques ont été utilisées pour observer et caractériser la fissuration matricielle. Pour identifier les séquences d'endommagement à

température ambiante des composites SiC/SiBC, la méthode des essais de **traction avec suivi in-situ de l'endommagement** par microscopie optique a été utilisée.

Les éprouvettes sont polies au préalable puis installées sur une machine de traction électromécanique équipée d'un microscope optique (figure 17). Ce microscope est monté sur une platine autorisant les déplacements dans les 3 directions de l'espace. Une caméra permet l'acquisition des images et leur stockage sur un magnétoscope. L'endommagement peut donc être suivi jusqu'à la rupture.

Pour évaluer l'influence de la température sur l'endommagement, des éprouvettes polies ont aussi été utilisées. Ces éprouvettes ont été endommagées à haute température dans l'appareillage de traction à chaud et sous atmosphère inerte décrit précédemment. Après refroidissement, les éprouvettes sont examinées au microscope optique ou à l'aide de l'appareillage précédent de suivi in-situ sous effort de traction, ce qui permet d'ouvrir les fissures pour les rendre plus visibles.

Pour observer, enfin, l'endommagement sur des éprouvettes ne devant plus subir d'essais, une préparation destructive pour la microscopie est réalisée : les éprouvettes sont découpées et enrobées dans de la résine puis polies. Les plans d'observation correspondent aux trois axes du matériau (figure 18). Les fissures n'étant pas toujours suffisamment ouvertes pour être visibles, une attaque chimique au réactif de Murakami (mélange de NaOH, $K_3Fe(CN)_6$ et H_2O porté à ébullition) permet de les révéler toutes.

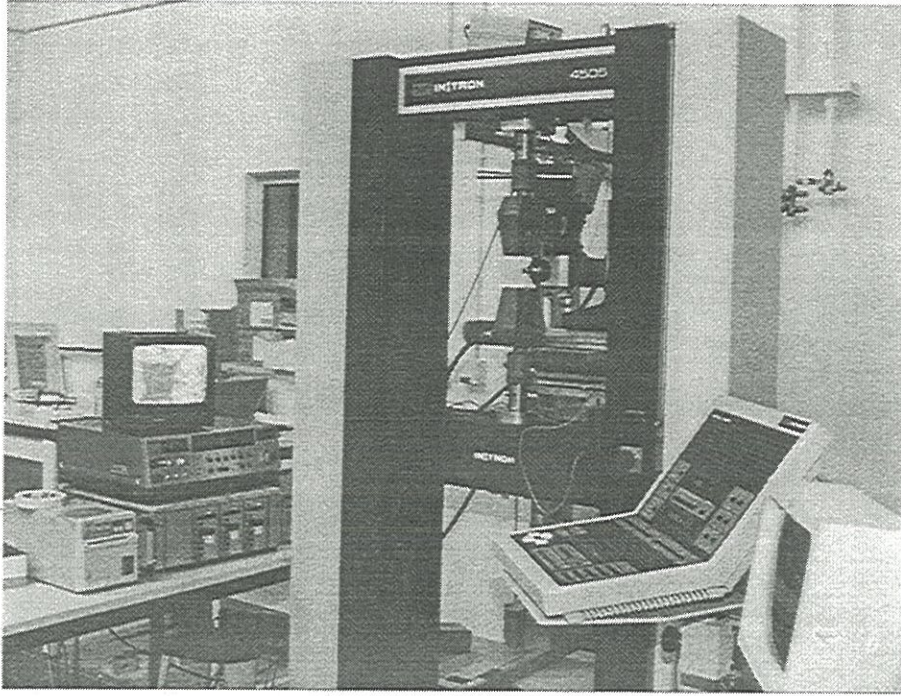


Figure 17 : Appareillage de traction avec visualisation de l'endommagement

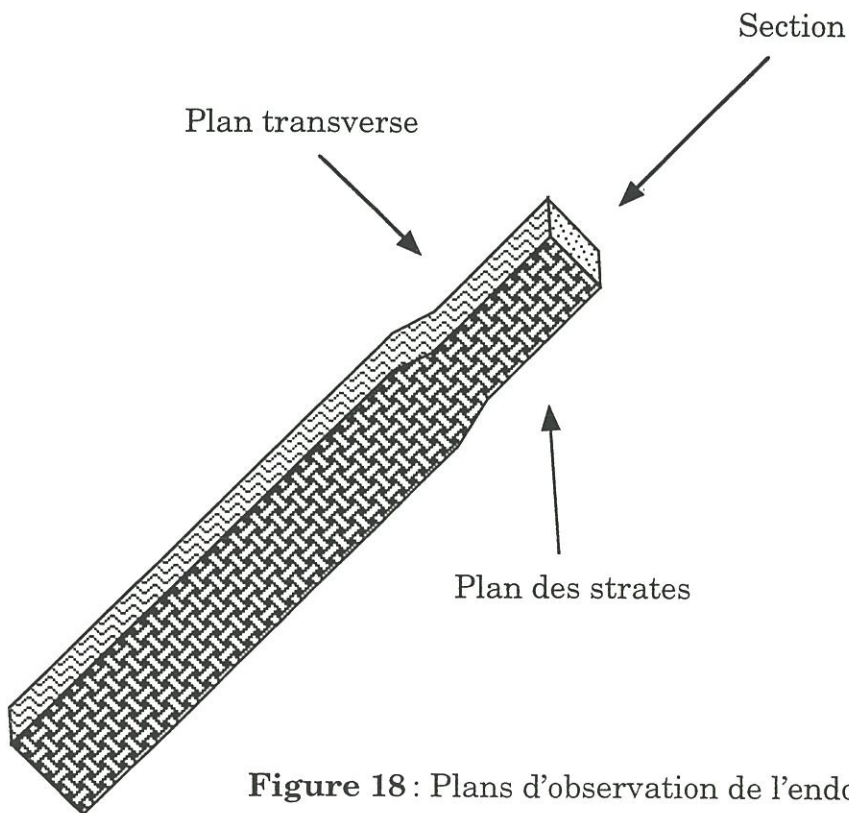


Figure 18 : Plans d'observation de l'endommagement

IV - Logique suivie

Les effets de la température sur le comportement auxquels on peut raisonnablement s'attendre, sont multiples. Les trois principaux effets sont les suivants :

1 - la dépendance des contraintes résiduelles avec la température qui agit directement sur les **mécanismes d'endommagement mécaniques** (décrits au §I.3).

2 - la **viscoplasticité d'un ou plusieurs constituants** qui peut éventuellement aboutir à de l'endommagement sous forme de décohésions ou de ruptures

3 - **l'oxydation des constituants** qui peut se traduire par une altération de la liaison fibre/matrice et des ruptures de fibres

Pour caractériser ces différents effets, les trois hypothèses suivantes sur la nature des couplages entre ces effets semblent réalistes.

Hypothèse 1 : l'effet 1 (contraintes résiduelles) est immédiat et indépendant du temps. Il dépend de la température mais n'est pas affecté par les phénomènes de viscoplasticité et d'oxydation. Il conditionne l'endommagement initial.

Hypothèse 2 : les effets 2 et 3 (viscoplasticité et oxydation) sont affectés par les contraintes résiduelles à travers l'endommagement initial seulement mais sont découplés entre eux.

Hypothèse 3 : le rôle de la matrice (SiBC ou SiC) n'est pas prépondérant relativement aux effets 1 et 2. C'est surtout vis à vis de l'oxydation qu'intervient la nature de la matrice.

Sur la base de ces hypothèses, une méthodologie de caractérisation du comportement thermomécanique a été construite (figure 19). Il s'agit, en premier lieu, de caractériser l'influence de la température sur les mécanismes d'endommagement, ce qui revient à caractériser l'**état initial**. Cette démarche est fondée sur des essais de traction destinés à générer différents niveaux d'endommagement (en contrainte ou en déformation) et réalisés à différentes températures. Le degré d'endommagement est mesuré en termes de nombre de fissures matricielles. Cette étude a été menée sur un composite SiC/SiC puis a été étendue par quelques essais au composite SiC/SiBC en vertu de l'hypothèse 3.

En deuxième lieu, les effets de viscoplasticité sont caractérisés grâce à des essais de fatigue statique et cyclique sous atmosphère inerte. Les essais sont directement effectués sur le composite SiC/SiBC mais, là encore, les résultats ont été étendus aux SiC/SiC par quelques essais pour préciser le rôle de la matrice (bien qu'il ne soit pas estimé prépondérant dans ce cas).

Il n'est pas possible de caractériser les effets de l'oxydation indépendamment des effets de fluage à haute température (au delà de

Contraintes résiduelles

Comportement
à $t=0$
SiC/SiC, SiC/SiBC
(Plaque 1)

Viscoplasticité

Essais sous
atmosphère neutre
SiC/SiC, **SiC/SiBC**
(Plaques 3 et 4)

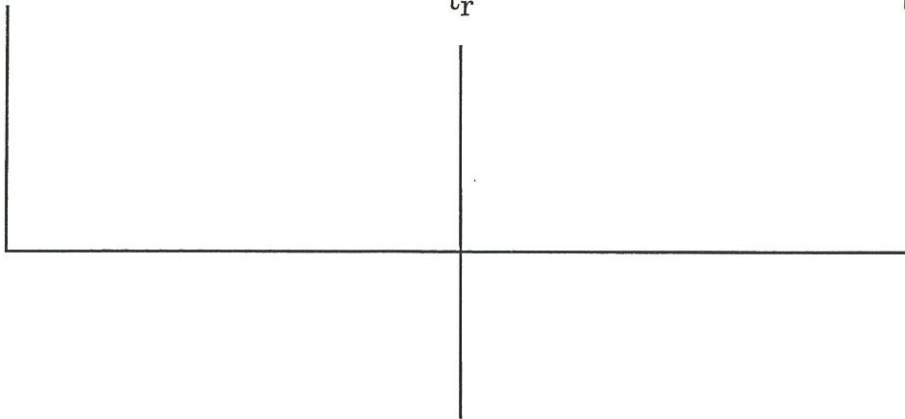
Oxydation

Essais préliminaires
sous air
SiC/SiBC
(Plaques 1 et 2)

Endommagement initial

$\varepsilon(t)$
 $E(t)$
 t_r

$\varepsilon(t)$
 $E(t)$
 t_r



choix des paramètres
significatifs et des
conditions expérimentales

**Essais sous
air**
SiC/SiC, **SiC/SiBC(E)**
SiC/SiBC(F)
(Plaques 3, 4 et 5)

Figure 19: Schéma de la démarche expérimentale globale

1100°C). Par contre, si ces effets sont découplés (hypothèse 2), il est possible de remonter aux effets de l'oxydation par différence entre le comportement sous air et sous atmosphère inerte.

Deux difficultés perturbent cependant cette démarche. Tout d'abord, le manque de références sur le comportement des composites SiC/SiBC sous atmosphère oxydante rend difficile le choix des paramètres significatifs et des conditions expérimentales compte-tenu du nombre limité d'éprouvettes disponibles. Ensuite, la dispersion du matériau et, en particulier, la faible densification des deux premières plaques ont rendu délicat un plan global d'expérience.

Il a donc été décidé de procéder à une **caractérisation préliminaire** sous air du composite SiC/SiBC sur les deux premières plaques qui a permis d'établir les conditions expérimentales pour la caractérisation plus fine des trois dernières plaques.

CHAPITRE II :

LES ESSAIS PRELIMINAIRES

CHAPITRE II : LES ESSAIS PRELIMINAIRES

I - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LES MECANISMES D'ENDOMMAGEMENT D'UN COMPOSITE SiC/SiC

(Projet de publication P1)

I.1 - Introduction

I.2 - Résultats expérimentaux

I.2.1 - Influence de la température sur l'endommagement

I.2.2 - Mécanismes d'endommagement d'un composite SiC/SiC

I.3 - Calculs des contraintes résiduelles

I.3.1 - Résultats des calculs

I.3.2 - Interprétation

I.4 - Conclusion

II - COMPORTEMENT EN FLUAGE D'UN COMPOSITE SiC/SiBC

(Projet de publication P2)

II.1 - Introduction

II.2 - Résultats des essais

II.2.1 - Fatigue statique

II.2.2 - Fatigue cyclique

II.2.3 - Fluage des composites SiC/SiC

II.3 -Interprétation

II.3.1 - Mécanismes de fluage

II.3.2 - Comportement en fluage de la fibre dans le composite

II.3.3 - Effet de l'endommagement

II.3.4 - Effet d'un chargement cyclique

II.3.5 - Cas des composites SiC/SiC

II.4 - Conclusion

III - ESSAIS PRELIMINAIRES D'OXYDATION SOUS CHARGE

III.1 - Résultats de fatigue statique sous air

III.1.1 - Effet de la température d'endommagement

III.1.2 - Effet de la température d'oxydation et de la contrainte

III.2 - Résultats des essais de fatigue cyclique sous air

III.2.1 - Paramètres d'essai

III.2.2 - Evolution des déformations

III.2.3 - Evolution de la rigidité

III.2.4 - Durées de vie

III.3 - Exploitation des essais préliminaires sous air

III.4 - Méthodologie expérimentale adoptée pour les essais de fatigue cyclique sous air

Dans ce chapitre, l'influence de la température sur les mécanismes d'endommagement de composites SiC/SiC et le comportement en fluage de composites SiC/SiBC sont décrits aux paragraphes I et II et donnent lieu à deux projets de publication (respectivement P1 et P2). Ces deux paragraphes sont suivis des résultats des essais préliminaires d'oxydation sous charge réalisés sur les plaques 1 et 2 de composite SiC/SiBC (moins denses) et destinés à la détermination des paramètres significatifs.

I - Influence de la température sur les mécanismes d'endommagement d'un composite SiC/SiC (Projet de publication P1)

I.1 - Introduction

La différence entre les coefficients de dilatation de la fibre et de la matrice dans les composites SiC/SiC entraîne l'apparition de contraintes résiduelles dans chacun des constituants lorsque le composite est à une température différente de la température d'élaboration.

Les mécanismes d'endommagement des SiC/SiC, mis en évidence par ailleurs par Aubard et Guillaumat, sont intimement liés à la valeur de ces contraintes dans la matrice [Aubard 1992 et Guillaumat 1994]. Dans ce chapitre, des essais de traction uniaxiale à température ambiante et à 1200°C ont été effectués sur des SiC/SiC afin d'évaluer les effets de la température sur l'endommagement. Ces essais ont été complétés par des essais de

traction à température ambiante sur des composites SiC/SiBC présentant une matrice sensiblement différente de la matrice SiC.

Afin de valider l'interprétation des résultats obtenus, des calculs par éléments finis des contraintes résiduelles d'origine thermique ont été réalisés sur une maille représentative du composite.

I.2 - Résultats expérimentaux

I.2.1 - Influence de la température sur l'endommagement

Les mécanismes d'endommagement des 2D SiC/SiC ont déjà été étudiés à température ambiante et il ressort de cette étude que **3 familles de fissures** apparaissent successivement dans la matrice lors d'un essai de traction uniaxiale :

- 1^{ère} famille : à l'angle des macropores (figure 1)
- 2^{ième} famille : dans les fils transversaux (figure 1)
- 3^{ième} famille : dans les fils longitudinaux

Les fissures des deux premières familles ont été dénombrées après endommagement à température ambiante et à 1200°C (figures 2 et 3).

Comme attendu, les fissures de la première famille apparaissent en premier à température ambiante. Avant que cette fissuration ne soit saturée, les fissures de la deuxième famille apparaissent à leur tour, ce qui paraît surprenant au regard des résultats de Guillaumat selon lesquels la

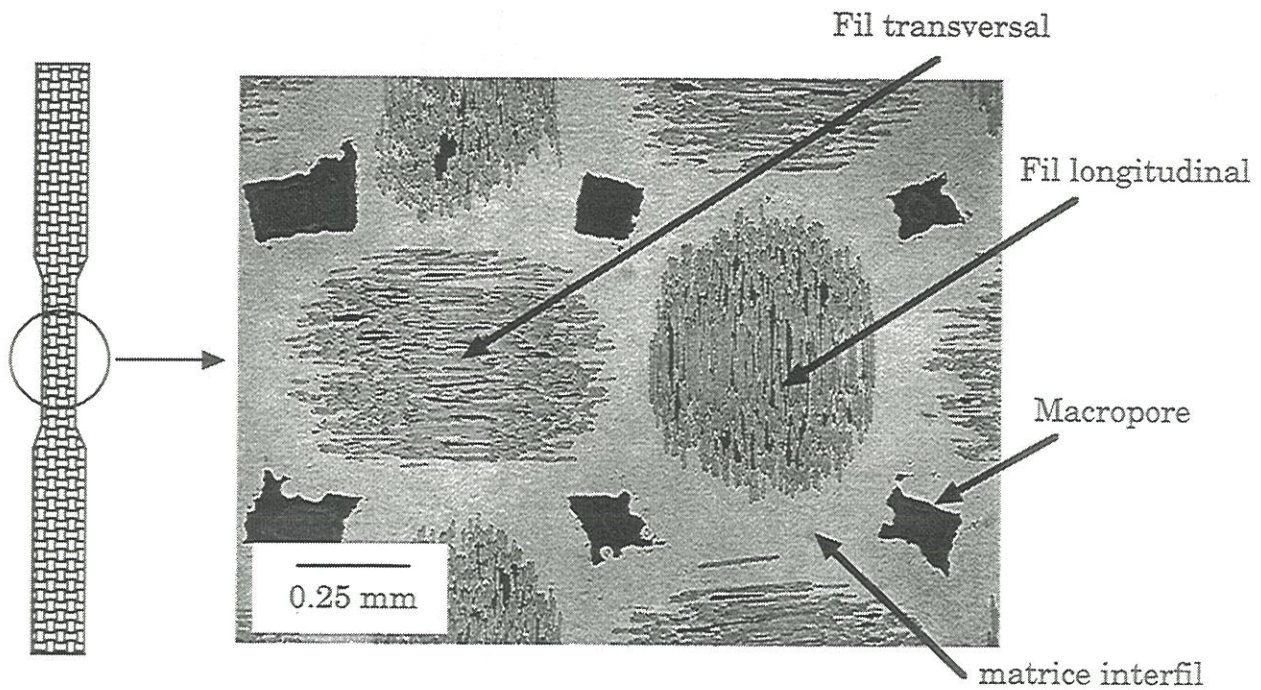


Figure 1 : Epreuve de traction polie dans le plan des strates (microscopie optique)

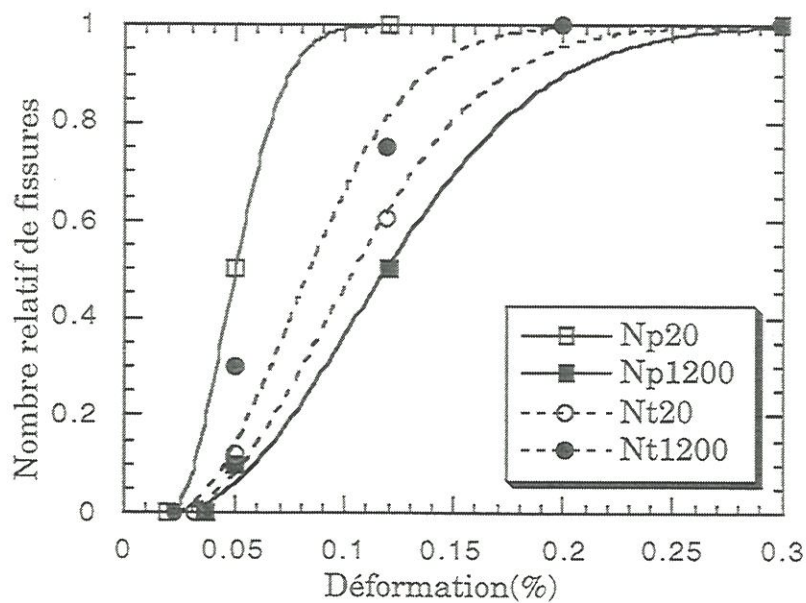


Figure 2 : Nombre relatif de fissures matricielles en fonction de la déformation appliquée à 20°C et 1200°C :

Np20(1200) : nombre relatif de fissures de la 1ère famille à 20°C (1200°C)
 Nt20(1200) : nombre relatif de fissures de la 2ième famille à 20°C (1200°C)

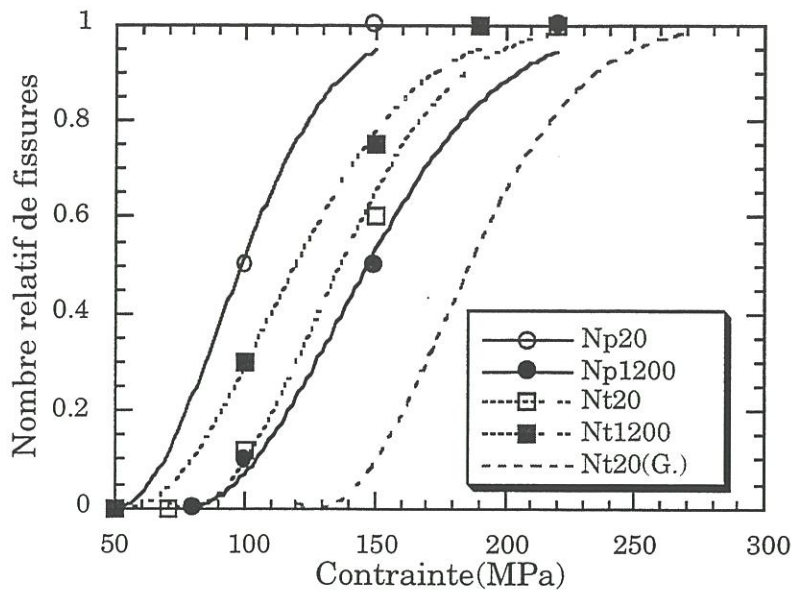


Figure 3 : Nombre relatif de fissures matricielles en fonction de la contrainte appliquée à 20°C et 1200°C :

- Np20(1200) : nombre relatif de fissures de la 1ère famille à 20°C (1200°C)
- Nt20(1200) : nombre relatif de fissures de la 2ième famille à 20°C (1200°C)
- Nt20(G.) : nombre relatif de fissures de la 2ième famille à 20°C d'après Guillaumat [Guillaumat 1994]

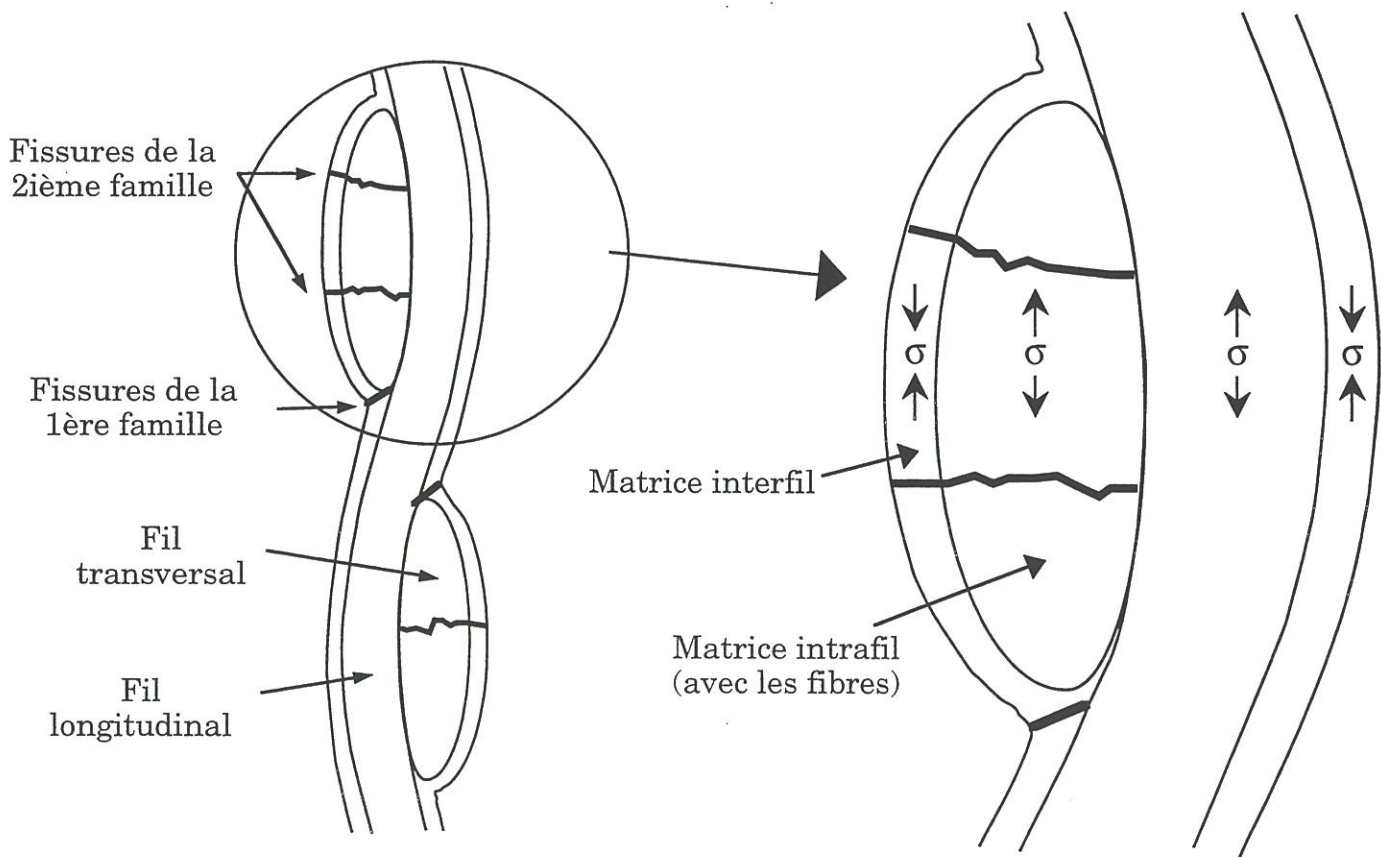


Figure 4 : Schéma représentant l'inversion des **contraintes résiduelles prévisibles à 1200°C** dans la matrice intra et interfil d'après les résultats expérimentaux sur l'initiation des fissures à température ambiante et à 1200°C

fissuration de la deuxième famille se produisait après saturation de la première famille.

A 1200°C, **les séquences de fissuration s'inversent** : les premières fissures apparaissent dans les fils transversaux puis à l'angle des macropores. Cet effet est attribué à **l'inversion des contraintes résiduelles** lorsque le matériau est porté à une température supérieure à la température d'élaboration (figure 4). A 1200°C, une charge supplémentaire de **50MPa** par rapport à la température ambiante doit être appliquée au matériau pour amorcer les fissures à l'angle des macropores.

Le coefficient de dilatation global du composite à l'état non fissuré a été mesuré. La valeur obtenue ($4,4 \cdot 10^{-6}K^{-1}$) est très proche de celle de la matrice seule ($4,3 \cdot 10^{-6}K^{-1}$). Une valeur intermédiaire entre les coefficients de la matrice et de la fibre ($3,9 \cdot 10^{-6}K^{-1}$) était attendue. Cela pourrait traduire un effet de la texture ou suggérer que la valeur précédente du coefficient de dilatation de la fibre est sous estimée.

I.2.2 - Mécanismes d'endommagement d'un composite SiC/SiBC

L'introduction de bore dans la matrice est susceptible de modifier les propriétés thermomécaniques de la matrice et, donc, d'affecter les mécanismes d'endommagement.

Il apparaît, d'une part, que ce matériau est **endommagé après élaboration** : il présente des fissures radiales dans la matrice interfil des fils transversaux (figures 5 et 6).

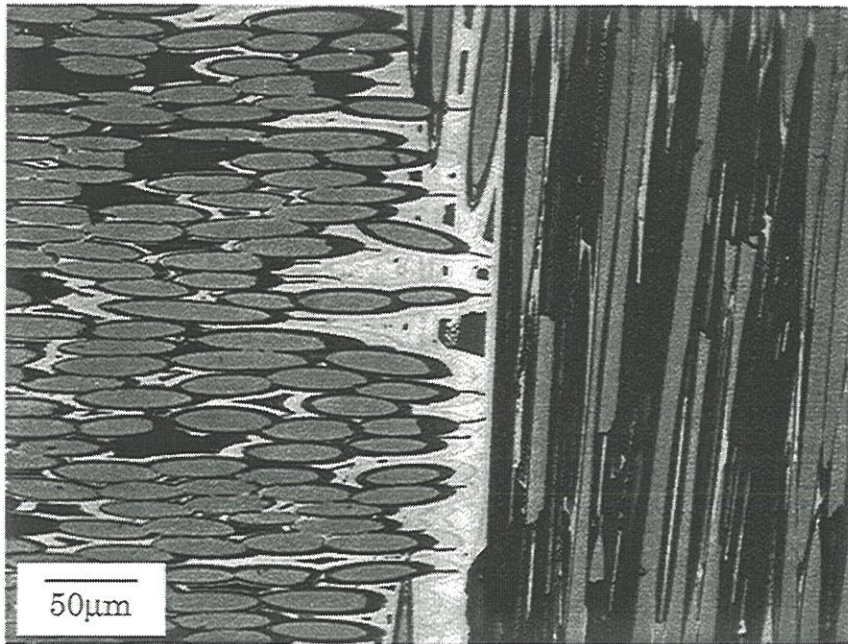


Figure 5 : Fissures pré-existantes dans un composite SiC/SiBC brut (plan des strates)

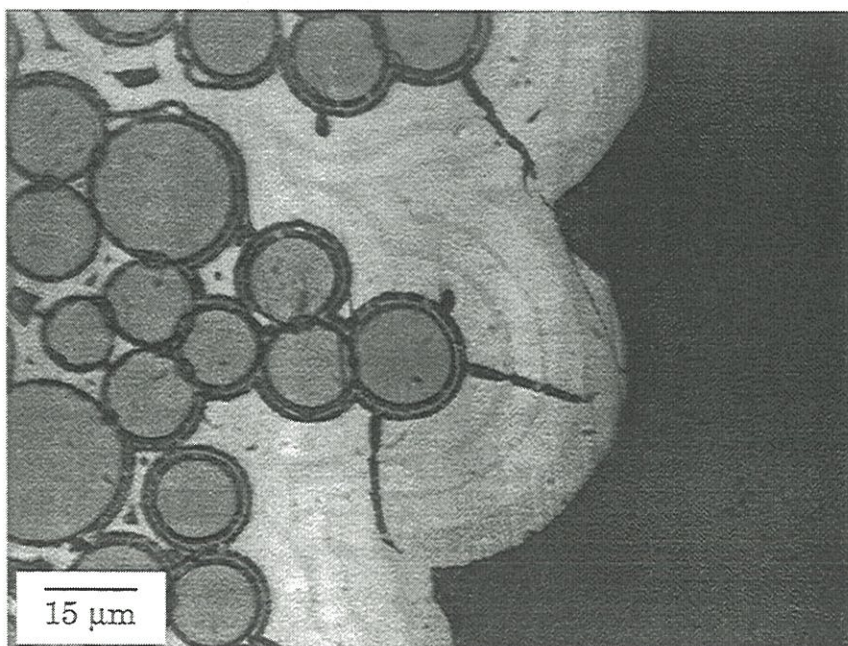


Figure 6 : Fissures pré-existantes dans un composite SiC/SiBC brut (plan transversal)

Les séquences d'endommagement, d'autre part, se développent sur un domaine de déformation très étendu alors que, en contrainte, elles sont assez proches de celles des SiC/SiC (figure 7 et 8). Cette différence est à rapprocher du faible niveau de densification des SiC/SiBC (d=2,2) comparativement aux SiC/SiC (d=2,6) ainsi qu'à la rigidité supposée moindre de la matrice SiBC.

I.3 - Calculs des contraintes résiduelles

I.3.1 - Résultats des calculs

Les calculs analytiques sur un modèle unidirectionnel de cylindres coaxiaux [Mikata 1985] sont insuffisants pour un composite à renfort tissé. Des calculs par éléments finis ont donc été réalisés sur une cellule élémentaire du composite 2D tissé développée dans une étude précédente [Guillaumat 1994] et comprenant 3 constituants : les fils longitudinaux et leur matrice, les fils transversaux et leur matrice et la matrice interfil (figure 9). Dans la suite, les termes fils transversaux et fils longitudinaux désignent les fils et la matrice (dite intrafil) qui est déposée sur les fibres.

- à température ambiante

Le refroidissement de la température d'élaboration à la température ambiante (20°C) a été simulé. Un champ de contrainte multiaxial est obtenu dans le matériau (figure 10). La **matrice interfil est en tension** alors que les **fils longitudinaux et transversaux sont en compression**.

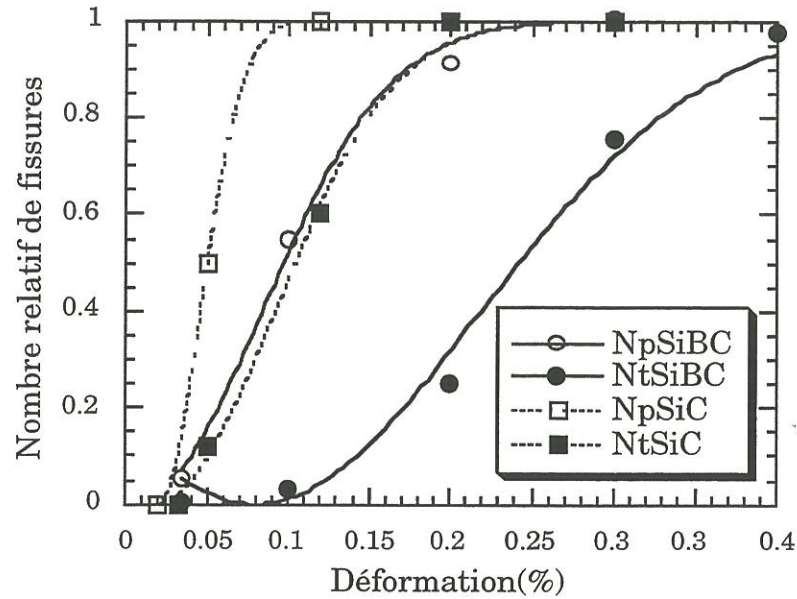


Figure 7 : Nombre relatif de fissures matricielles en fonction de la déformation appliquée à 20°C pour des composites SiC/SiC et SiC/SiBC :
 Np : nombre relatif de fissures de la 1ère famille
 Nt : nombre relatif de fissures de la 2ième famille

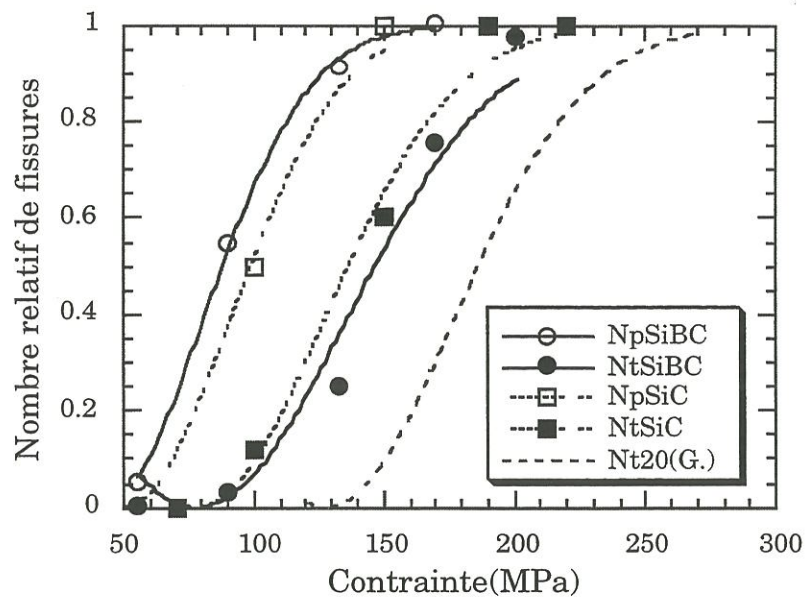


Figure 8 : Nombre relatif de fissures matricielles en fonction de la contrainte appliquée à 20°C pour des composites SiC/SiC et SiC/SiBC :
 Np : nombre relatif de fissures de la 1ère famille
 Nt : nombre relatif de fissures de la 2ième famille
 Nt20(G.) : nombre relatif de fissures de la 2ième famille d'après Guillaumat pour les composites SiC/SiC

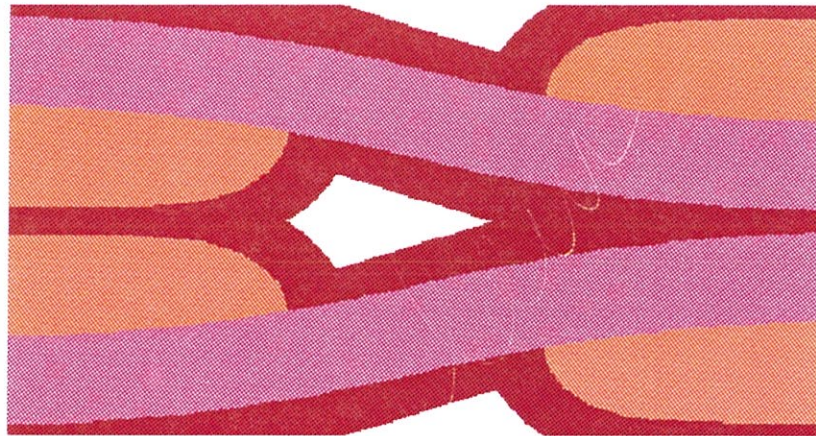
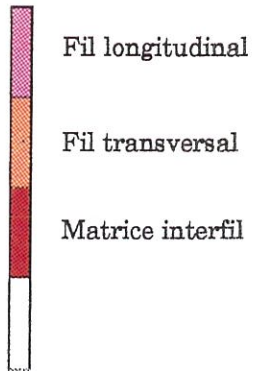


Figure 9 : Cellule représentative d'un composite SiC/SiC

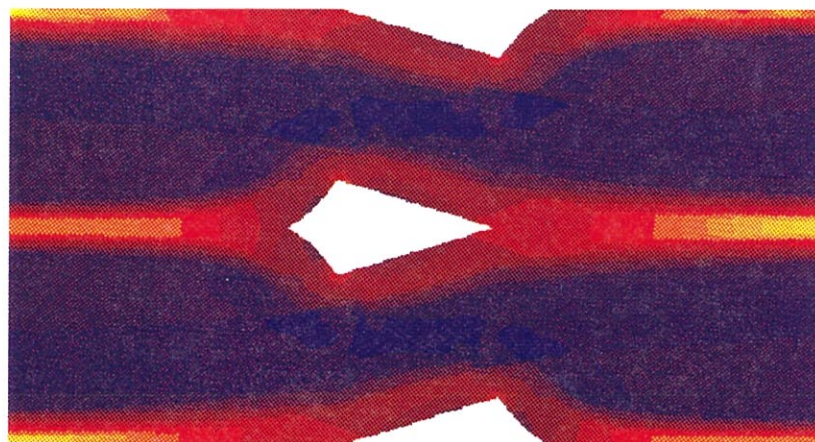


Figure 10 : Champ des contraintes résiduelles d'origine thermique à 20°C dans un composite SiC/SiC

La contrainte dans la matrice n'est pas homogène et les valeurs maximales sont atteintes au voisinage de **l'angle du macropore** (150MPa) et au niveau des **fils transversaux** (600MPa).

La cellule se contracte de 0,44% ce qui correspond à un coefficient global de dilatation de $4,4 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$.

- à la fissuration des macropores à l'ambiante

Une déformation de 0,035% correspondant à l'amorçage des fissures à l'angle des macropores [Guillaumat 1994] est imposée à l'une des faces transversale de l'échantillon (perpendiculaire à la direction des fibres longitudinales). Un nouveau champ de contrainte est obtenu (figure 11).

Les **fils longitudinaux et transversaux sont encore en compression** (autour de 30MPa). La contrainte dans la matrice augmente, en particulier au niveau de l'angle du macropore. La valeur de la contrainte au noeud correspondant sera prise comme **référence pour la condition de fissuration de la matrice** à ce niveau.

Une évaluation du facteur de concentration de contrainte à l'angle donne une valeur double des valeurs classiques de ténacité du SiC, ce qui correspond bien à des conditions de déformations pour lesquelles on a observé des fissures formées à l'angle des macropores.

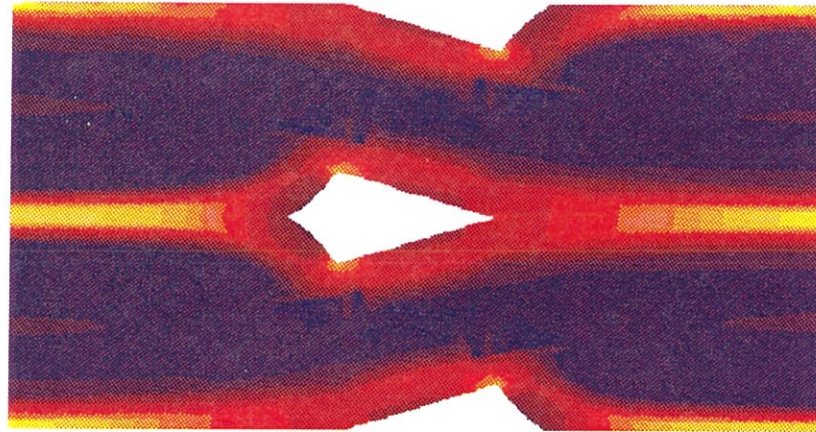


Figure 11 : Champ de contraintes à 20°C à l'apparition des premières fissures à l'angle des macropores (déformation appliquée $\epsilon=0.035\%$)

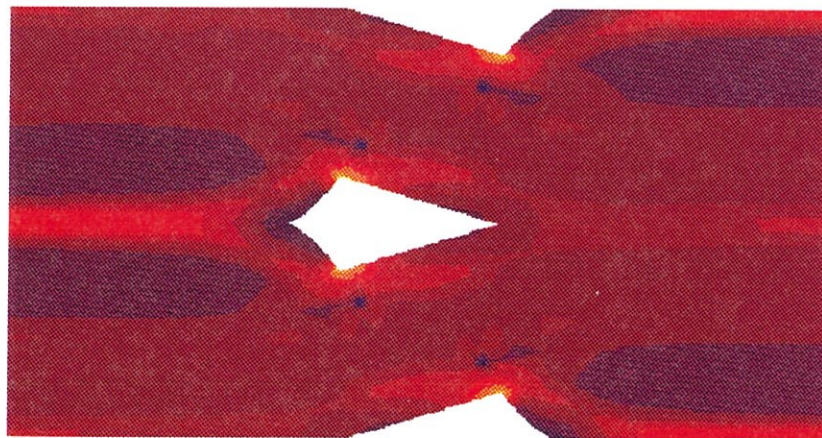


Figure 12: Champ de contrainte à 1000°C à l'apparition des premières fissures à l'angle des macropores (déformation appliquée $\epsilon=0.057\%$)

- à la fissuration des macropores à 1200°C

A 1200°C, pour satisfaire la condition de fissuration de la matrice à l'angle du macropore définie plus haut, une déformation de 0,061% doit être appliquée. Cette déformation correspond à une **charge supplémentaire de 54MPa** par rapport à la température ambiante.

Le nouveau champ de contrainte obtenu montre que la cellule est **entièrement en tension** (figure 12). Par contre, les valeurs maximales des contraintes dans la matrice (300MPa) sont globalement très inférieures à ce qui a été observé à l'ambiante, en particulier dans la matrice au niveau des fils transversaux (700MPa).

I.3.2 - Interprétation

Le coefficient de dilatation calculé **correspond précisément à celui mesuré** ($4,4 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$) ce qui constitue une première validation du calcul. Cette valeur paraît élevée comparativement aux coefficients de la fibre et de la matrice. Pour vérifier qu'il ne s'agit pas d'un effet dû aux coefficients de dilatation employés pour les calculs, un calcul avec des coefficients de fibre et de matrice égaux tous deux à $4,3 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ a été réalisé : une valeur de $5,1 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ pour la cellule a été obtenue, nettement supérieure à celle des constituants. Cet effet peut donc être attribué à la texture et aux conditions aux limites qui génèrent un champ de déformation non uniforme, dont la résultante ne correspond pas à un coefficient de dilatation moyen compris entre ceux de la fibre et de la matrice.

Les calculs ont, de plus, montré que la matrice est en tension à température ambiante ce qui **favorise la fissuration à l'angle des macropores**: à 1200°C, il faut appliquer une contrainte plus importante de 50MPa au matériau pour faire apparaître la première famille de fissures. Ce résultat est en parfait accord avec les résultats expérimentaux.

Les calculs ont aussi montré que la matrice entourant les fils transversaux était soumise à des tensions très fortes à température ambiante. Or, les résultats expérimentaux avaient montré que la deuxième famille de fissures était peu sensible à la température (figure 3). Cet effet est attribué à la **méthode de préparation** des échantillons qui **modifie les champs de contrainte** à la surface des échantillons (figure 13) en supprimant une partie de la matrice interfil (en tension) est, donc, en relaxant les contraintes de compression dans les fils. Ceci expliquerait aussi les différences observées avec les résultats de Guillaumat (figure 3).

Les calculs indiquent donc que les **températures croissantes retardent l'apparition des fissures dans les fils transversaux**. Cependant, il apparaît que la contrainte au sein de ces fils à l'apparition des fissures à l'ambiante (23MPa, selon la condition de fissuration de Guillaumat) est très inférieure à la contrainte obtenue à 1200°C (56MPa). L'origine de ces fissures serait donc **différente suivant la température : elles seraient amorcées dans la matrice interfil à l'ambiante et à l'intérieur du fil transversal à 1200°C**. Dans ce dernier cas, la faible valeur de la contrainte dans le fil considéré homogène pour le calcul masque des contraintes localement très supérieures dans la matrice intrafil.

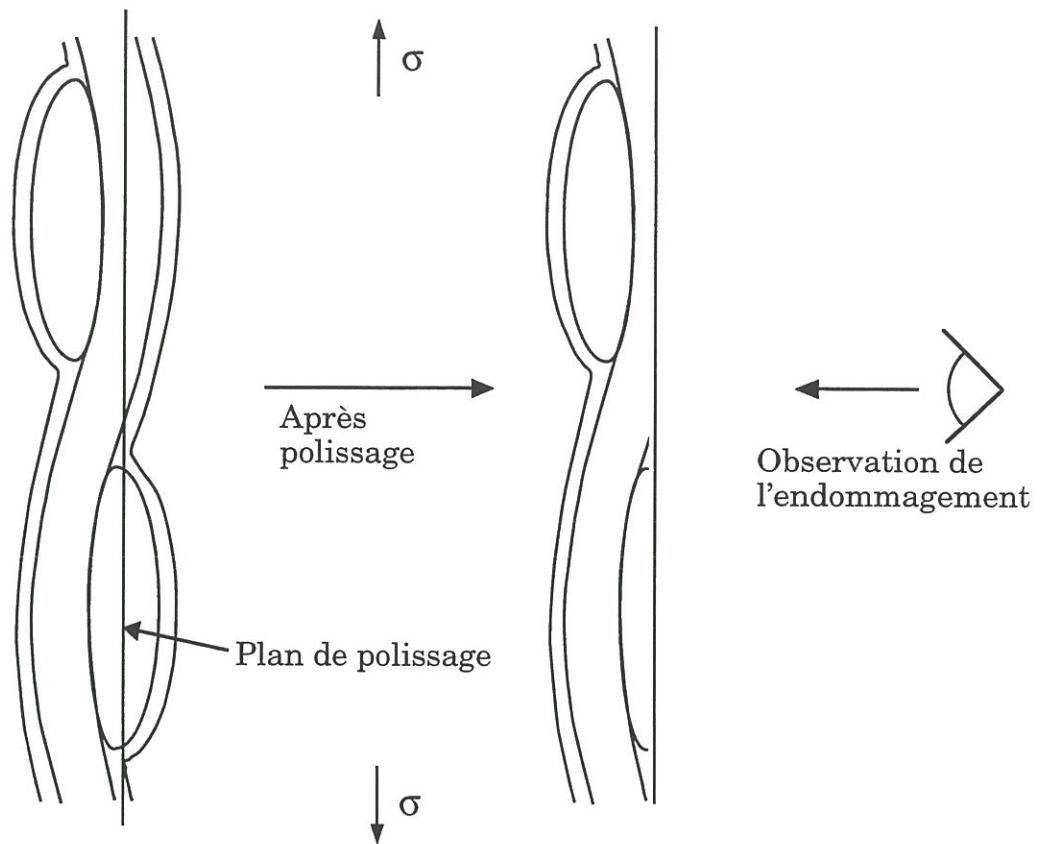


Figure 13 : Effet de la préparation des échantillons sur les contraintes résiduelles

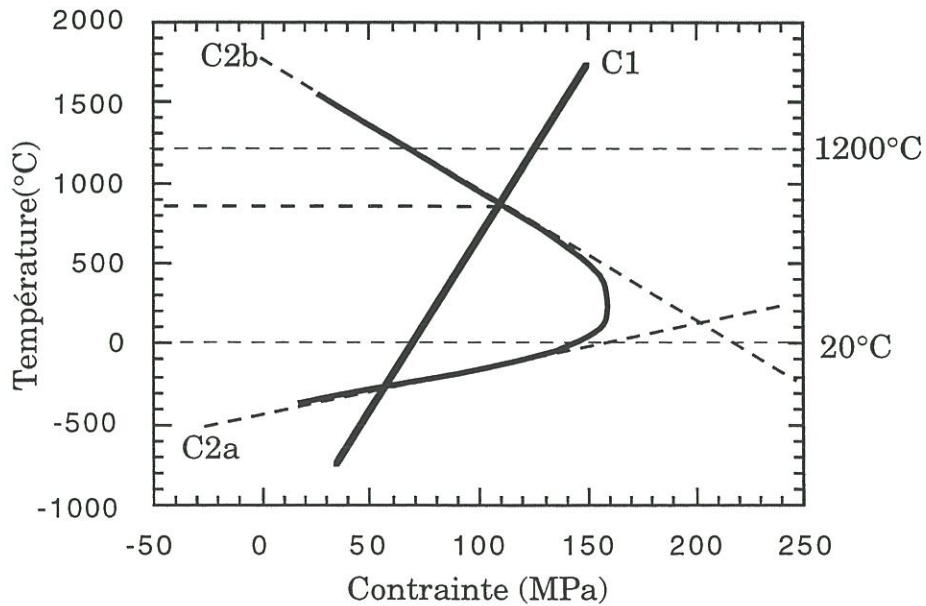


Figure 14 : Conditions d'initiation pour les fissures de la 1ère famille (C1) et les fissures de la 2ième famille (C2a and C2b)

Les conditions de fissuration sont résumées à la figure 14. L'augmentation de température retarde les fissures de la première famille (condition C1). L'apparition des fissures de la deuxième famille est liée à la contrainte dans la matrice interfil à basse température (C2a) et à la contrainte dans les fils transverses à haute température (C2b).

Dans le cas d'une matrice SiBC, l'écart entre les coefficients de dilatation de la fibre et de la matrice est probablement supérieur à celui des SiC/SiC. on peut donc logiquement s'attendre à ce que les contraintes résiduelles dans la matrice à l'ambiante soient plus fortes. Ceci expliquerait, d'une part, la **présence de fissures après élaboration** (figures 5 et 6) et, d'autre part, une **fissuration plus précoce en contrainte** sous chargement uniaxial (figure 3).

I.4 - Conclusion

L'influence de la température sur les mécanismes d'endommagement des composites SiC/SiC a été mise en évidence. Elle est liée aux contraintes résiduelles qui résultent de la différence entre les coefficients de dilatation de la fibre et de la matrice. **Les simulations numériques ont permis de confirmer le rôle des contraintes résiduelles sur les séquences d'apparition des fissures.** Ainsi, la fissuration de la matrice à l'angle des macropores est retardée à température élevée. Par ailleurs, la matrice entourant les fils transversaux est soumise à des tensions élevées à température ambiante responsables de la fissuration de ces fils lors d'un essai de traction alors qu'à haute température, ces fissures sont plutôt initiées à l'intérieur des fils.

II - Comportement en fluage de composites de type SiC/SiC (Projet de publication P2)

II.1 - Introduction

Afin de découpler les effets de fluage et d'oxydation, des essais de fatigue statique et de fatigue cyclique sous atmosphère inerte ont été réalisés sur des composites SiC/SiBC. Pour préciser les mécanismes de fluage, **différents niveaux de contrainte et d'endommagement** ont été testés et quelques essais sur des SiC/SiC simples ont permis de mettre en évidence le rôle de la matrice.

II.2 - Résultats des essais

Pour chaque essai, les éprouvettes sont **d'abord endommagées jusqu'à une certaine déformation ϵ_0** (0,25; 0,5 et 0,8%) puis sont testées à la contrainte d'essai σ (60, 100 et 150MPa).

II.2.1 - Fatigue statique

Les essais à 100MPa et différents niveaux d'endommagement et les essais à différentes contraintes d'éprouvettes endommagées à 0,8% montrent **systématiquement un fluage de type primaire : aucun régime secondaire n'a été atteint après plus de 85H d'essai** (figures 15 et 16).

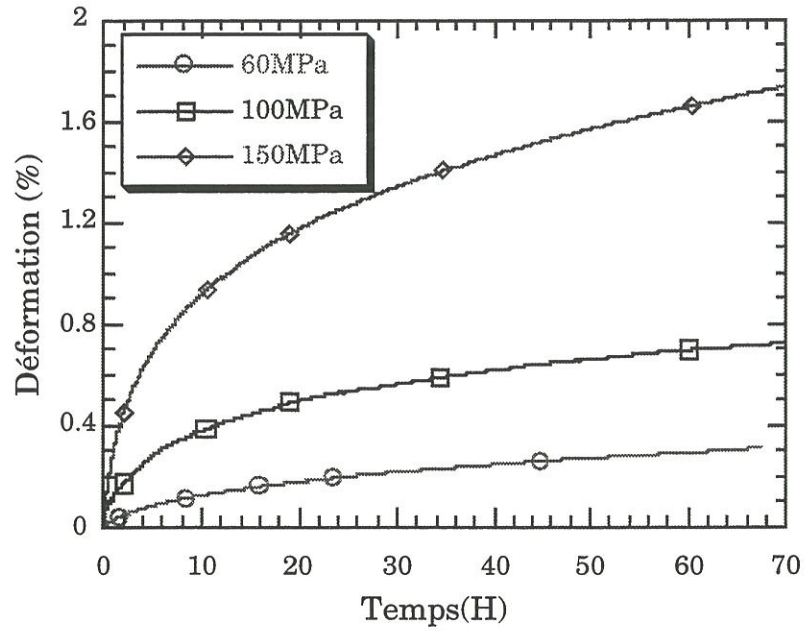


Figure 15 : Courbes de fluage sous chargement constant à 1200°C ($\epsilon_0=0.8\%$) pour différentes contraintes appliquées

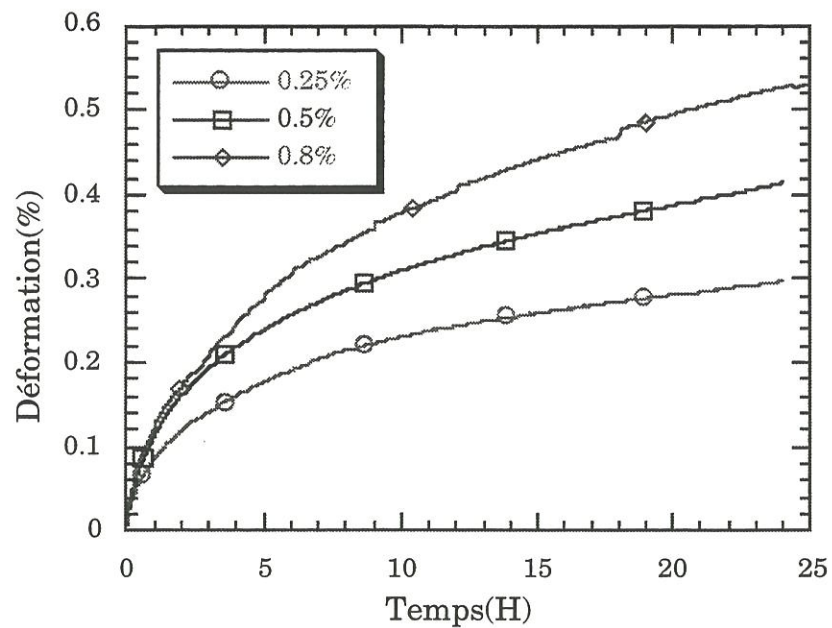


Figure 16 : Courbes de fluage sous chargement constant ($\sigma=100\text{MPa}$) pour différentes déformations d'endommagement ϵ_0

Dans un diagramme logarithmique, les courbes de vitesse de fluage tendent vers des portions linéaires de pente -0,8 (figure 17). Ce qui peut s'écrire :

$$\dot{\epsilon}(t) = A(t/t_0)^{-0.8} \quad (1)$$

Les valeurs de A ont été évaluées pour les différentes configurations d'essai (tableau 1). Il apparaît que A augmente avec la contrainte et le niveau d'endommagement. Pour un niveau d'endommagement donné, A est proportionnel au carré de la contrainte : $A = B\sigma^2$ (figure 18).

ϵ_0 (%)	σ (MPa)	A (10^{-5} %/s)	$\Delta E/E$ (%)	Pext (μm)
0.15	100	1.3	-13	-
0.2	100	1.5	-11	-
0.25	100	1.35	0	297
0.25	150	3	-12	300
0.5	100	1.9	0	209
0.8	60	1.05	0	-
0.8	100	2.6	0	105
0.8	150	6.4	0	99

Tableau 1 : Résultats des essais de fluage

En cours de fluage, les modules varient généralement peu (tableau 1 et figure 19). Les observations microscopiques ont révélé des **fissures interfil très ouvertes** associées à une **importante décohésion entre la matrice interfil et les fils longitudinaux** (figure 20). **Très peu de fissures** ont été remarquées dans la matrice intrafil.

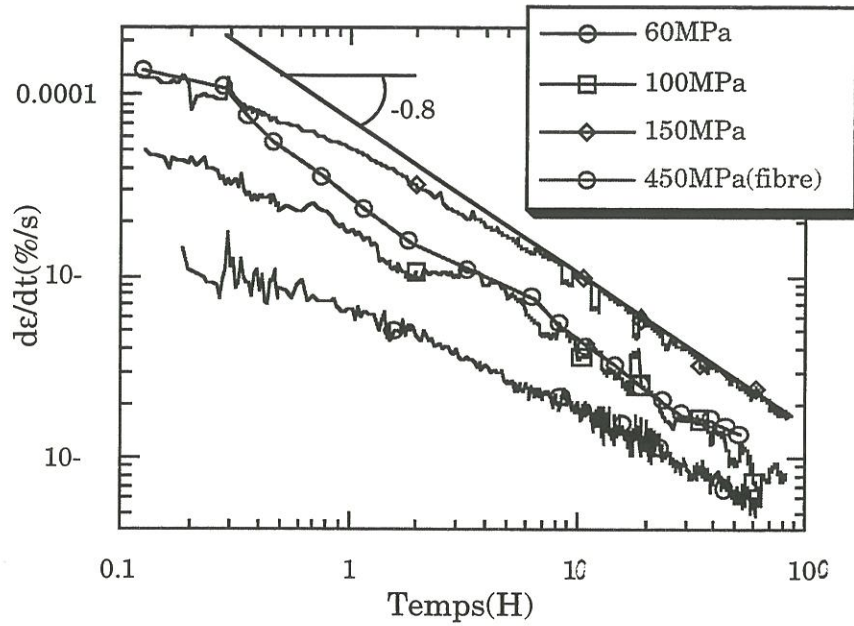


Figure 17 : Courbes de fluage à 1200°C pour une déformation d'endommagement $\epsilon_0=0.8\%$ et pour différentes contraintes constantes appliquées pour le composite SiC/SiBC, et à 450MPa sous argon pour une fibre Nicalon NL202 [Bodet]

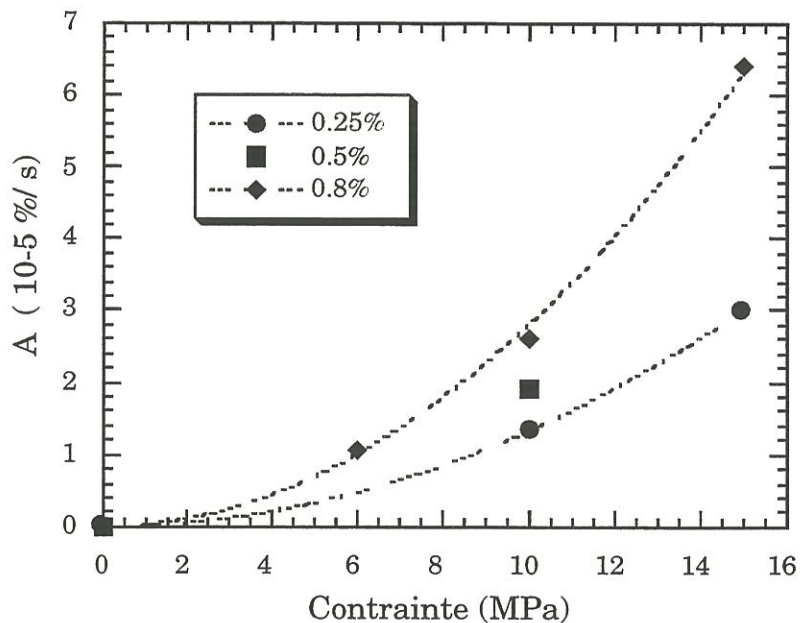


Figure 18 : Valeurs de la constante A en fonction de la contrainte appliquée pour différentes déformations d'endommagement ϵ_0

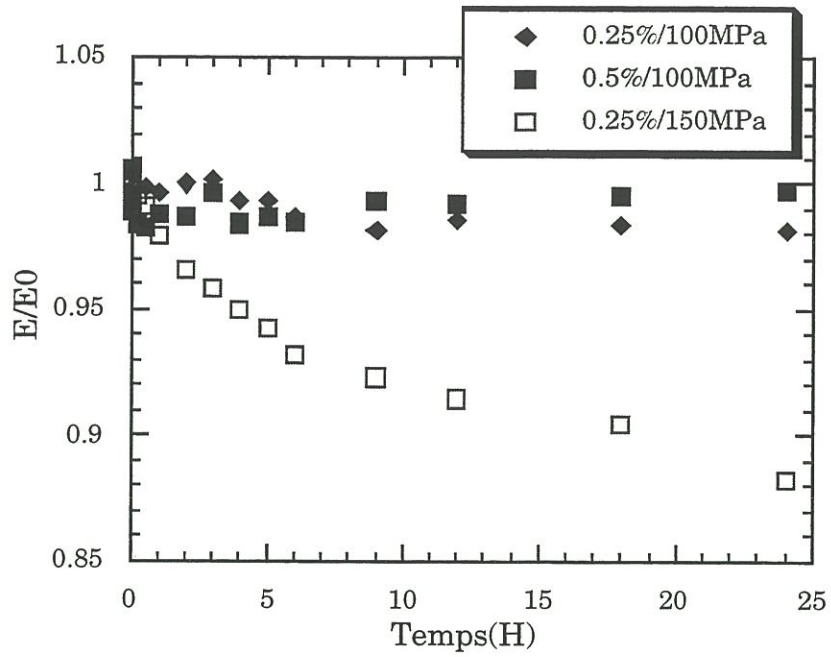


Figure 19 : Variation de module pendant des essais de fluage

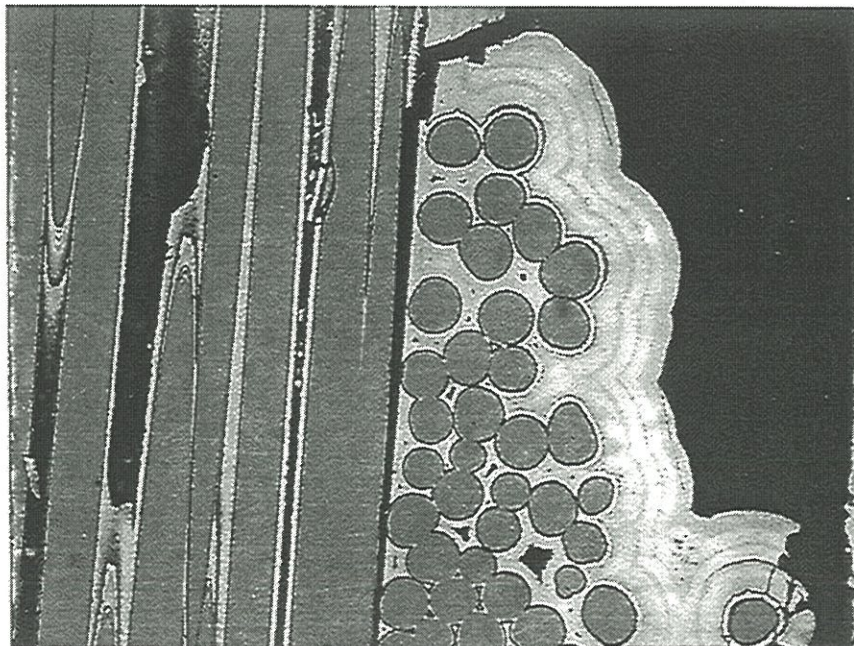


Figure 20 : Composite SiC/SiBC initialement endommagé à une déformation de 0,2% et après 100H de fluage à 100MPa

II.2.2 - Fatigue cyclique

Les courbes d'évolution de la déformation maximum en fatigue cyclique sont **très similaires** à celles obtenues sous chargement statique (figure 21). Elles révèlent un régime primaire et les vitesses de fluage **satisfont la relation (1)**. Les valeurs de A sont exposées dans le tableau 2. Les variations de modules sont plus importantes qu'en statique et les observations microscopiques révèlent quelques fissures intrafil.

ϵ_0 (%)	σ (MPa)	R	A (10^{-5} %/s)	$\Delta E/E$ (%)	Pext (μm)
0.1	100	0.1	0.35	-6	315
0.25	130	0.5	0.84	-6	220
0.25	150	0.2	0.85	-20	210

Tableau 2 : Résultats des essais de fatigue cyclique

II.2.3 - Fluage des composites SiC/SiC

Deux essais de fluage ont été réalisés sur des SiC/SiC à 150MPa sans pré-endommagement (tableau 3) et révèlent, là encore, un régime primaire. Par contre, **la relation (1) n'est plus vérifiée** : l'exposant du temps est supérieur à -0,8 (figure 22).

σ (MPa)	ϵ_0 (%)	E_0 (GPa)	E_1 (GPa)	E_2 (GPa)	t (H)
150	0,14	214	116	74	30
150	0,22	198	78	47	12

Tableau 3: Résultats des essais de fluage sur les composites SiC/SiC

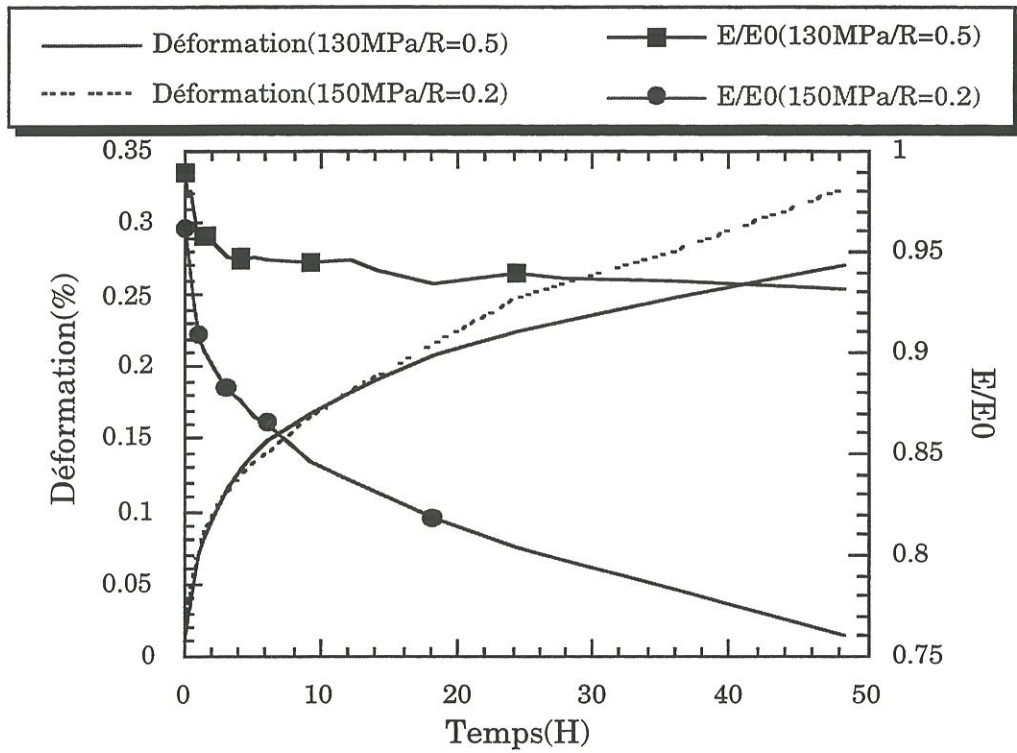


Figure 21 : Courbes de fluage et variations de module sous chargement cyclique à 1Hz et pour une déformation d'endommagement de 0,25%

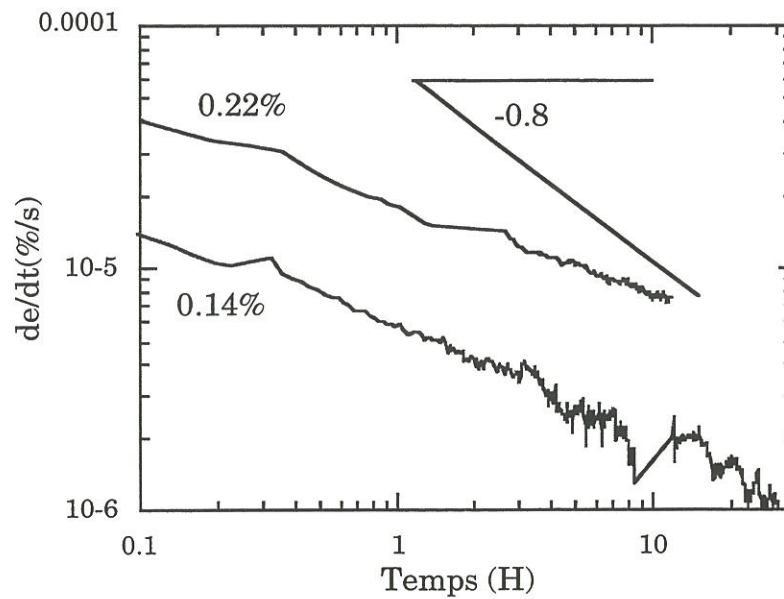


Figure 22 : Courbes de fluage du composite SiC/SiC sous un chargement constant de 150MPa (endommagé à 0.14 et 0.22%)

De fortes variations de module apparaissent associées à une importante fissuration de la matrice intrafil.

II.3 - Interprétation

II.3.1 - Mécanismes de fluage

L'endommagement de la matrice atteint la saturation à 0,8% [Guillaumat 1994]. Les éprouvettes endommagées à ce niveau devraient donc se comporter en fluage de façon similaire aux fibres. Effectivement, le fluage de la fibre Nicalon est de type primaire à 1200°C et, en diagramme logarithmique, **la pente de la vitesse de fluage est également -0,8** (figure 17). Cette absence de régime secondaire s'explique par l'instabilité de ces fibres qui s'accompagne d'une **croissance des grains de SiC** et, donc, d'une augmentation de la résistance au fluage [Bodet 93b].

Le composite se comporte de façon similaire lorsque l'endommagement n'est pas saturé ($\epsilon_0 < 0,8\%$), ce qui suggère que **les fibres contrôlent encore le fluage**. L'absence de fissures dans la matrice intrafil et l'ouverture importante des fissures de la matrice interfil signifient que cette matrice intrafil flue. Le fluage du composite SiC/SiBC met donc en jeu **le fluage des fibres et de la matrice intrafil** ainsi que la **décohésion entre la matrice externe et les fils longitudinaux** (figure 23).

Dans le cas des SiC/SiC, la **matrice ne flue pas** [Abbé 1990]. Les grains de SiC sont, en effet, plus gros que dans le SiBC. Les redistributions de

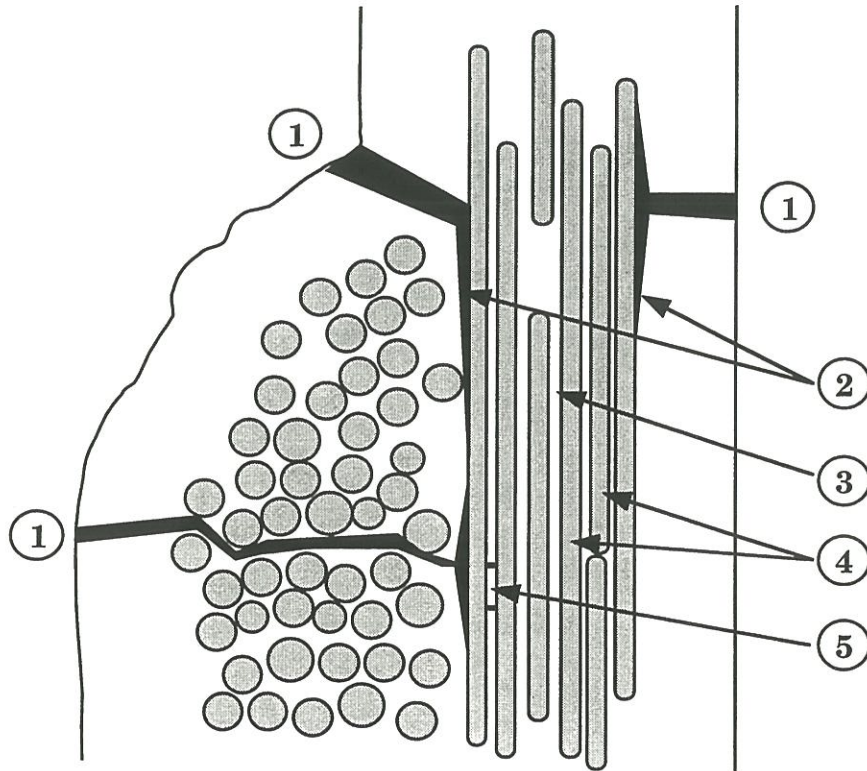


Figure 23 : Schéma décrivant les mécanismes de fluage dans un composite SiC/SiBC

- ① Ouverture des fissures de la matrice interfil
- ② Décohésion entre la matrice interfil et le fil longitudinal
- ③ Fluage de la matrice intrafil
- ④ Fluage de la fibre
- ⑤ Fissuration de la matrice intrafil (essentiellement à contrainte élevée ou pour les composites SiC/SiC)

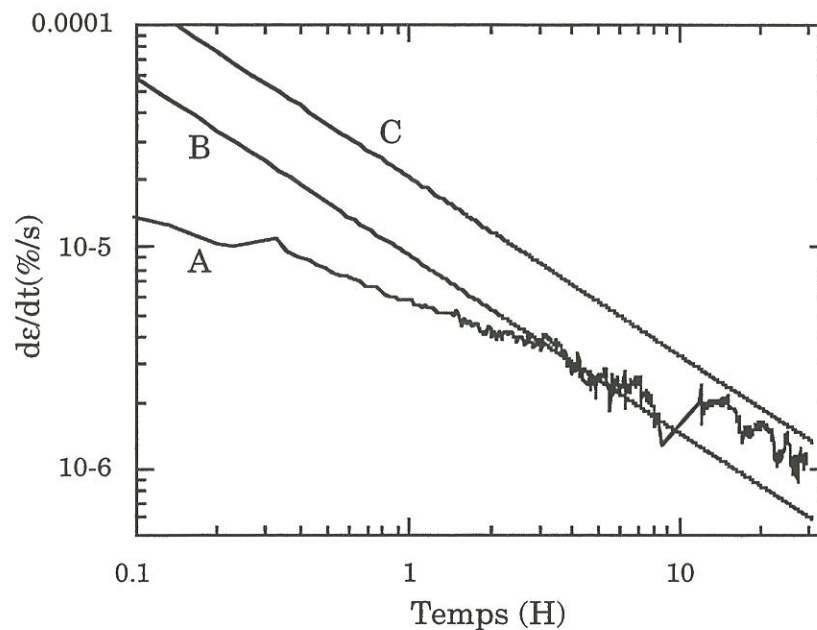


Figure 24 : Comparaison des vitesses de fluage expérimentales pour un composite SiC/SiC (A) avec les vitesses théoriques calculées avec les valeurs initiale (B) et finale (C) du module

contrainte des fibres vers la matrice entraînent alors des ruptures dans la matrice et une chute importante de la rigidité. Cela se traduit par un **accroissement global de la charge dans les fibres** et explique l'évolution particulière des vitesses de fluage des SiC/SiC qui diminuent moins vite que celles des fibres testées individuellement pour lesquelles le chargement n'augmente pas (figures 17 et 22).

II.3.2 - Comportement en fluage de la fibre dans le composite

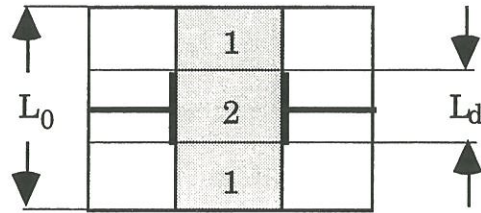
Le comportement en fluage de la fibre dans le composite peut directement être déduit des essais de fluage à endommagement saturé :

$$\dot{\epsilon} = B \left(\frac{t}{t_0}\right)^{-0.8} \sigma_f^2 \quad \text{avec } B = 10^{-10} \% s^{-1} MPa^{-2} \quad (2)$$

Le comportement des fibres seules a été étudié par Bodet et la relation (2) **s'applique aux courbes qu'il a obtenues** avec $B = 1,5 \cdot 10^{-10} \% s^{-1} MPa^{-2}$. En outre, l'exposant des contraintes pour la **fibre seule vaut 1** alors que, dans le cas de la fibre Hi-Nicalon réputée plus stable, cet exposant est plus proche de 2 [Bodet 1993 et DiCarlo 1995]. Il semble donc que la **fibre Nicalon soit plus stable dans le composite** qui limite sa décomposition et les dégagements de CO gazeux qui en résultent.

II.3.3 - Effet de l'endommagement

L'endommagement du composite se traduit par l'apparition d'une décohésion ce qui peut être grossièrement représenté par une longueur globale L_d .



Si L_0 est la longueur totale de fibre et L_d la longueur totale des décohésions, $\alpha=L_d/L_0$ désigne le niveau d'endommagement. En négligeant le fluage de la fibre dans la zone 1 où elle est liée à la matrice on montre que la vitesse de fluage du composite s'écrit :

$$\dot{\epsilon} = \alpha B \left(\frac{t}{t_0}\right)^{-0.8} \left(\frac{2\sigma}{V_f}\right)^2 \quad (3)$$

où σ est la contrainte appliquée au composite.

La valeur de α peut alors être évaluée, d'une part, à partir des courbes de fluage du composite (soit α_1). Elle peut, d'autre part, être déduite de l'expression suivante du module du matériau endommagé (soit α_2):

$$\frac{1}{E} = \frac{1-\alpha}{E_0} + \frac{2\alpha}{E_f V_f} \quad (4)$$

Les deux valeurs peuvent alors être comparées (tableau 4). **Elles sont proches pour les endommagements importants** ($\epsilon_0 \geq 0,25\%$) pour lesquels la fissuration matricielle s'accompagne de décohésions aux interfaces fibre/matrice. Par contre, α_1 devient supérieur à α_2 pour les endommagements faibles, ce qui traduit le fait que pour les valeurs de $\epsilon_0 < 0,2\%$, les décohésions aux interfaces fibre/matrice sont beaucoup plus limitées et que, donc, le modèle ne s'applique plus.

ϵ_0 (%)	σ (MPa)	α_1	α_2
0.15	100	0,47	0,27
0.2	100	0,54	0,40
0.25	100	0,49	0,35
0.25	150	0,48	0,43
0.5	100	0,69	0,65
0.8	60	1,00	1,00
0.8	100	0,94	1,00
0.8	150	1,03	1,00

Tableau 4 : Comparaison de α_1 and α_2 pour différentes conditions d'essai

II.3.4 - Effet d'un chargement cyclique

En supposant que la durée d'essai est grande par rapport à la période de cyclage, on peut définir σ_p telle que $\sigma_p^2 = \sigma_a^2 + \frac{\Delta\sigma^2}{2}$ par intégration par rapport au temps de l'équation (3) dans le cas d'un chargement sinusoïdal : $\sigma = \sigma_a + \Delta\sigma \sin(\pi Nt)$ où N est la fréquence, σ_a la contrainte moyenne et $\Delta\sigma$ l'amplitude de cyclage. Cette contrainte σ_p correspond à la **contrainte constante qu'il faudrait appliquer en fluage** pour obtenir la même évolution de la déformation. Les valeurs de A déduites de l'expression (1) peuvent donc être évaluées et les valeurs de α_1 et de α_2 comparées (tableau 5).

ϵ_0 (%)	σ (MPa)	R	α_1	α_2
0.1	60	0.1	0,33	0,20
0.25	130	0.5	0,30	0,61
0.25	150	0.2	0,31	0,31

Tableau 5 : Comparaison de α_1 et α_2 pour les chargements cycliques

Comme pour les essais sous chargement constant, α_1 est supérieur à α_2 pour un endommagement faible. Il est comparable pour un endommagement plus élevé lorsque le module varie peu et inférieur lorsque la chute de module est importante. Dans ce dernier cas, les hypothèses de calcul (endommagement constant) ne s'appliquent pas.

II.3.5 - Cas des composites SiC/SiC

Dans le cas des SiC/SiC, l'endommagement évolue au cours du temps avec l'apparition de nouvelles fissures matricielles [Abbé 1990]. La décohésion progresse et, donc, le **coefficient α augmente**. L'expression (3) reste donc valable (pour un temps suffisamment grand) mais avec un **coefficient α qui dépend du temps**. Les courbes théoriques de fluage déduites de (3) peuvent alors être représentées avec les valeurs de α correspondant aux modules en début et en fin d'essai (figure 24).

Il apparaît qu'après environ 3H d'essai, la courbe expérimentale est bien comprise entre les deux courbes théoriques. Le fluage des SiC/SiC est donc contrôlé à la fois par le **fluage des fibres** et l'**endommagement de la matrice**.

II.4 - Conclusion

La caractérisation en fluage d'un composite SiC/SiBC à 1200°C sous argon a été réalisée. Elle a permis de mettre en évidence les mécanismes

contrôlant le fluage : fluage des fibres et de la matrice intrafil et décohésion entre les fils longitudinaux et la matrice interfil.

L'endommagement initial du matériau conditionne la longueur totale de décohésion et, ainsi, la vitesse initiale de fluage. Cette vitesse est ensuite pilotée par les fibres dont l'instabilité empêche l'apparition d'un régime secondaire. L'endommagement varie peu en général, ce qui n'est pas le cas des SiC/SiC simples dont la matrice continue à se fissurer pendant le fluage.

III - Oxydation sous charge préliminaire de composites SiC/SiBC

Cette partie est consacrée à la détermination des paramètres significatifs et des conditions expérimentales pour la caractérisation sous atmosphère oxydante des composites SiC/SiBC.

Elle a été réalisée sur les éprouvettes issues des deux premières plaques de composite dont les densités sont plus faibles que celles des trois autres(voir §I.5 du chapitre 1). Il s'agit, donc, d'établir des tendances, la reproductibilité n'étant pas recherchée. L'étude se compose de deux parties : une série d'essais en fatigue statique et une série en fatigue cyclique.

III.1 - Résultats de fatigue statique sous air

Eprouvette	E106	E101	E102	E103	E105	E109	E104	E110
Densité	1,98	2,05	2,07	2,01	1,98	1,97	2,00	1,98
σ (MPa)	150	150	150	150	100	100	100	100
T_0 (°C)	amb	1200	amb	1200	amb	1200	amb	1200
T(°C)	1200	1200	700	700	1200	1200	700	700
E_{amb} (GPa)	149	/	180	/	218	/	156	/
$E_{1200^\circ C}$ (GPa)	/	135	/	130	/	126	/	122
ϵ_0 (%)	0,22	0,23	0,18	0,26	0,07	0,13	0,09	0,12
ϵ_{essai} (%)	0,32	0,27	0,19	0,32	0,12	0,14	0,09	0,12
ϵ_{max} (%)	0,48	0,54	0,21	0,51	0,35	0,37	/	0,12
temps essai(H)	0,2	1	2	1	6	6	24	24
temps rupture(H)	0,2	/	/	1	/	/	/	/

Tableau 6 : Conditions et résultats des essais de fatigue statique sous air

Dans cette série d'essais, trois paramètres ont été examinés :

- la température d'endommagement T_0
- la température d'oxydation T
- le niveau de contrainte σ

E_{amb} et $E_{1200^\circ C}$ représentent respectivement les modules élastiques initiaux à l'ambiante et à $1200^\circ C$ mesurés en traction (suivant la température d'endommagement). ϵ_0 est la déformation d'endommagement, ϵ_{essai} et ϵ_{max} sont les déformations en début et en fin d'essai.

III.1.1 - Effet de la température sur l'endommagement

Il a été montré précédemment lors des essais sous atmosphère inerte (§I) que la température d'endommagement avait un effet sur la nature de l'endommagement : à température ambiante, les premières fissures apparaissaient à l'angle des macropores alors qu'au delà de $1000^\circ C$, les fils transverses se fissaient les premiers. La question était donc de déterminer si ces fissures étaient équivalentes ou non vis à vis de l'oxydation.

Le premier effet constaté concerne la **dispersion du matériau** : à $150MPa$, la déformation atteinte à température ambiante varie entre $0,18\%$ et $0,22\%$ selon la densité initiale ($2,07$ ou $1,98$) et, à $1200^\circ C$, entre $0,23\%$ et $0,26\%$ (densité $2,05$ et $2,01$).

Le deuxième effet imprévu est celui d'une **variation de température sur un matériau déjà endommagé** : cette variation entraîne un endommagement supplémentaire (figure 25) qui correspond probablement à

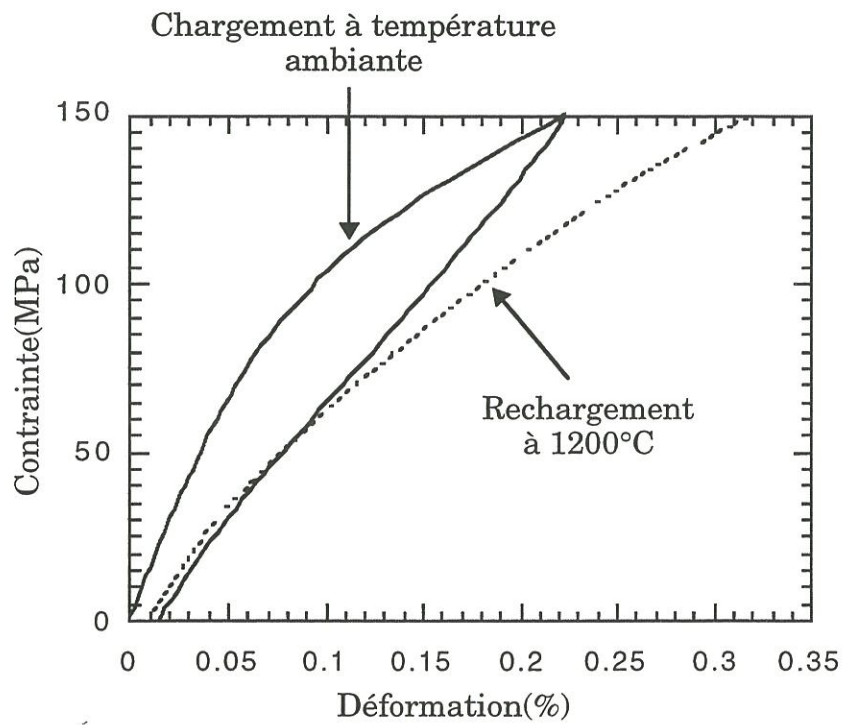


Figure 25 : Influence d'une augmentation de température sur l'endommagement (éprouvette E106) sous chargement monotone

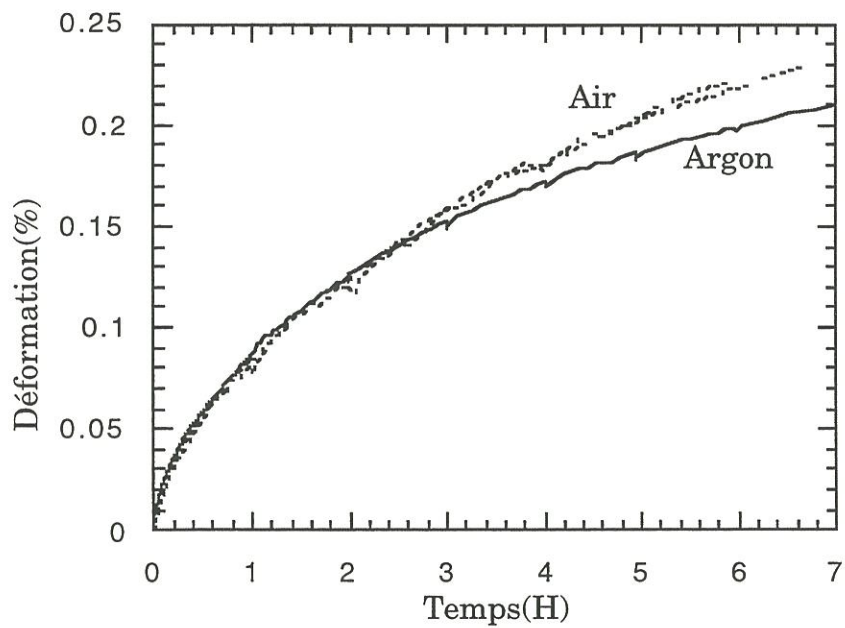


Figure 26 : Evolution des déformations irréversibles à 1200°C sous air et sous argon à 100MPa en fatigue statique

une progression de la décohésion car il n'avait pas été constaté l'apparition de nouvelles fissures dans ces conditions. Ainsi, la déformation à 150MPa passe de 0,22% à température ambiante à 0,32% à 1200°C ce qui se traduit par des fissures très ouvertes et des durées de vie courtes : 12min à 1200°C et 1H à 700°C.

Ces deux effets perturbent considérablement les essais et donc, à ce stade, il n'est pas possible de conclure sur le rôle relatif des différentes fissures vis à vis de l'oxydation.

III.1.2 - Effet de la température d'oxydation et de la contrainte

Les modules n'ayant pas été mesurés en cours d'essai dans cette série, le seul témoin des évolutions que subit le matériau est la déformation totale.

Dans trois cas sur quatre, cette déformation reste stable à 700°C. Dans le cas de l'éprouvette fortement endommagée au départ (E103), cette déformation évolue jusqu'à la rupture ultime.

A 1200°C, la déformation totale évolue dans tous les cas. A faible contrainte, cette évolution est comparable à celle observée sous argon (figure 26) alors qu'à contrainte plus élevée, elle devient plus rapide que cette dernière (figure 27).

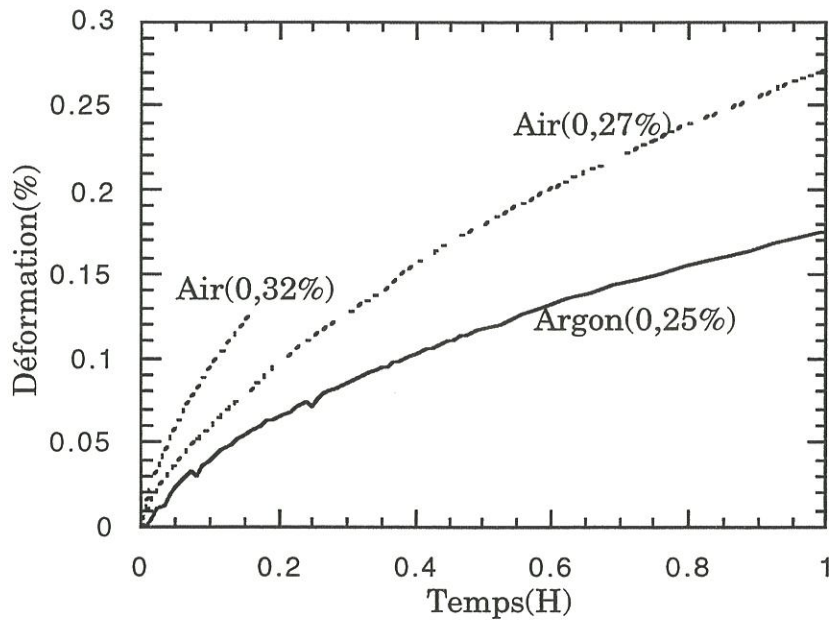


Figure 27 : Evolution des déformations irréversibles à 1200°C sous air et sous argon à 150MPa en fatigue statique

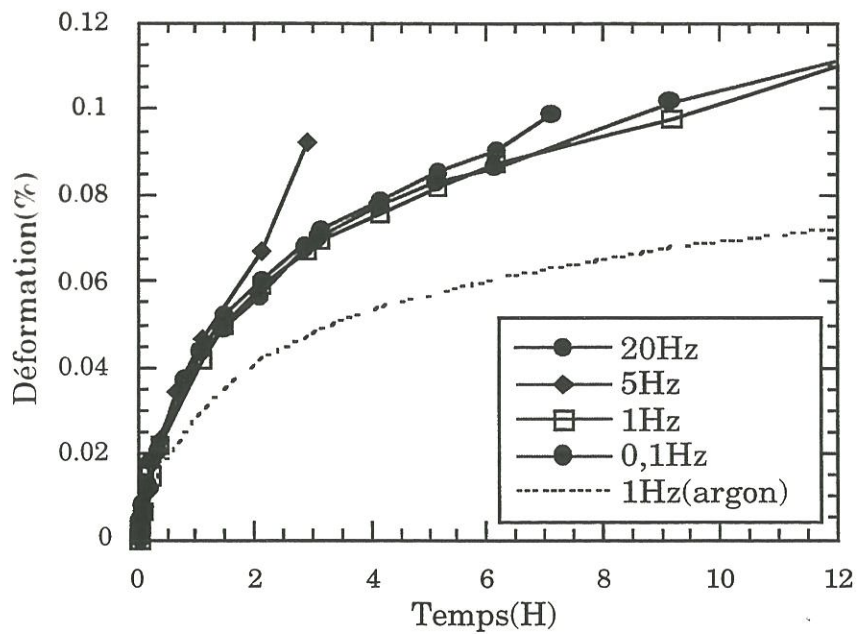


Figure 28 : Evolution des déformations irréversibles à 1200°C sous air en fatigue cyclique à 100MPa

III.2 - Fatigue cyclique

III.2.1 - Paramètres d'essai

Des essais de fatigue cyclique à 1200°C sous air ont été réalisés sur les éprouvettes de la plaque 2. Deux paramètres ont été étudiés : la **fréquence N** et l'**amplitude de sollicitation R** donnée par le rapport entre les contraintes minimale et maximale.

Afin de limiter les effets de la dispersion sur l'endommagement constatés précédemment, les éprouvettes ont été endommagées en début d'essai jusqu'à une certaine **déformation** ε_0 choisie constante pour chaque série d'essai (tableau 7).

A partir de cette série d'essais, la procédure d'essai à chaud a été automatisée grâce à un programme informatique de pilotage et d'acquisition (voir les procédures expérimentales au chapitre I). Cette méthode a permis d'effectuer des déchargements/rechargements tout au long de l'essai et, ainsi, de contrôler l'évolution du module.

Ces cycles de caractérisation, relativement lents comparativement à la fréquence de sollicitation, perturbent, sans doute, le comportement en fatigue du matériau en début d'essai, mais cette perturbation s'atténue rapidement, l'intervalle de temps entre chaque caractérisation augmentant avec la durée de l'essai.

Deux séries d'essais à 1200°C sous air ont été menées (tableau 7):

- une série de 5 essais à **différentes fréquence** (0,1 ; 1 ; 5 et 20Hz) mais à amplitude constante (R=0,1) et avec une déformation d'endommagement ϵ_0 de 0,1% et une contrainte maximale de 100MPa.

- une série de 4 essais à **amplitude variable** (R variant de 0,3 à 0,85) mais à fréquence constante (N=1Hz) et avec une déformation d'endommagement ϵ_0 de 0,25% et une "contrainte constante équivalente en fluage" de 100MPa (pour un essai de fatigue cyclique sous atmosphère inerte, cette contrainte correspond à la contrainte qu'il faudrait appliquer en fatigue statique pour obtenir la même vitesse de déformation; elle a été définie au paragraphe II).

Eprouvette	E203	E206	E204	E207	E212	E211	E210	E208	E209
densité	1,98	1,98	1,98	2,06	2,02	1,99	1,98	2,03	2,05
T (°C)	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200
ϵ_0 (%)	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,25	0,25	0,25	0,25
σ (MPa)	100	100	100	100	100	108	117	130	146
Fréquence(Hz)	20	5	1	1	0,1	1	1	1	1
R	0,1	0,1	0,1	0	0,1	0,85	0,7	0,5	0,3
E 1200°C(GPa)	135	131	134	143	133	130	110	120	127
σ_0 (MPa)	126	118	123	129	119	151	144	159	153
ϵ_{essai} (%)	0,12	0,13	0,12	0,12	0,13	0,18	0,2	0,21	0,24
ϵ_{max} (%)	0,23	0,22	0,33	0,26	0,28	0,24	0,32	0,41	0,41
temps essai(H)	7,8	3	14	96	96	0,8	1,5	3,5	1,5
temps rupture(H)	7,8	3	14	/	/	0,8	1,5	3,5	1,5

Tableau 7 : Conditions et résultats des essais de fatigue cyclique sous air

III.2.2 - Evolution des déformations

Par analogie avec un essai de fatigue statique, la déformation totale a été choisie comme témoin de l'évolution du matériau en cours d'essai.

Cette déformation semble peu affectée par la fréquence de sollicitation mais évolue plus vite que sous argon, en particulier au voisinage de la rupture ultime et pour les fortes amplitudes de sollicitation (figures 28 et 29).

III.2.3 - Evolution de la rigidité

De façon générale, une faible chute du module est observée, pouvant atteindre 15% de la valeur initiale à la rupture.

Dans certains cas, on observe une rigidification apparente en cours d'essai. Cette rigidification semble plus marquée à fréquence élevée et à faible contrainte (figure 30). La figure 31 montre qu'à faible fréquence, on n'observe pas de rigidification significative, même quand l'amplitude varie.

III.2.4 - Durées de vie

Les durées de vie sont dispersées : pour les mêmes conditions d'essai (éprouvettes E204 et E207), la rupture peut se produire au bout de 14H (éprouvette E204) et ne pas être atteinte après 100H d'essai (éprouvette E207).

En fait, la durée de vie semble particulièrement sensible à la densité du matériau : les éprouvettes les plus denses présentent la durée de vie la plus

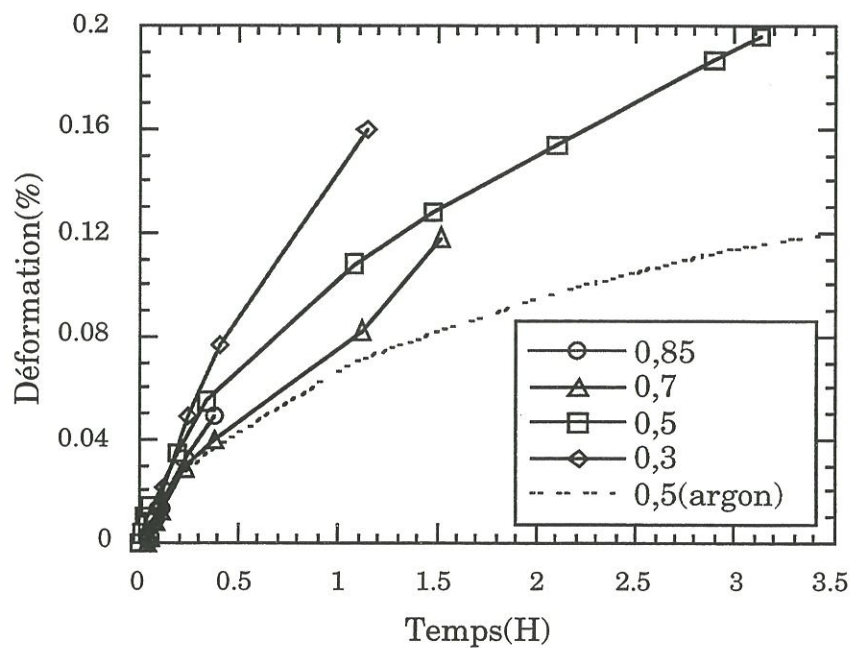


Figure 29 : Evolution des déformations irréversibles en fonction de l'amplitude R, à 1200°C sous air

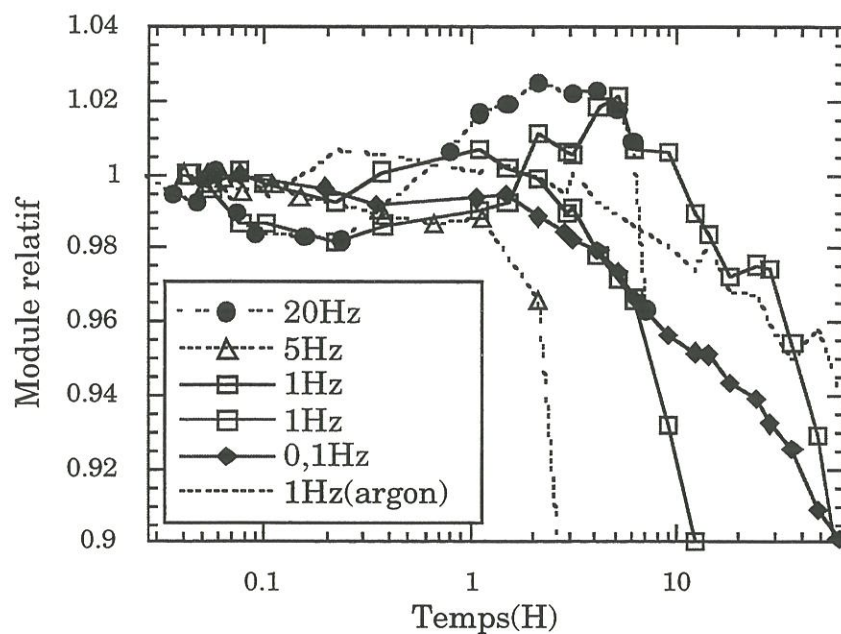


Figure 30 : Evolution des modules relatifs (E/E_0) en fatigue cyclique à 100MPa à 1200°C sous air en fonction de la fréquence (amplitude $R=0,1$)

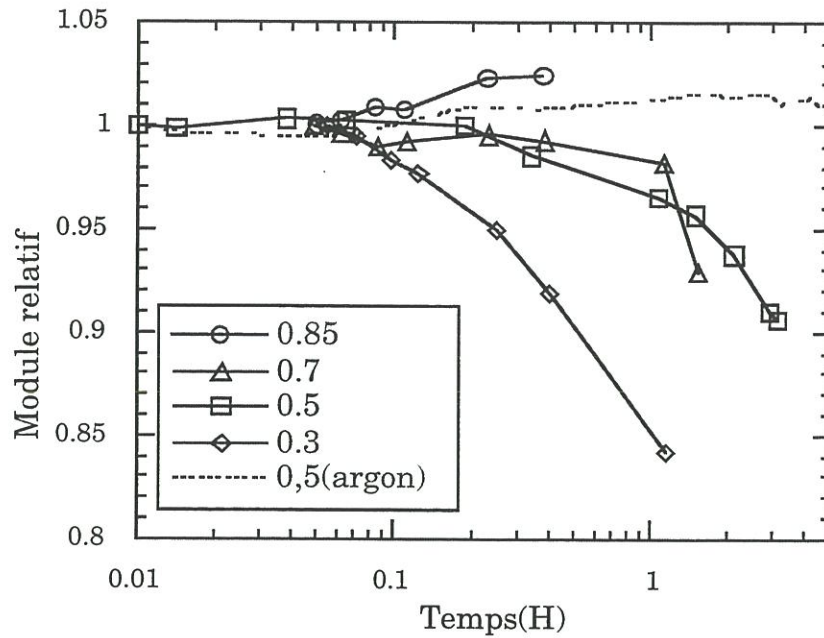


Figure 31 : Evolution des modules relatifs E/E_0 en fatigue cyclique en fonction de l'amplitude (fréquence=1Hz, "contrainte constante équivalente en fluage"=100MPa)

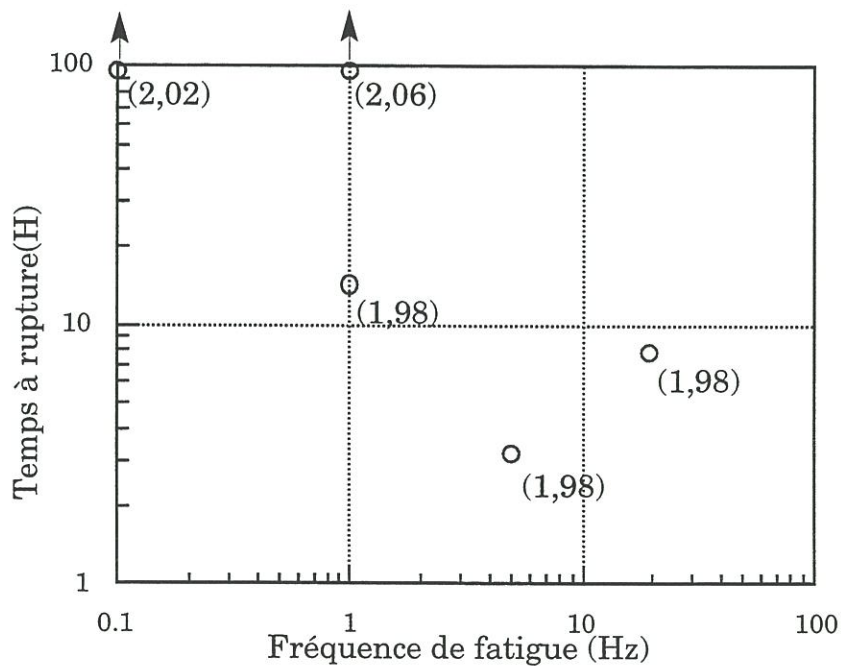


Figure 32 : influence de la fréquence sur la durée de vie en fatigue cyclique à 1200°C et 100MPa (la densité des échantillons testés est indiquée entre parenthèses)

longue. Il est donc difficile d'établir l'influence de N et de R. Les **fréquences élevées semblent, néanmoins, plus pénalisantes** si l'on compare les éprouvettes à densités équivalentes (figure 32).

III.3 - Exploitation des essais préliminaires sous air

Cette première série d'essais sur des éprouvettes peu densifiées a permis de faire ressortir les principaux aspects du comportement du composite étudié à haute température.

Il apparaît tout d'abord qu'à 1200°C et à faible contrainte, le comportement du matériau est dicté par le fluage. A des contraintes plus élevées, les dégradations dues à l'oxydation accélèrent l'évolution du matériau. Dans tous les cas, cependant, les durées de vie sous air sont bien plus courtes que sous argon indiquant des **mécanismes de rupture différents**.

L'état d'endommagement du matériau est apparu un facteur particulièrement critique pour les durées de vie. Cependant, il est très délicat de le contrôler en raison des dispersions en densité des matériaux et des effets indésirables des variations de température sur les décohésions lorsque le matériau est endommagé à une température différente de celle d'oxydation.

Ces dispersions du matériau semblent, de plus, avoir un effet marqué sur les durées de vie, ce qui peut masquer le rôle des différents paramètres envisagés. Ainsi, les rôles de la température d'endommagement et de

l'amplitude R n'ont pu clairement être mis en évidence. Celui de la fréquence est plus net.

III.4 - Méthodologie expérimentale adoptée pour les essais de fatigue cyclique sous air

Il ressort de cette première série d'essais que plusieurs paramètres peuvent intervenir dans le comportement en fatigue cyclique à chaud et sous air du composite SiC/SiBC. Les plus significatifs sont :

- la contrainte ou la déformation d'endommagement (σ_0 ou ε_0)
- la température d'oxydation T
- le niveau de contrainte σ appliqué
- la fréquence de sollicitation N

Par contre, la température d'endommagement et le rapport R des contraintes extrêmes n'ont pas semblé déterminants à l'issu des essais préliminaires.

Compte tenu des variations de densité et du nombre d'éprouvettes disponible (environ 30), il n'est pas possible d'étudier de façon exhaustive l'influence de chacun des paramètres.

Il a donc été décidé que l'étude serait axée plus sur la compréhension des phénomènes que sur leur caractérisation complète.

L'état d'endommagement initial, difficilement contrôlable, a été fixé : toutes les éprouvettes sont endommagées de façon similaire par l'application d'une déformation ε_0 identique à la température d'essai. Pour que cette déformation soit compatible avec la contrainte maximale de sollicitation envisagée -150MPa- la valeur de 0,25% a été retenue.

Trois conditions d'essais de référence ont été choisies pour lesquelles plusieurs essais de fatigue cyclique ont été réalisés :

-700°C / 150MPa / 1Hz	(condition C1)
-1200°C / 150MPa / 20Hz	(condition C2)
-1200°C / 150MPa / 1Hz	(condition C3)

Ensuite, quelques essais seront réalisés pour des conditions différentes sans que la reproductibilité ne soit recherchée: des essais à une contrainte inférieure-100MPa-et des essais de fatigue statique sont envisagés.

En outre, la classification des éprouvettes en fonction des densités initiales et des modules à l'origine a été prise en compte dans l'organisation des essais.

CHAPITRE III :

COMPORTEMENT

THERMOMECHANIQUE SOUS AIR

D'UN COMPOSITE SiC/SiBC

<p style="text-align: center;">CHAPITRE III : COMPORTEMENT THERMOMECHANIQUE SOUS AIR D'UN COMPOSITE SiC/SiBC</p>
--

I - INTRODUCTION

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

II.1 - Résultats des essais mécaniques sous air à 700°C

II.1.1 - Variations du modules

II.1.2 - Comportement résiduel à température ambiante

II.1.3 - Temps à rupture

II.1.4 - Observations microscopiques

II.2 - Résultats des essais mécaniques sous air à 1200°C

II.2.1 - Variations de la déformation irréversible

II.2.2 - Variations du modules

II.2.3 - Comportement résiduel à température ambiante

II.2.4 - Temps à rupture

II.2.5 - Observations microscopiques

II.2.6 - Analyses chimiques

II.2.7 - Analyses thermogravimétriques

III - INTERPRETATION

III.1 - Influence de l'environnement sur le comportement en fluage

III.2 - Mécanismes d'endommagement

III.3 - Mécanismes de rupture

IV - CONCLUSION

I - Introduction

En complément du travail de caractérisation du comportement thermomécanique de composites SiC/SiBC, des essais de **fatigue statique et cyclique** ont été réalisés sous air à 700°C et 1200°C. La première température est le seuil au delà duquel les phénomènes d'oxydation de l'interface et de la matrice deviennent sensibles. La deuxième température est la limite supérieure du domaine de fonctionnement : la modification des mécanismes d'endommagement et les phénomènes de fluage se superposent aux phénomènes d'oxydation.

Les essais préliminaires sous atmosphère oxydante n'ayant pas permis de relier la nature de l'endommagement (types de fissures) à la sensibilité du matériau à l'oxydation, toutes les éprouvettes testées ont été préalablement **endommagées de façon équivalente à une déformation de 0,25%** appliquée à la température d'essai.

Par comparaison avec le composite SiC/SiBC de l'étude (désigné comme le "**matériau E**"), quelques essais de fatigue statique à 700°C ont été réalisés sur des composites **SiC/SiC** ainsi que des essais de fatigue statique et de fatigue cyclique à 700°C et 1200°C sur un deuxième composite SiC/SiBC présentant une matrice légèrement différente et appelé "**matériau F**".

II - Résultats expérimentaux

II.1 - Résultats des essais mécaniques sous air à 700°C

Les conditions d'essai et les résultats sont exposés dans les tableaux 1, 2 et 3.

II.1.1 - Variations du module

Pour des conditions d'essai données, les variations du module tangent présentent une **dispersion significative** (figure 1). De façon générale, le module **chute en début d'essai suivant une loi logarithmique** qui traduit le ralentissement de la chute de module. Dans certains cas, cette chute se prolonge jusqu'à la rupture, dans d'autres, une inflexion ou même une **rigidification** est observée. Les rigidifications (ou inflexions) semblent **plus intenses et plus précoces à fréquence de sollicitation élevée** (figure 2).

Le phénomène est moins marqué pour le matériau F où seul le comportement à 20Hz présente une inflexion (figure 3).

Pour les SiC/SiC, par contre, la chute de module est pratiquement **linéaire en début d'essai** (figures 4 et 5). Lorsque la rupture n'intervient pas, le module tend vers une valeur constante : **35GPa**. La chute du module semble **peu affectée par le niveau de contrainte appliqué** à endommagement

Echantillon	E401	E403	E404	E504	E509	E511	E506	E508	E409	E510	E512	E503
Densité	2,12	2,11	2,15	2,07	2,04	2,04	2,02	2,03	2,10	2,01	2,01	2,07
Lot	3	3	3	1	1	1	1	1	2	1	1	2
ϵ_0 (%)	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
σ (MPa)	150	150	150	150	150	150	150	150	100	100	100	100
N (Hz)	0	20	1	1	1	1	1	1	20	1	1	1
E0(GPa)	191	181	197	167	177	170	166	168	183	164	167	179
E 700°C(GPa)	163	170	179	166	167	166	160	159	176	158	161	177
σ_0 (MPa)	170	175	189	165	168	165	164	158	176	163	167	171
t essai (H)	48H						6H	2H			6H	24H
t _r (H)		2H	25H	9H	20H	7H			10H30	58H		
σ_r (MPa)							206	241			233	239
ϵ_r (%)							0,45	0,67			0,65	0,55
E1(GPa)	62	65.6	70.7	59.3	64.5	62.6	57.8	57.3	67.8	65.1	61.9	64.7
E2(GPa)	62.1	65.8	68.7	54.2	60.6	57.6	57	54.2	67	61.9	61.6	53.8

Tableau 1 : Conditions et résultats des essais de fatigue à 700°C pour le composite SiC/SiBC(E)

Lot : lot auquel appartient l'échantillon(3 : le plus dense)

ϵ_0 : déformation d'endommagement

σ : contrainte maximum de fatigue

E0 : module initial à température ambiante

E 700°C : module initial à 700°C

σ_0 : contrainte d'endommagement (correspondant à ϵ_0)

t essai : durée de l'essai quand la rupture n'a pas été atteinte

t_r : temps à rupture quand la rupture a été atteinte

σ_r : contrainte résiduelle à rupture pour les essais interrompus

ϵ_r : déformation résiduelle à rupture pour les essais interrompus

E1 : module à 700°C en début d'essai (après endommagement)

E2 : module à 700°C en fin d'essai

Echantillon	F106	F107	F108	F109	F110	F206	F112	F114	F208	F111	F113	F207
Densité	2,18	2,14	2,17	2,12	2,13	2,15	2,13	2,14	2,16	2,13	2,15	2,15
ϵ_0 (%)	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
σ (MPa)	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
N (Hz)	20	20	1	1	1	1	0.1	0.1	0.1	stat	stat	stat
E0(GPa)	180	152	160	151	151	157	144	151	149	146	158	161
σ_0 (MPa)	167	170	168	170	176	175	169	175	165	174	179	168
t_r (H)	2'35	1'43	25H	5'15	8'30	18'47	10	16'45	48	3'15	16'45	14'17
E1(GPa)	65.2	65.4	66.6	63.5	66.4	65.5	62	65.8	61.6	66.1	66.4	61.6
E2(GPa)	60.4	57.3	62.2	53.4	58.4	57	50	64.2	58.3	56.6	63.6	51.7

Tableau 2 : Conditions et résultats des essais de fatigue à 700°C pour le composite SiC/SiBC(F)

- ϵ_0 : déformation d'endommagement
- σ : contrainte maximum de fatigue
- E0 : module initial à 700°C
- σ_0 : contrainte d'endommagement (correspondant à ϵ_0)
- t_r : temps à rupture quand la rupture a été atteinte
- E1 : module à 700°C en début d'essai (après endommagement)
- E2 : module à 700°C en fin d'essai

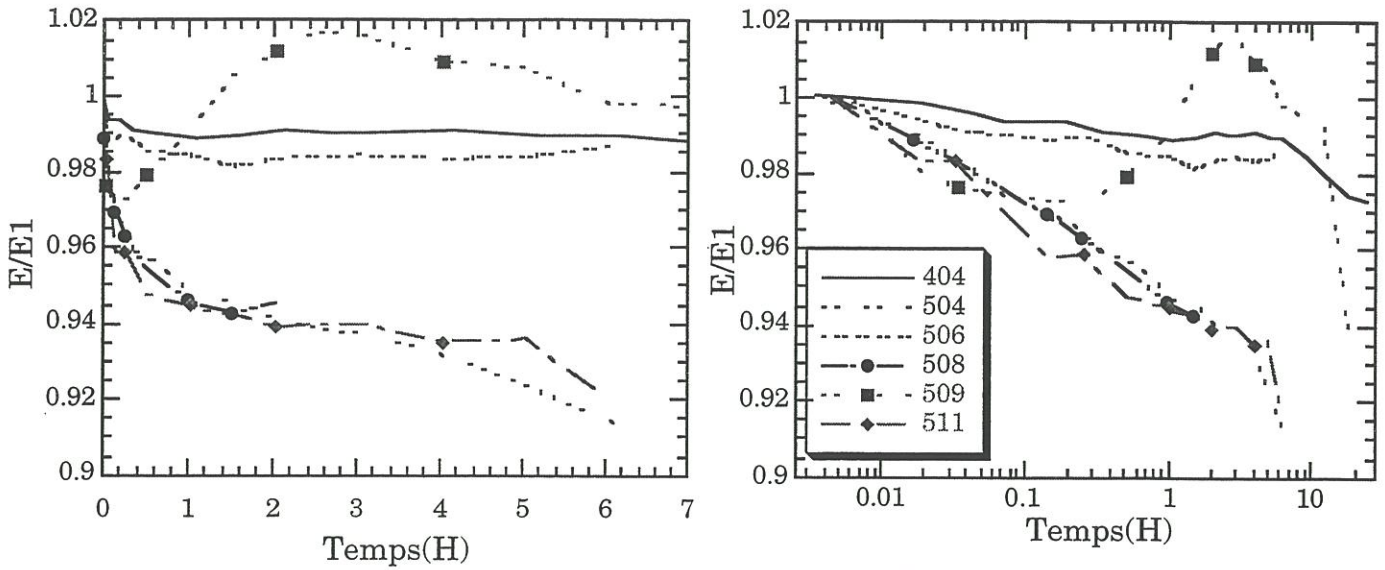


Figure 1 : Variation du module élastique en fatigue cyclique à 700°C, 150MPa et 1Hz (échelles linéaire et logarithmique)

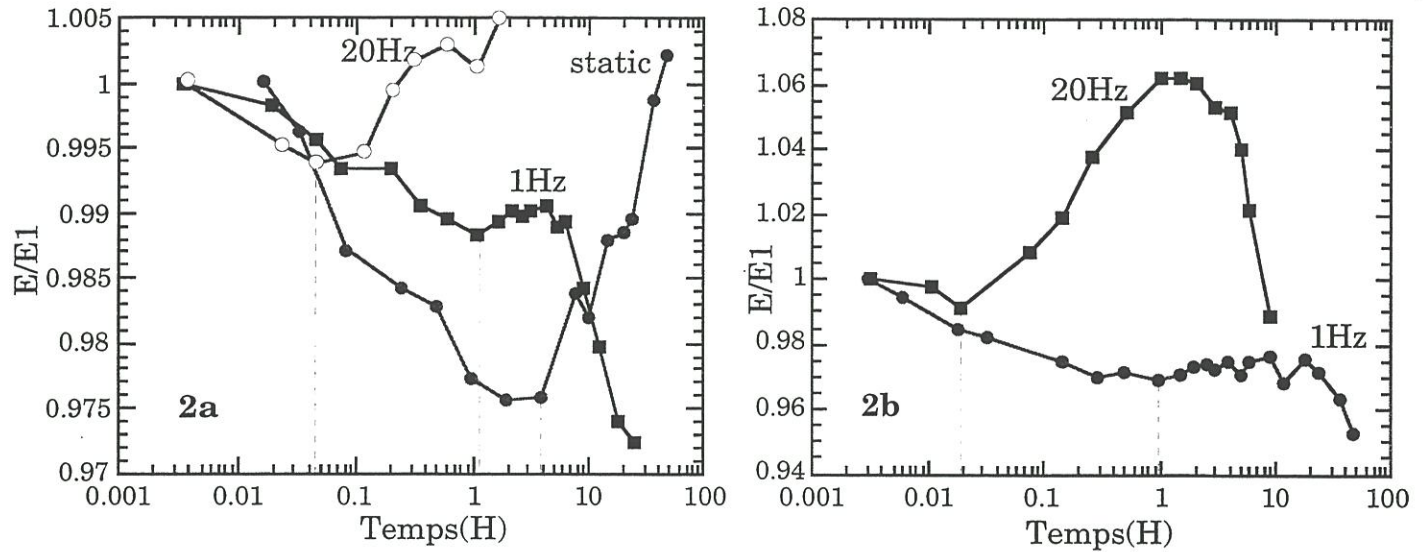


Figure 2 : Influence de la fréquence de chargement sur les variations de module en traction à **a:** 150MPa (lot 3) et **b:** 100MPa (lot2) (Composite SiC/SiBC(E))

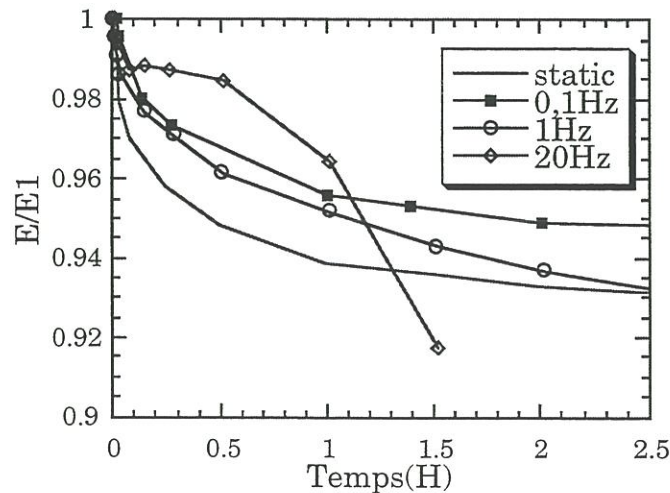


Figure 3 : Variation moyenne du module à 700°C et pour une contrainte de 150MPa pour le composite SiC/SiBC(F) en fatigue statique et cyclique

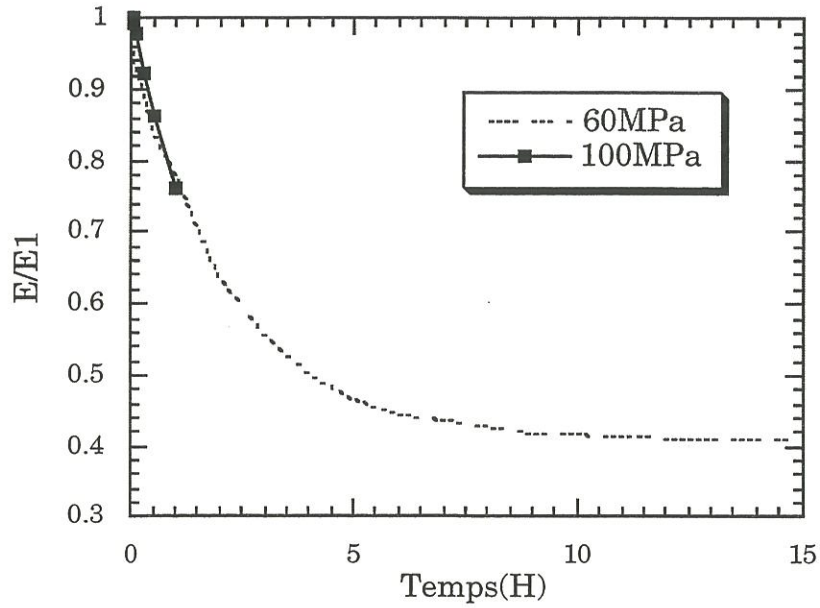


Figure 4 : Variation de module à 700°C en fatigue statique pour un composite SiC/SiC initialement endommagé en traction à une déformation 0.25%

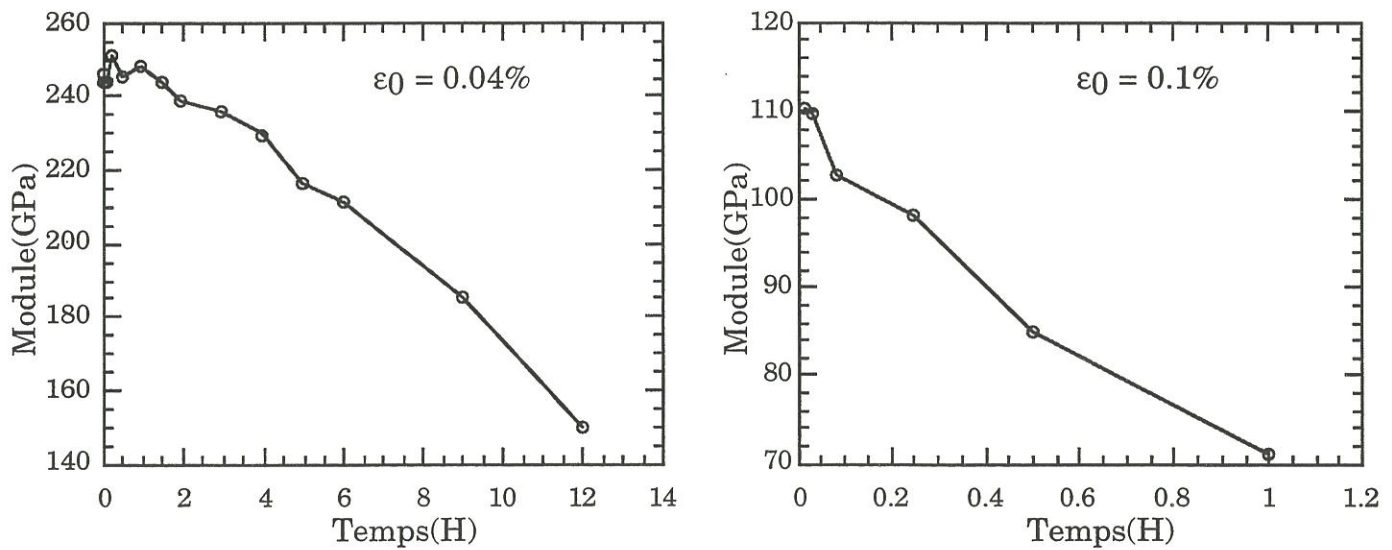


Figure 5 : Variation de module à 700°C et sous une contrainte de 80MPa en fatigue statique pour des composites SiC/SiC initialement endommagés en traction à des déformations de 0.04% et 0.1%

initial donné (figure 4) mais **dépend fortement du niveau d'endommagement** (figure 5).

II.1.2 - Comportement résiduel à température ambiante

Après des essais interrompus de fatigue cyclique à 700°C, certaines éprouvettes ont été sollicitées en traction monotone à température ambiante. Le comportement résiduel obtenu est **très proche du comportement du matériau brut** (figure 6), et ce d'autant que la durée d'essai est grande. Par contre, la rupture intervient d'autant plus tôt que la durée d'essai est grande (figure 7). A faible contrainte de fatigue (100MPa), la contrainte à rupture ne semble pas affectée après 24H d'essai.

Inversement, le comportement résiduel d'un SiC/SiC **s'effondre après fatigue statique à 700°C** (figure 6).

II.1.3 - Temps à rupture

Les dispersions observées dans le comportement en fatigue cyclique se retrouvent au niveau des temps à rupture : de 7 à 25H pour la condition C1 (150MPa, 1Hz). Il semble, de plus, que ces valeurs soient liées à la densité : les échantillons les plus denses résistent plus longtemps. De même, les échantillons ayant les rigidifications les plus marquées ont aussi les durées de vie les plus grandes.

Les durées de vie **sont dépendantes de la fréquence de sollicitation** : les fréquences élevées sont plus pénalisantes (figures 8 et 9). En chargement

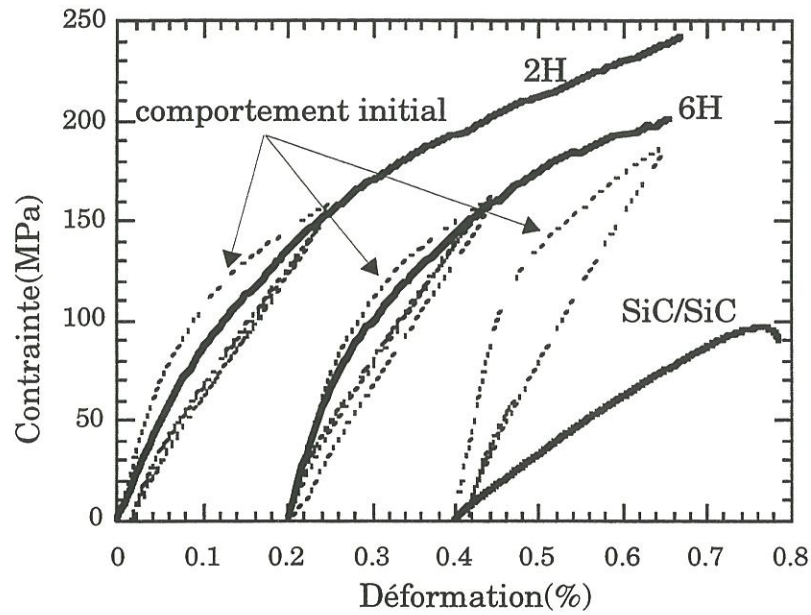


Figure 6 : Comportement résiduel en traction de composites SiC/SiBC(E) après fatigue cyclique à 700°C et sous une contrainte de 150MPa pendant 2 et 6H et d'un composite SiC/SiC après 24H de fatigue statique à 60MPa (les comportements initiaux avant oxydation sont indiqués en pointillé)

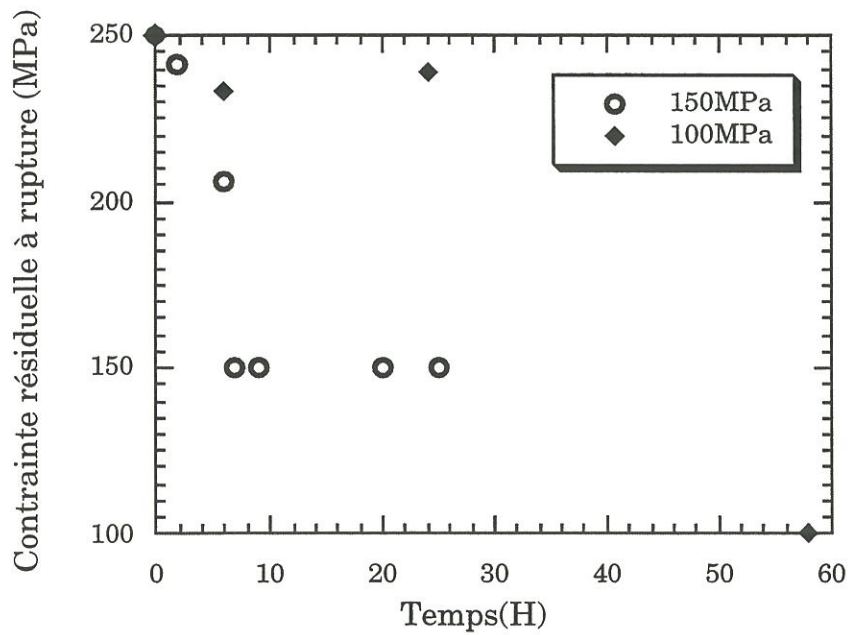


Figure 7 : Contrainte résiduelle à rupture en fatigue cyclique à 700°C / 1Hz (les points à 100 et 150MPa représentent les ruptures intervenues pendant l'essai de fatigue)

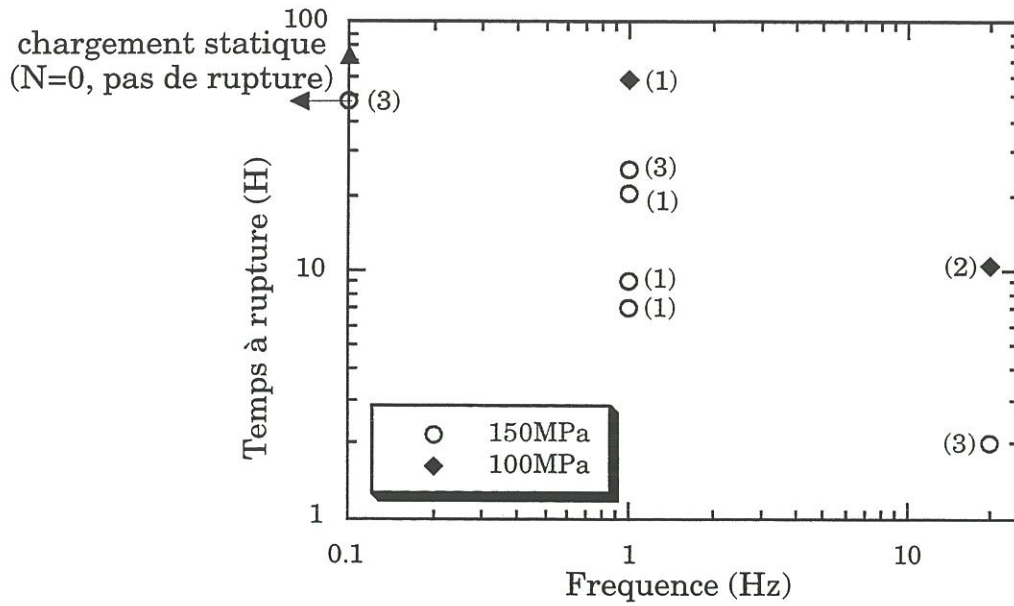


Figure 8 : Temps à rupture pour diverses fréquences de chargement à 700°C pour le composite SiC/SiBC(E) (entre parenthèses sont indiqués les lots auxquels appartiennent les éprouvettes testées : ces lots dépendent de la densité et sont indiqués au tableau 1)

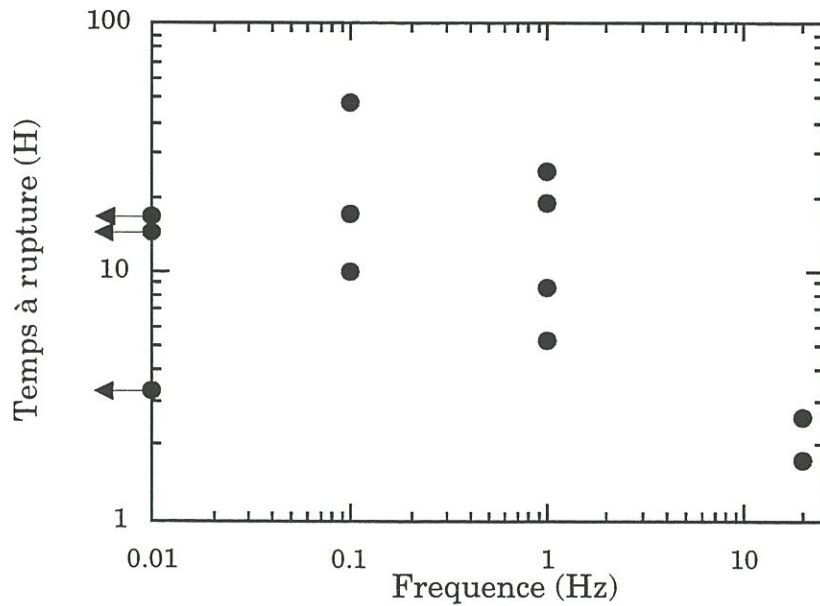


Figure 9 : Temps à rupture pour diverses fréquences de chargement à 700°C et sous une contrainte de 150MPa pour le composite SiC/SiBC(F)

statique, les durées de vie semblent intermédiaires à celles obtenues en cyclique pour le matériau F.

Dans le cas des SiC/SiC, les durées de vie dépendent à la fois du niveau de contrainte appliqué et du niveau d'endommagement (tableau 3). Dans tous les cas, la rupture n'intervient que dans les phases de décroissance du module.

ϵ_0 (%)	σ (MPa)	Temps à rupture (H)
0.04	80	12
0.1	80	1H30
0.25	60	>24
0.25	100	2

Tableau 3 : Conditions et résultats des essais de fatigue statique réalisés sur des composites SiC/SiC à 700°C (ϵ_0 est la déformation d'endommagement et σ la contrainte constante appliquée pendant l'essai de fatigue)

II.1.4 - Observations microscopiques

L'observation des échantillons polis après oxydation sous charge révèle une **consommation des couches de SiBC** (essentiellement la plus externe) tandis que les couches de SiC semblent comparativement intactes (figure 10). L'oxydation de l'interphase semble limitée aux fibres situées à la périphérie des fils (figure 11).

Deux types de rupture de fibres apparaissent à l'examen des faciès de rupture : des ruptures **avec ou sans déchaussement** de la fibre (figures 12 et 13). Les fibres sans déchaussement semblent situées préférentiellement en

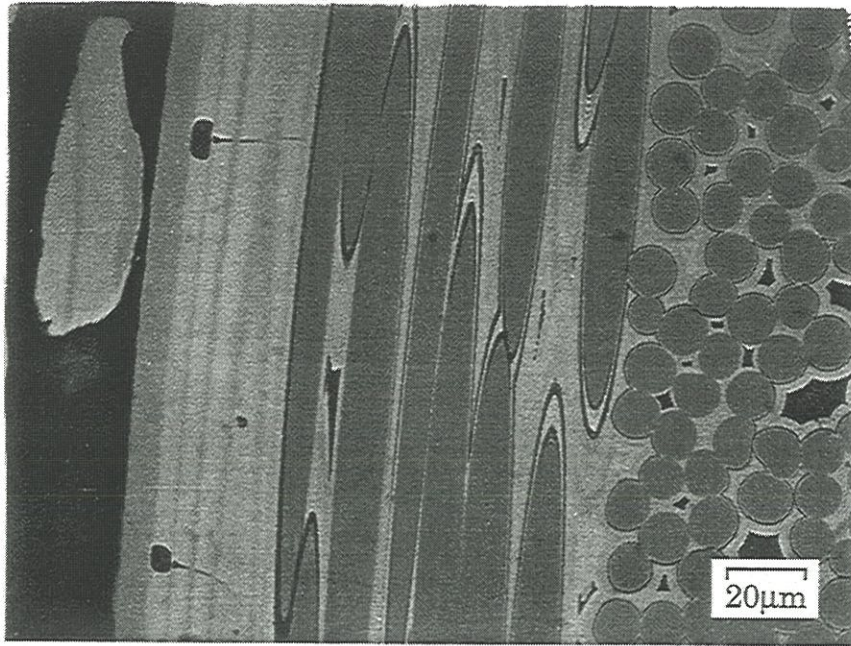


Figure 10 : Surface polie d'un composite SiC/SiBC(E) après fatigue cyclique à 700°C (microscopie optique)

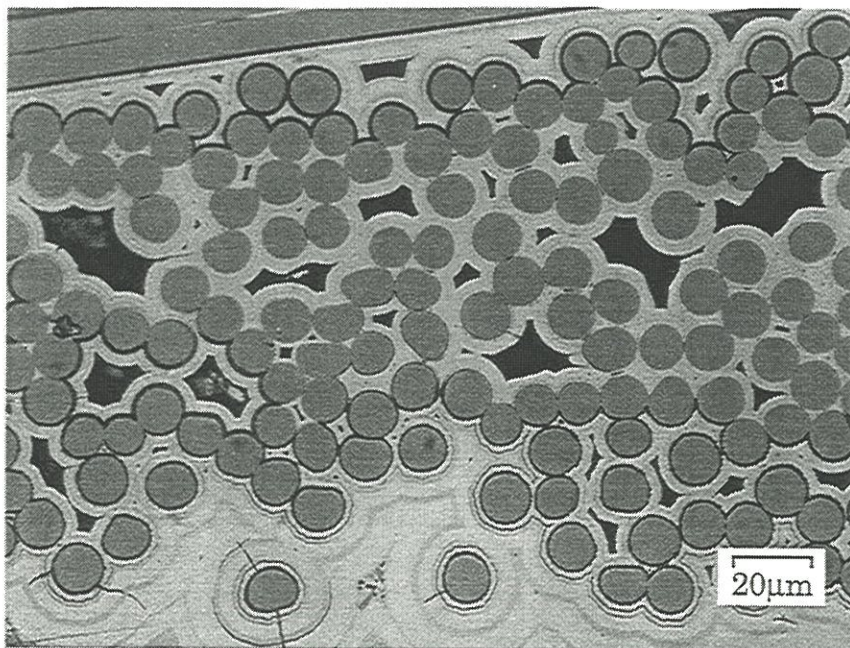


Figure 11 : Section d'un fil longitudinal après fatigue cyclique à 700°C (microscopie optique)

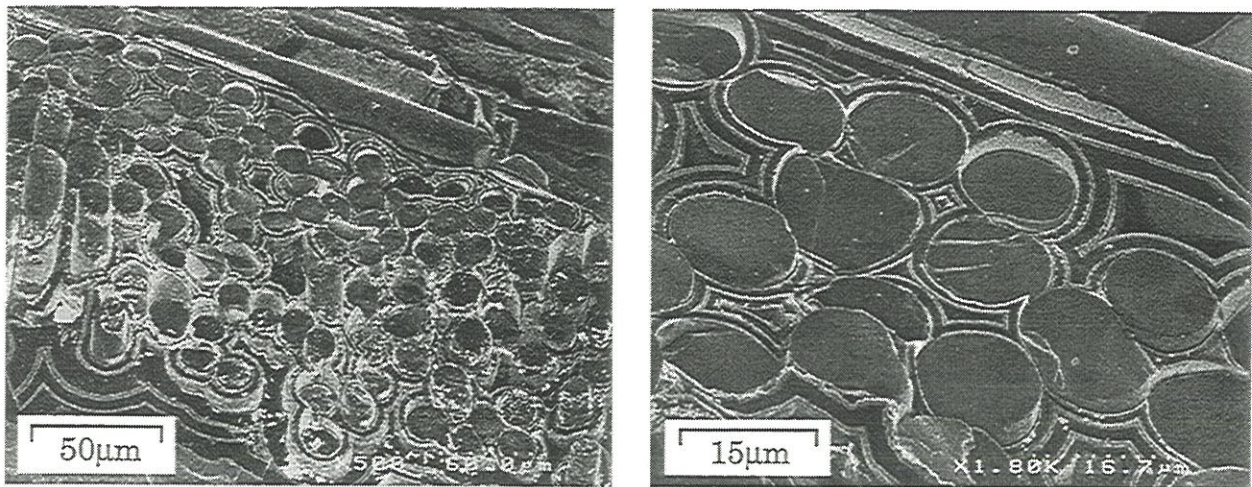


Figure 12 : Faciès de rupture d'un composite SiC/SiBC(E) après fatigue cyclique à 700°C (microscopie électronique)

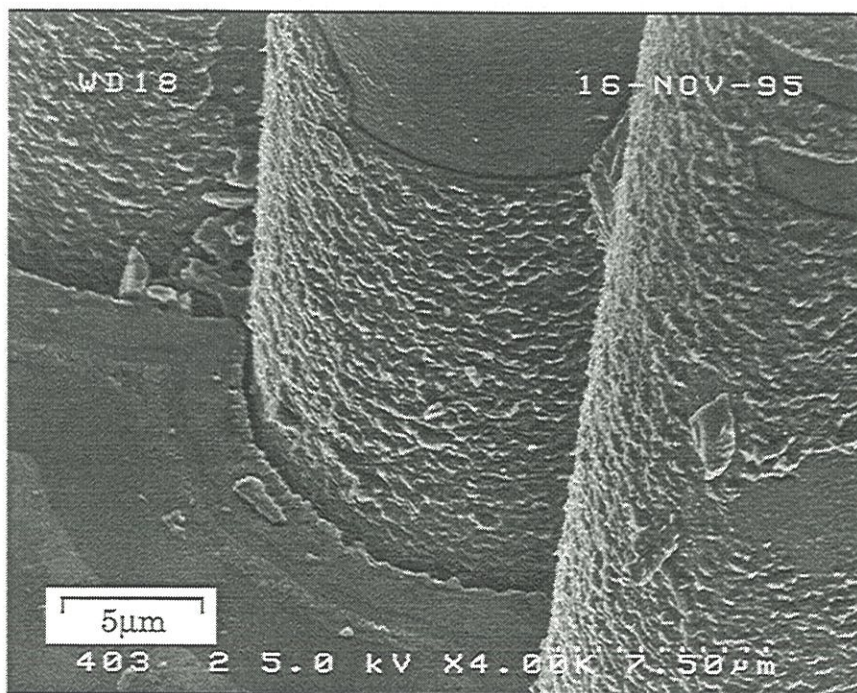


Figure 13 : Faciès de rupture d'un composite SiC/SiBC(E) après fatigue cyclique à 700°C montrant une fibre avec extraction en périphérie de fil (microscopie électronique)

bordure de fil. Les fibres en bordure de fil et présentant un déchaussement important sont encore revêtues de la première couche de SiC, la décohésion ayant eu lieu dans la première couche de SiBC. Les faciès sont recouverts d'une certaine quantité de verre isolant qui rend difficile l'observation des rayons miroirs.

Les deux types de rupture de fibre sont aussi présents dans les composites SiC/SiC. La localisation des fibres sans déchaussement en périphérie de fil est particulièrement marquée dans certains fils et les rayons miroirs de ces fibres sont généralement grands ce qui indique de **faibles valeurs à rupture** de la fibre (figure 14). A fort grossissement, des **pontages locaux de silice** apparaissent entre la fibre et la matrice (figure 15).

II.2 - Résultats des essais mécaniques sous air à 1200°C

Les conditions d'essai et les résultats sont exposés dans les tableaux 4 et 5.

II.2.1 - Variations de la déformation irréversible

Comme sous atmosphère inerte (chapitre II.2), le composite flue à 1200°C. Cependant, **sous air**, le **fluage semble activé** d'un facteur 1,3 en chargement statique (figure 16) et 2,5 en chargement cyclique (figure 17). Par contre, la fréquence de chargement ne semble pas avoir d'influence sur la vitesse de fluage (figure 17).

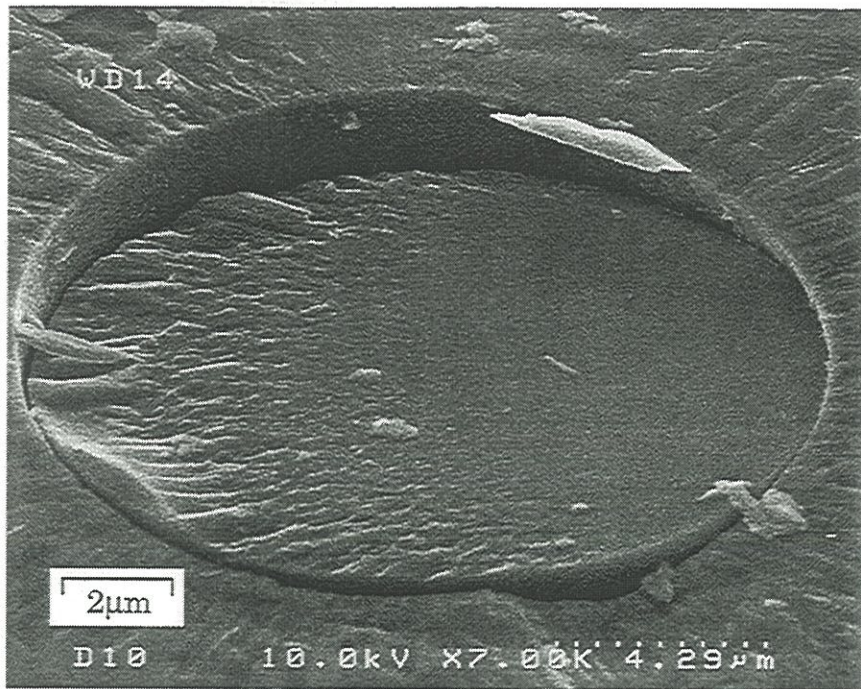


Figure 14 : Faciès de rupture d'un composite SiC/SiC après fatigue statique à 700°C montrant une fibre cassée dans le plan de la fissure matricielle (microscopie électronique)

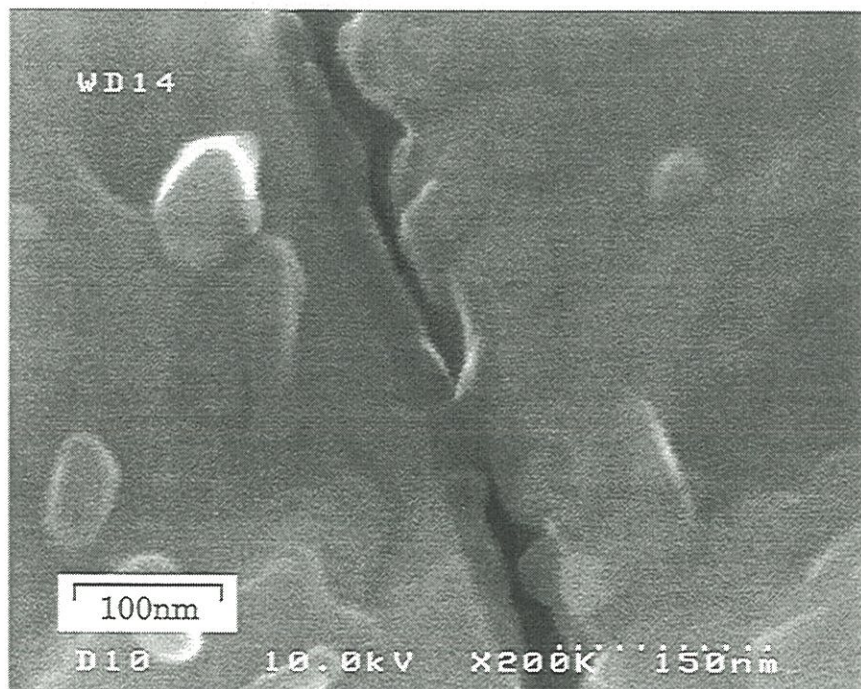


Figure 15 : Faciès de rupture d'un composite SiC/SiC après fatigue statique à 700°C montrant la région interfaciale entre la fibre et la matrice (microscopie électronique)

Echantillon	E306	E505	E303	E406	E308	E307	E302	E407	E305	E405	E309	E310	E408	E304
Densité	2.18	2.07	2.15	2.09	2.09	2.19	2.15	2.16	2.15	2.11	2.09	2.12	2.05	2.10
Lot	3	2	3	2	2	3	3	3	3	2	2	2	2	2
ϵ_0 (%)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.2	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
σ (MPa)	100	150	150	150	150	150	130	100	150	150	150	150	100	150
N (Hz)	stat.	stat.	20	20	20	20	20	20	1	1	1	1	1	0.1
E0(GPa)	202	182	192	179	183	195	198	195	195	179	180	185	178	181
E 1200°C(GPa)	160	140	150	147	146	167	161	153	135	131	147	151	137	153
σ_0 (MPa)	161	151	153	157	153	164	141	163	154	158	151	156	149	153
t essai (H)					0.5	2	24	48			2	6		
t_r (H)	57	6	4	1.5					10.5	5.7			67	11.5
σ_r (MPa)					241	207		182			207	136		
ϵ_r (%)					0.59	0.41		0.31			0.5	0.25		
E1(GPa)	65.3	58	56	59	55.8	65.4	69.5	68.1	54.8	61.2	54	58.8	60.5	57.4
E2(GPa)	60.5	47.5	52.3	47.5	50.7	66.4	61.8	80.1	43.3	48	47.1	50	57.1	45

Tableau 4 : Conditions et résultats des essais de fatigue à 1200°C pour le composite SiC/SiBC(E)

Lot : lot auquel appartient l'échantillon(3 : le plus dense)

ϵ_0 : déformation d'endommagement

σ : contrainte maximum de fatigue

E0 : module initial à température ambiante

E 1200°C : module initial à 1200°C

σ_0 : contrainte d'endommagement (correspondant à ϵ_0)

t essai : durée de l'essai quand la rupture n'a pas été atteinte

t_r : temps à rupture quand la rupture a été atteinte

σ_r : contrainte résiduelle à rupture pour les essais interrompus

ϵ_r : déformation résiduelle à rupture pour les essais interrompus

E1 : module à 1200°C en début d'essai (après endommagement)

E2 : module à 1200°C en fin d'essai

Echantillon	F103	F104	F201	F101	F102	F202	F203
Densité	2.16	2.16	2.13	2.15	2.15	2.15	2.15
ϵ_0 (%)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.2
σ (MPa)	150	150	150	150	150	150	150
N (Hz)	20	20	20	1	1	1	0.1
E0 (GPa)	136	124	138	142	136	136	135
σ_0 (MPa)	145	137	156	156	148	153	157
t_r (H)	4'19	1'17	1	3	3'39	12	48*
σ_r (MPa)							279
ϵ_r (%)							0.8
E1(GPa)	65.3	58	56	59	55.8	65.4	69.5
E2(GPa)	60.5	47.5	52.3	47.5	50.7	66.4	61.8

Tableau 5 : Conditions et résultats des essais de fatigue à 1200°C pour le composite SiC/SiBC(F)

- ϵ_0 : déformation d'endommagement
 σ : contrainte maximum de fatigue
E0 : module initial à 1200°C
 σ_0 : contrainte d'endommagement (correspondant à ϵ_0)
 t_r : temps à rupture (* durée de l'essai quand la rupture n'a pas été atteinte)
 σ_r : contrainte résiduelle à rupture pour les essais interrompus
 ϵ_r : déformation résiduelle à rupture pour les essais interrompus
E1 : module à 1200°C en début d'essai (après endommagement)
E2 : module à 1200°C en fin d'essai

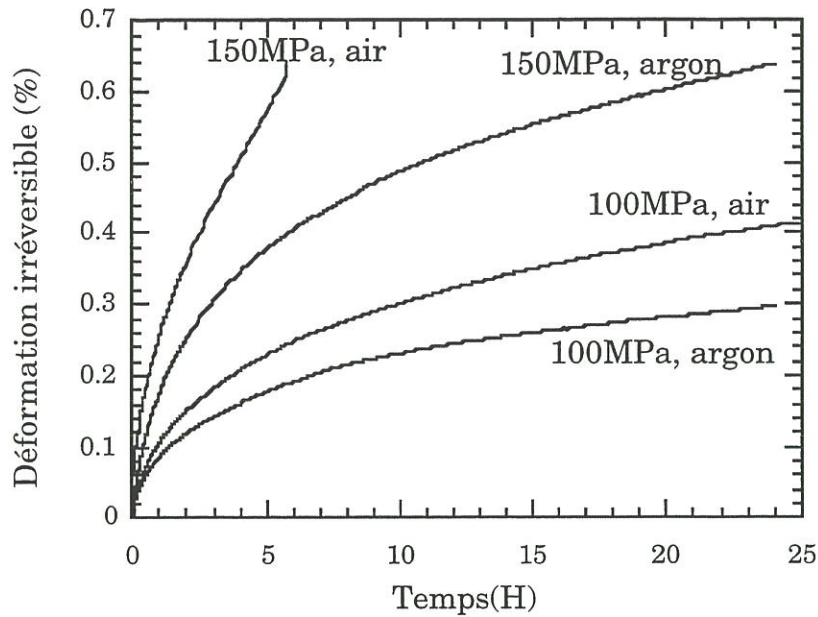


Figure 16 : Courbes de fluage en fatigue statique à 1200°C sous air et sous argon pour un composite SiC/SiBC(E)

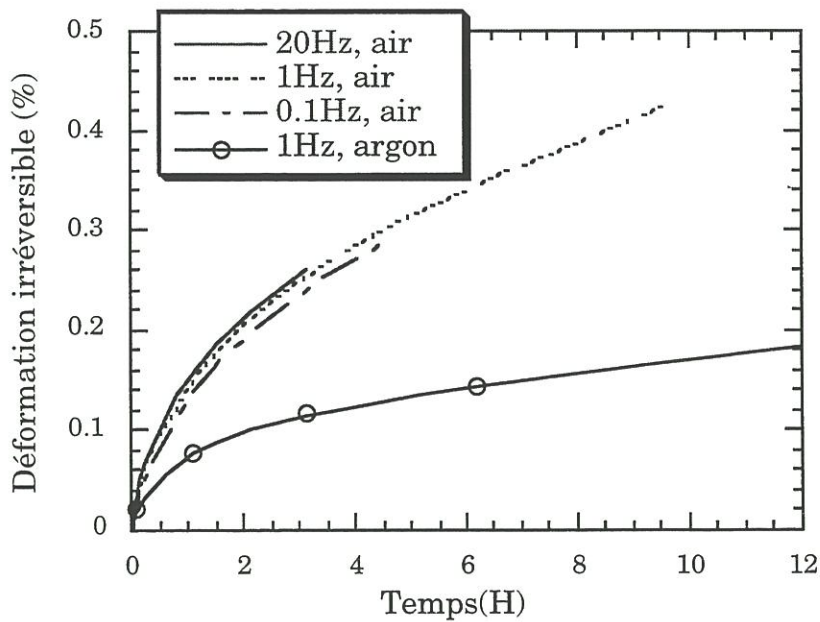


Figure 17 : Courbes de fluage en fatigue cyclique à 1200°C et 150MPa sous air et sous argon pour un composite SiC/SiBC(E) à différentes fréquences

II.2.2 - Variations du module

A 150MPa/20Hz (condition C2), il apparaît une **chute de module de type logarithmique** suivie, dans certains cas, d'une **rigidification** après 30 minutes (figure 18a). A 150MPa/1Hz (condition C3), on observe une **chute identique** mais **aucune rigidification** (figure 18b).

La chute initiale semble plus lente en chargement statique (figure 18b) tandis qu'**aucune chute n'est visible à 100MPa** (figure 19). A ce niveau de contrainte, les rigidifications sont très marquées, particulièrement à fréquence élevée.

Le comportement du matériau F est similaire mais aucune rigidification n'apparaît (figure 20). L'évolution des SiC/SiC est, par contre, très rapide à cette température est le matériau casse au cours de mise en charge à une contrainte de 140MPa : les variations de module à 150MPa n'ont donc pu être étudiées.

II.2.3 - Comportement résiduel à température ambiante

La fatigue à chaud affecte peu le comportement résiduel en traction monotone. On observe, cependant, une légère rigidification en début d'essai : le module initial est celui du matériau non endommagé (figure 21). La contrainte à rupture, en revanche, décroît au cours du temps (figure 22).

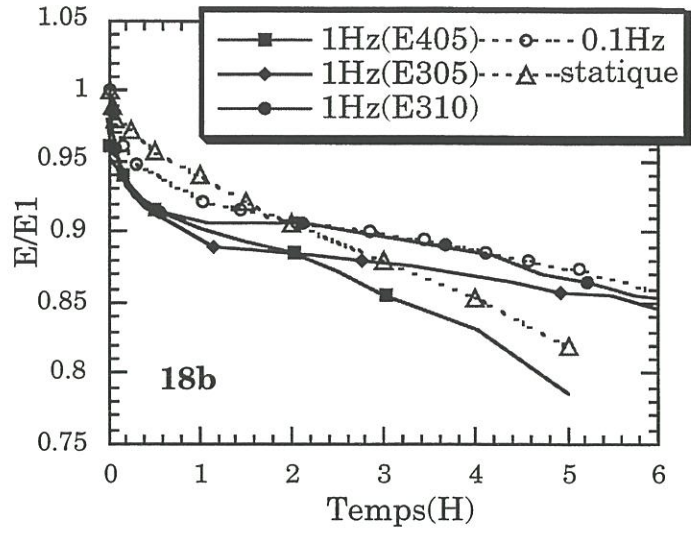
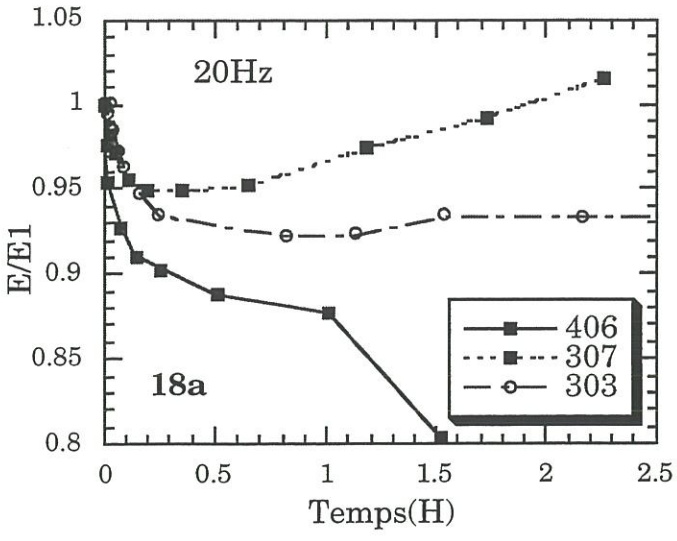


Figure 18 : Variation de module à 1200°C en fatigue cyclique sous une contrainte de 150MPa pour différentes fréquences (composite SiC/SiBC(E))

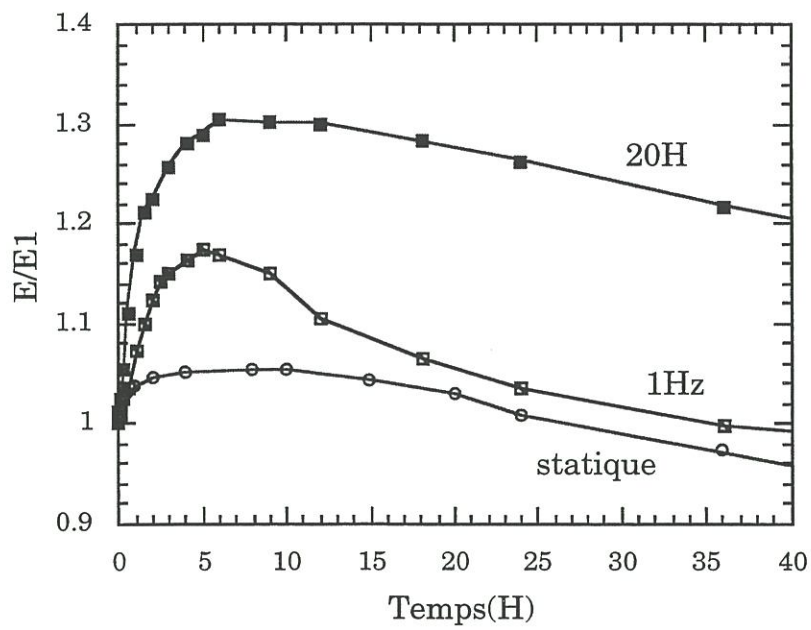


Figure 19 : Variation de module à 1200°C en fatigue cyclique sous une contrainte de 100MPa pour différentes fréquences (composite SiC/SiBC(E))

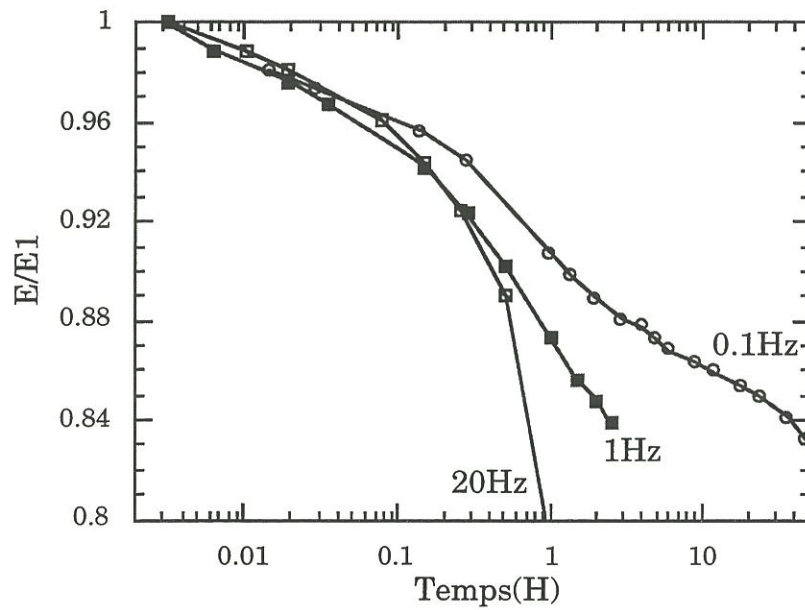


Figure 20 : Variation de module à 1200°C en fatigue cyclique sous une contrainte de 150MPa pour différentes fréquences (composite SiC/SiBC(F))

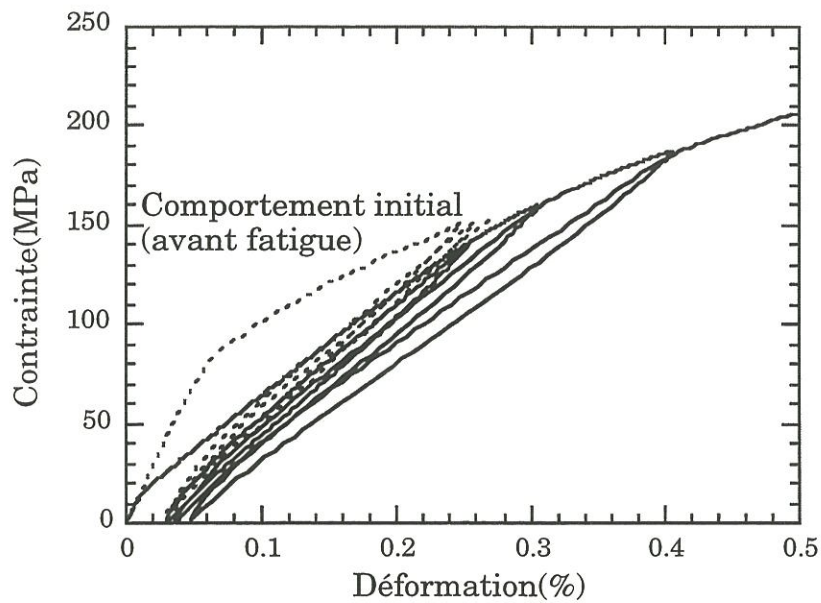


Figure 21 : Comportement résiduel en traction à température ambiante après 2H de fatigue cyclique à 1200°C sous une contrainte de 150MPa et une fréquence de 1Hz (composite SiC/SiBC(E))

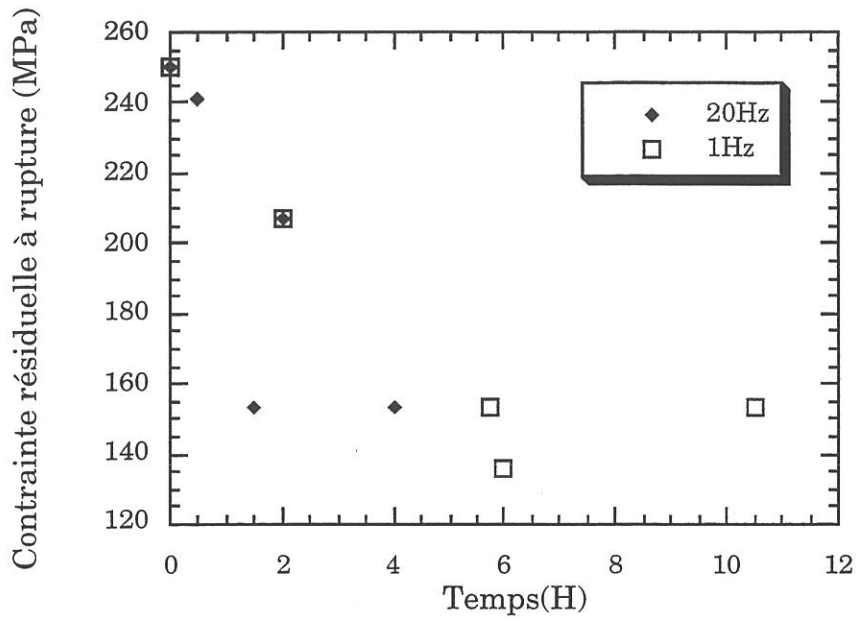


Figure 22 : Contrainte résiduelle à rupture après fatigue cyclique à 1200°C et sous une contrainte de 150MPa (les points à 150MPa représentent les ruptures intervenues pendant l'essai de fatigue)

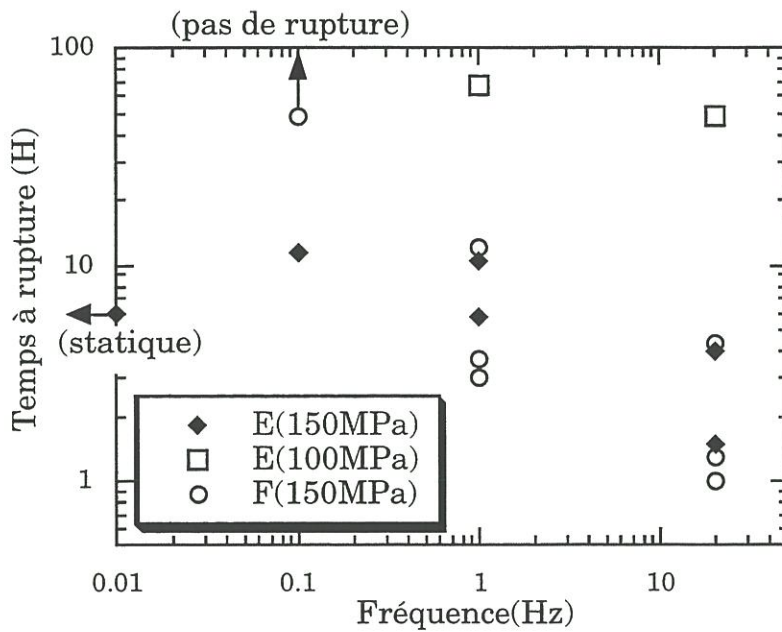


Figure 23 : Temps à rupture en fonction de la fréquence en fatigue cyclique à 1200°C pour les composites SiC/SiBC(E) et SiC/SiBC(F)

II.2.4 - Temps à rupture

Les temps à rupture sont comparables pour les matériaux E et F (figure 23). Comme à 700°C, la densité des échantillons affecte les durées de vie dans le cas du matériau E. Globalement, la **durée de vie décroît quand la fréquence** augmente.

II.2.5 - Observations microscopiques

Une importante quantité de verre recouvre le faciès de rupture des échantillons ayant cassé pendant la fatigue (figures 24 et 25). L'observation des échantillons polis révèle une **accumulation de verre** dans les fissures (figure 26).

Cette accumulation est particulièrement importante dans le cas des matériaux testés à 20Hz et la consommation des couches de SiBC est profonde : essentiellement la dernière à 20Hz et 1Hz tandis que toutes les couches de SiBC semblent similairement consommées à 0,1Hz en chargement statique (figures 26 et 27).

Un échantillon a été observé après 24H de fatigue à 20Hz, avant que la rupture ne soit atteinte. On remarque la présence de **fibres rompues**, généralement au niveau des fissures matricielles (figure 28). Ce phénomène se retrouve sur d'autres échantillons et, dans certains cas, les **fibres semblent altérées** (figure 29).

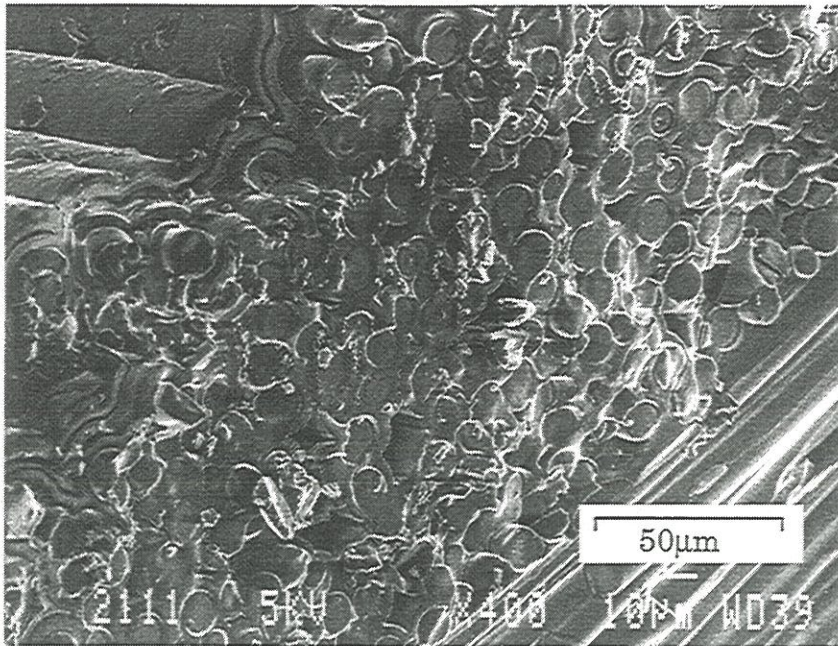


Figure 24 : Faciès de rupture d'un composite SiC/SiBC(E) après fatigue cyclique à 1200°C : pas d'extraction des fibres (microscopie électronique)

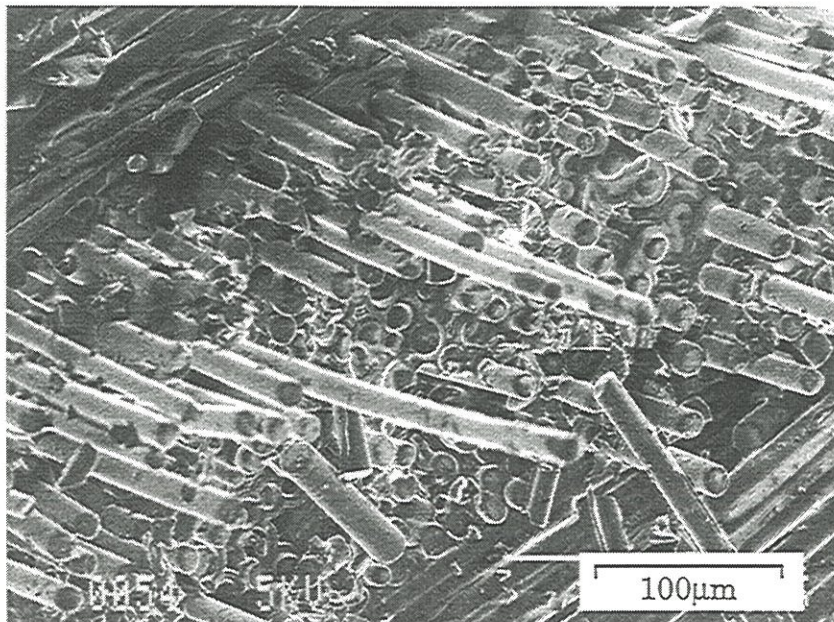


Figure 25 : Faciès de rupture d'un composite SiC/SiBC(E) après fatigue cyclique à 1200°C : extraction limitée (microscopie électronique)

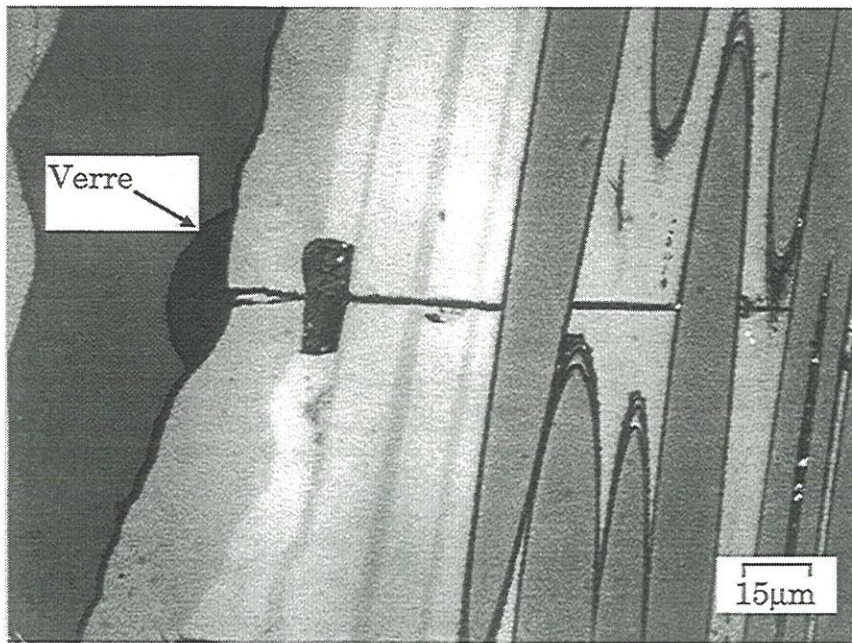


Figure 26 : Section transversale polie d'un composite SiC/SiBC(E) après fatigue cyclique à 1200°C et 20Hz (microscopie optique)

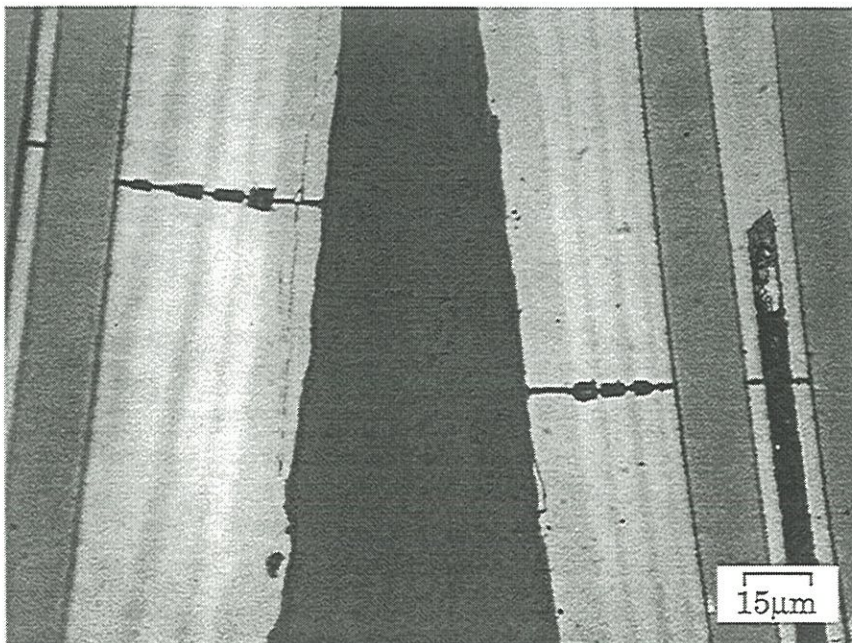


Figure 27 : Section transversale polie d'un composite SiC/SiBC(E) après fatigue cyclique à 1200°C et 0,1Hz (microscopie optique)

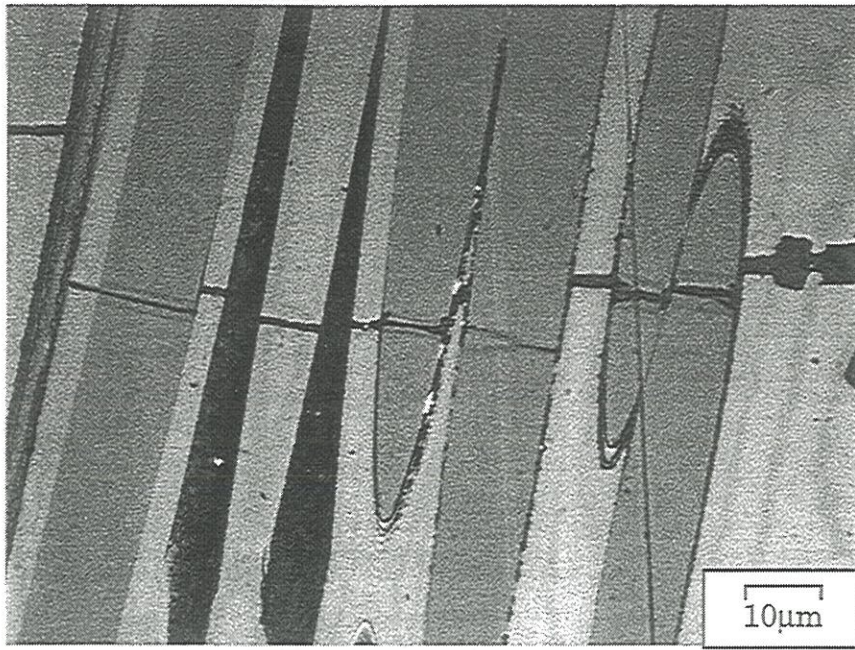


Figure 28 : Rupture de fibre dans un composite SiC/SiBC(E) après un essai de fatigue cyclique à 1200°C interrompu au bout de 24H

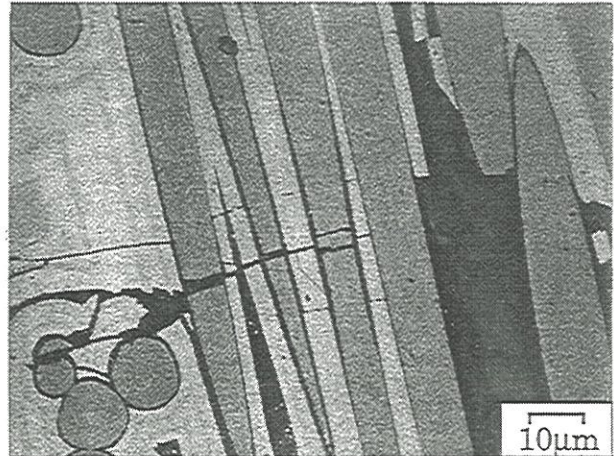
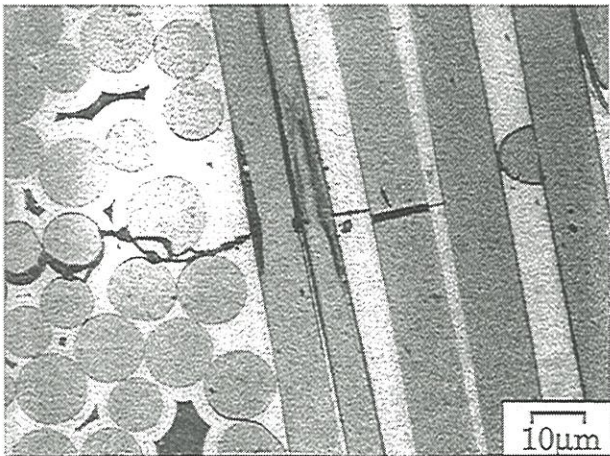


Figure 29 :Fibre endommagée dans un composite SiC/SiBC(E) après fatigue cyclique à 1200°C

II.2.6 - Analyses chimiques

La composition élémentaire du verre formé à 1200°C a été analysée dans les fissures de la matrice interfil (tableau 6). L'analyse révèle la présence de silicium, de bore, d'oxygène et de carbone en faible quantité. Les proportions de Si et de B sont similaires après fatigue statique (15%) alors qu'après fatigue cyclique, la proportion de Si est deux fois plus grande.

N(Hz)	t(H)	Si (at%)	B (at%)	C (at%)	O (at%)
statique	6	16	14	4	66
0.1	96	21	9	8	62
1	96	21	10	7	62
20	24	19	9	7	64

Tableau 6 : Composition chimique élémentaire du verre formé à 1200°C dans les fissures de la **matrice interfil** du composite SiC/SiBC(E) pour différentes conditions d'essai (N est la fréquence de chargement et t la durée d'essai)

Des mesures par Spectrométrie de Perte d'Énergie des Électrons ont permis de mesurer la composition du verre dans la matrice intrafil (tableau 7). Elles révèlent une grande quantité de carbone (27%) et relativement peu d'oxygène (entre 24 et 31%).

Fissure	Si (at%)	B (at%)	C (at%)	O (at%)	Ar (at%)	N (at%)
1	27	15	27	24	5	2
2	24	13	27	31	4	1

Tableau 7 : Composition chimique élémentaire du verre formé à 1200°C dans les fissures de la **matrice intrafil** du composite SiC/SiBC(E)

II.2.7 - Analyses thermogravimétriques

Très peu de données sur l'oxydation du SiBC étant disponibles, la perte de masse d'un échantillon de matériau E a été analysée. La courbe de perte de masse est **parabolique** et la constante parabolique du SiBC à 1200°C sous air a pu être évaluée :

$$K_p(\text{SiBC})=4 \mu\text{m}^2\text{min}^{-1}$$

Par comparaison, la valeur de K_p pour le SiC CVD dans les mêmes conditions [Filipuzzi 1991] est **beaucoup plus faible** :

$$K_p(\text{SiC})=1.6 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^2\text{min}^{-1}$$

III - Interprétation

III.1 - Influence de l'environnement sur le comportement en fluage

Le fluage du composite est activé sous air. Or, les essais de fluage sous atmosphère inerte (§ II.2) ont montré que le fluage du composite était contrôlé par le fluage des fibres et le niveau d'endommagement. L'activation du fluage du composite sous air peut donc être attribuée soit à **l'activation du fluage de la fibre** soit/et à **l'oxydation de l'interphase** qui conduit à un accroissement de l'endommagement.

On observe effectivement des évolutions du module plus importantes sous air que sous argon, en particulier à 150MPa en fatigue statique où le module de l'échantillon chute de façon significative (figure 18 et tableau 4).

Cependant, cette explication n'est plus valable dans le cas du fluage à 100MPa où le module ne varie pas sous air et sous argon (figure 19). L'activation du fluage de la fibre est donc à envisager d'autant que les fibres semblent significativement détériorées après essai (figure 29).

Il faut malgré tout signaler qu'aucune activation du fluage de la fibre sous air n'avait pas été remarquée par Bodet [Bodet 93]. Il peut s'agir d'un effet de la diffusion de bore dans la fibre bien que les analyses chimiques n'aient pas révélé de bore dans la fibre.

Il est enfin possible que les ruptures de fibres, beaucoup plus précoces sous air que sous argon, perturbent le comportement en fluage du composite: des ruptures de fibre en début d'essai conduisent à un rechargement des autres fibres et, donc, à une activation du fluage.

III.2 - Mécanismes d'endommagement

Réactions chimiques et influence sur le comportement

Lors d'un essai mécanique à chaud et sous air, il y a, d'une part, **oxydation du pyrocarbone** interfacial conduisant à la formation d'oxydes de carbone gazeux et à une dégradation de la liaison interfaciale.

Il y a, d'autre part, **oxydation de la matrice et de la fibre**. Les expériences d'analyses thermogravimétriques ayant montré que l'oxydation du SiBC était beaucoup plus rapide que celle du SiC, on peut négliger l'oxydation des couches de SiC matriciel et des fibres en terme de quantité de verre produit.

Le verre borosilicaté issu de l'oxydation des couches de SiBC peut **contribuer à la rigidité globale** du composite soit en gênant la refermeture des fissures soit en reconstituant la liaison interfaciale. Ces deux phénomènes sont intimement liés à la **viscosité du verre** : un verre fluide sera plus facilement chassé hors de la fissure lors des déchargements tandis qu'un verre visqueux ou solide créera une forte liaison interfaciale (qui pourra conduire éventuellement à la rupture de la fibre).

L'évolution globale du module est donc déterminée par la quantité de carbone consommée, la quantité et la viscosité du verre formé et, à la fin, par les phénomènes de rupture.

Comportement des SiC/SiC à basse température

A 700°C, d'une part, Filipuzzi a montré que l'oxydation du carbone dans un composite se produit en **régime chimique** et non diffusionnel : les pertes de masse dues à l'oxydation du carbone sont **linéaires en fonction du temps** jusqu'à ce que le carbone commence à s'appauvrir.

D'autre part, la perte de rigidité due au départ du carbone est, en première approximation, **proportionnelle à la longueur de carbone oxydé** mesurée le long de l'interface fibre/matrice (figure 30).

L'oxydation du SiC à basse température étant très lente, la perte de rigidité du composite est donc **linéaire en début d'essai**, ce qui apparaît dans les essais de fatigue statique à 700°C (figure 4 et 5).

Lorsque tout le carbone est oxydé, seules les **fibres longitudinales participent à la rigidité globale** du composite et le module tend vers : $\frac{1}{2}E_f V_f$ soit 35GPa. Ainsi, dans le cas de l'éprouvette testée en fatigue statique à 60MPa (figure 4), le module se stabilise vers 33GPa (30GPa en comportement résiduel). Cette valeur est légèrement inférieure à la valeur attendue ce qui peut être attribué à l'incertitude de mesure ou aux ruptures de fibre en cours de fatigue.

De plus, puisque l'oxydation du carbone n'est pas contrôlée par la diffusion gazeuse, **elle ne dépend pas de l'ouverture des fissures** ce qui se traduit par des pertes de rigidité totalement équivalentes dans le cas de matériaux endommagés au même niveau mais soumis à des contraintes différentes (figure 4). Par contre, lorsque les matériaux sont endommagés à des degrés différents, les pertes de rigidité ne sont plus comparables (figure 5).

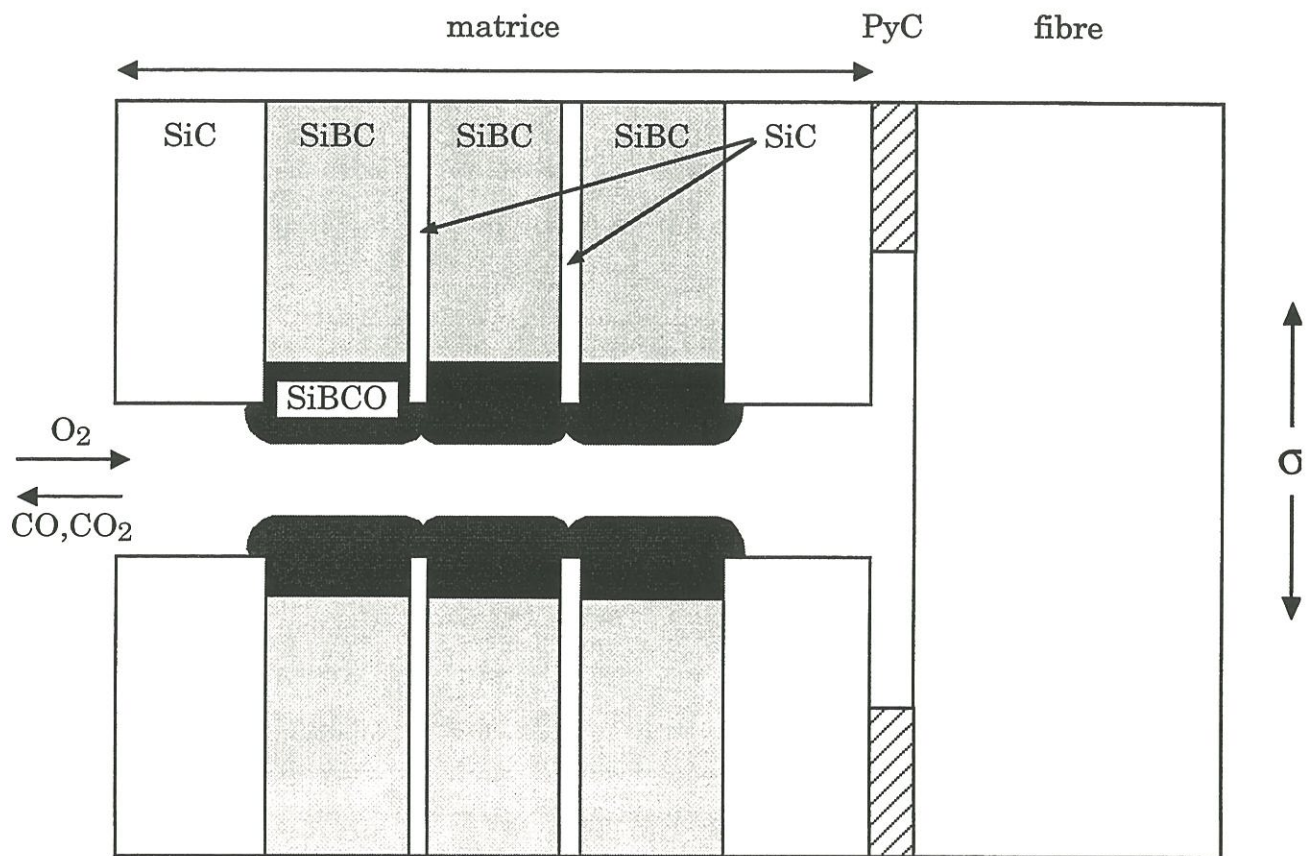


Figure 30 : Mécanismes d'oxydation dans un composite SiC/SiBC sous charge

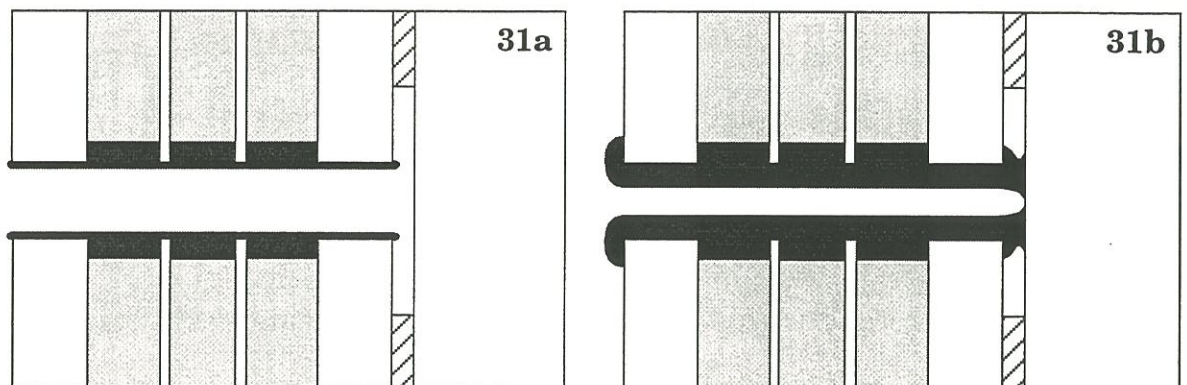


Figure 31 : Effet d'un chargement cyclique sur la protection vitreuse dans les fissures pour une durée d'essai courte (31a) et longue (31b)

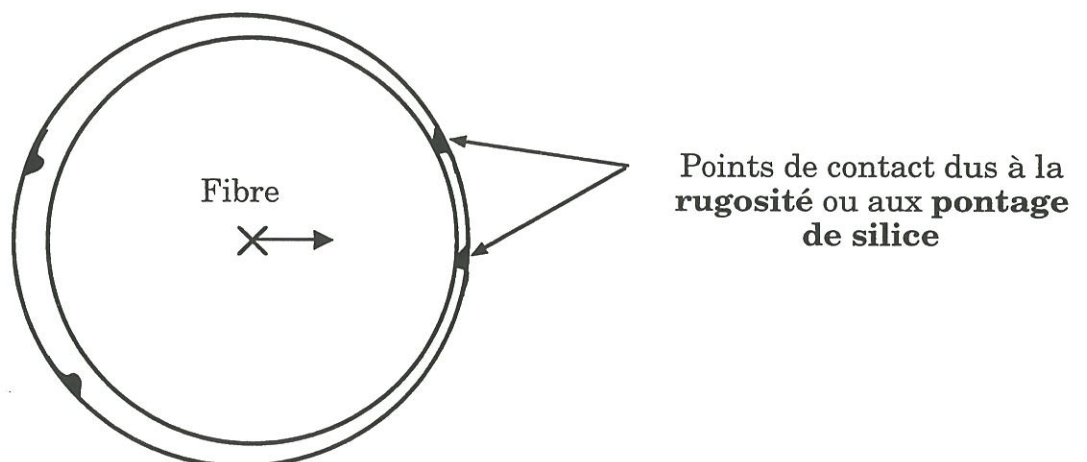


Figure 32 : Points de contact entre la fibre et la matrice dus au déplacement radial de la fibre résultant de l'oxydation de l'interphase

Comportement des SiC/SiBC

Dans le cas des composites SiC/SiBC, l'oxydation de la matrice n'est plus négligeable. La croissance de verre dans les fissures peut conduire à **l'obstruction des chemins d'accès de l'oxygène** vers le carbone et à **l'arrêt de l'oxydation** de l'interface.

Cependant, dans les matériaux étudiés, **l'ouverture des fissures n'est pas uniforme** et le temps de colmatage est propre à chaque fissure. Ainsi, dans le cas des SiC/SiBC à 700°C, la chute du module **n'est pas linéaire** (figures 2 et 3) : elle ralentit au fur et à mesure que le verre scelle les fissures. D'ailleurs, la consommation des couches de SiBC est très variée d'une fissure à l'autre ce qui indique que la quantité de verre nécessaire pour boucher les fissures n'est pas la même pour chacune. L'oxydation peut finalement s'arrêter complètement lorsque toutes les fissures sont colmatées (figure 2b) et la production de verre peut alors contribuer à une augmentation du module.

La cicatrisation des fissures est particulièrement visible lors des essais de comportement résiduel : après oxydation à 700°C, le matériau se comporte pratiquement **comme s'il n'avait pas été endommagé** (figure 6).

- influence du cyclage mécanique

La fermeture des fissures en fatigue cyclique agit sur le verre à l'intérieur des fissures en **uniformisant son épaisseur le long des parois**

(figure 31a) et en **expulsant une partie vers l'extérieur et vers l'interface** (figure 31b).

Cela a pour conséquence l'augmentation de la production de verre qui apparaît en microscopie optique (figure 26) ainsi que des rigidifications plus intenses et plus précoces.

- Influence de la température

A 1200°C, aussi bien l'oxydation du PyC que celle du SiBC sont activées. Il apparaît, en effet, que les pertes initiales de rigidité sont plus grandes à 1200°C. Le temps de cicatrisation, par contre, est **équivalent** à 700°C et 1200°C en chargement cyclique (environ 30 minutes à 150MPa/1Hz). Cela pourrait être une conséquence des **phénomènes de fluage** qui deviennent significatifs à 1200°C. Ainsi, une déformation irréversible de 0,4% et un pas de fissuration de 250µm (typiques des essais réalisés) correspondent à une **ouverture supplémentaire moyenne de 1µm** pour chaque fissure. Ainsi, en chargement statique à 150MPa (contrainte pour laquelle le fluage est important à 1200°C), le temps de cicatrisation est 4H à 700°C (figure 2a) alors qu'aucune stabilisation du module n'est atteinte à 1200°C (figure 18b).

L'oxydation du SiBC étant plus rapide à 1200°C, les rigidifications sont plus grandes comme le montrent les essais de fatigue à 100MPa où elles dépassent 20% à 1200°C mais restent inférieures à 7% à 700°C (tableau 7).

La température, enfin, agit sur les contraintes résiduelles qui apparaissent au refroidissement dans la matrice et donc dans le verre des

fissures : ces contraintes sont plus importantes après un essai à 1200°C ce qui se traduit par un endommagement plus précoce en comportement résiduel qu'après fatigue à 700°C où le matériau se comporte comme s'il n'avait pas été endommagé (figures 6 et 21).

- Influence de l'endommagement purement mécanique

Les composites SiC/SiBC de cette étude présentent la particularité de comporter des **couches poreuses** de SiBC en périphérie des fils. Ainsi et contrairement aux SiC/SiC, les premières fissures qui apparaissent sont généralement déviées dans ces couches plutôt que dans l'interphase autour des fibres et **ne pénètrent pas à l'intérieur des fils**. Ce phénomène n'affecte pas de façon significative le comportement à l'ambiante mais est **essentiel à haute température** : pour des niveaux d'endommagement faibles (<150MPa), la **majeure partie des fils longitudinaux n'est pas exposée à l'oxydation**. Cela apparaît dans les sections polies (figure 11) et sur les faciès de rupture où certaines fibres en périphérie sont encore revêtues de la première couche de SiC (figure 13).

III.3 - Mécanismes de rupture

Les durées de vie bien plus courtes sous air que sous argon indiquent l'existence de **mécanismes spécifiques de rupture** liés à l'oxydation. A basse température (700°C), les fibres sont stables et résistantes à l'oxydation [Bodet 93b] : leurs propriétés intrinsèques n'évoluent pas en cours d'essai.

Dans le cas des SiC/SiC, l'oxydation du pyrocarbone crée un espace vide entre la matrice et la fibre qui a tendance à bouger radialement (figure 32). La distance entre la fibre et la matrice devient **localement très faible** et **des contacts ou des pontages de silice** deviennent possibles (figure 15). Or, l'interphase pyrocarbone permet non seulement le transfert de charge mais aussi le glissement de la fibre. Donc, tandis que l'oxydation du carbone se poursuit, le glissement résultant entre la fibre et la matrice est empêché ou gêné ce qui génère des **concentrations de contrainte** au niveau des points de contact ainsi que **des surcharges dans les fibres** qui peuvent conduire à leur rupture. Lorsque tout le carbone a été consommé, le matériau est en équilibre, le champ de contrainte dans les fibres est homogène et la résistance à la rupture du composite est stabilisée, ce qui explique que les ruptures n'interviennent que dans les phases de chute de module. Les fibres ayant cassé pendant l'essai à cause des concentrations de contrainte ne présentent pas de déchaussement et des rayons miroirs importants (figure 14). Les pontages ou contacts locaux peuvent donc être traités comme des défauts extrinsèques de la fibre qui abaissent sa contrainte à rupture. Inversement, les ruptures de fibres dues à des surcharges ne se traduisent pas par une augmentation des rayons miroirs.

Dans le cas des composites à matrice auto-cicatrisante à 700°C, il n'y a pas de consommation extensive du carbone. Cependant, la production de verre est importante et peut contribuer, dans une certaine mesure, au **rechargement ou à l'affaiblissement des fibres** près des fissures, le verre produit à 700°C pouvant être très solide.

Les mêmes mécanismes interviennent à 1200°C. Cependant, à cette température, le verre est probablement plus fluide (cela dépend de sa composition relative par rapport au verre formé à 700°C) et donc moins apte à recharger les fibres. L'oxydation des fibres peut participer à leur affaiblissement (figure 29) bien que des études précédentes ont montré que les temps à rupture des fibres étaient généralement supérieurs sous air à ceux sous argon [Bodet 1993a].

L'affaiblissement progressif des fibres conduit à une chute de la résistance, comme l'ont montré les essais de comportement résiduel (figures 7 et 22). Cette chute **dépend fortement de l'étanchéité de la protection** : pour une condition d'essai donnée, les échantillons ayant les pertes de module les plus faibles ont aussi les durées de vie les plus grandes. De même, les échantillons présentant les modules les plus grands en début d'essai (E1) résistent mieux à l'oxydation. Les dispersions de densification peuvent, cependant, cacher des variations de composition des couches SiBC et, donc, des cinétiques d'oxydation différentes.

De la même manière, la **fréquence est un paramètre important** pour les durées de vie : l'ouverture et la refermeture des fissures permet la pénétration de l'air et ce d'autant plus que la fréquence est élevée. Ainsi, la quantité de verre formée à 20Hz est importante alors que les temps à rupture sont faibles. Ceci illustre deux conséquences des chargements dynamiques qui **accroissent la vitesse d'oxydation du SiBC** mais **diminuent son étanchéité** vis à vis de l'oxygène.

IV - Conclusion

Dans ce chapitre, le comportement d'un composite SiC/SiBC à haute température sous air a été étudié à l'aide d'essais de fatigue statique et cyclique à 700°C et à 1200°C.

Ces essais ont mis en évidence le rôle de la matrice séquencée SiC/SiBC qui s'oxyde dès 700°C et produit un verre cicatrisant qui obstrue les fissures créées par le chargement mécanique. Le verre formé à 1200°C a pu être analysé et a révélé la présence de Si, B et O ainsi qu'une quantité non négligeable de C, particulièrement à coeur du matériau, dans les fissures intrafil.

Grâce à cette protection, les pertes de rigidité dues à l'oxydation du pyrocarbone sont **considérablement réduites et les durées de vie améliorées** par rapport aux SiC/SiC traditionnels.

Les mécanismes de rupture ont été associés aux contacts entre la fibre et la matrice provoqués par le départ de l'interphase et le déplacement radial de la fibre résultant ainsi qu'à des **pontages locaux** de silice. A température et contrainte élevées, les mécanismes de rupture sont activés par le fluage du composite et l'oxydation des fibres peut contribuer à leur affaiblissement.

En raison de la nature visqueuse du verre cicatrisant, la fréquence de sollicitation mécanique s'est révélée être un paramètre important : à haute

fréquence (20Hz), l'efficacité du verre est moins grande qu'à basse fréquence ($N \leq 1\text{Hz}$).

Ce travail a permis de poser les bases d'une compréhension des principaux mécanismes se produisant à haute température, sous air et sous chargement mécanique. Associé aux études précédentes concernant l'influence de la température sur l'endommagement et le fluage, il conclut la caractérisation thermomécanique des composites SiC/SiBC.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Destinés à supporter des efforts en température, les composites SiC/SiBC devaient être caractérisés dans des conditions de température et d'environnement **représentatives des conditions réelles d'utilisation**. En ce sens, deux difficultés majeures se posaient. En premier lieu, la **nouveauté de ces matériaux**, bien que voisins des SiC/SiC, limitait le nombre de données disponibles. Il a, donc, fallu effectuer un certain nombre d'analyses physico-chimiques sur la matrice et en particulier sur la phase SiBC. En second lieu, la caractérisation du comportement mécanique à haute température est une technique récente pour les CMC et nécessitait la **mise au point d'une méthodologie** basée sur l'identification des paramètres expérimentaux significatifs.

Les effets de la température sont multiples et les trois principaux ont fait l'objet de trois études différentes et complémentaires.

Bien que relativement faibles dans les SiC/SiC, la présence de **contraintes résiduelles d'origine thermique** avait déjà été mise en évidence dans le passé mais la mesure de ces contraintes se révélait délicate et difficile à valider. Or, ces contraintes agissent directement sur les mécanismes d'endommagement et l'étude a montré **qu'ils pouvaient évoluer suivant la température d'endommagement**. Les séquences d'apparition des deux

premières familles de fissures matricielles **s'inversent** lorsque la température varie de 20°C à 1200°C. Une analyse par éléments finis a permis de valider ces résultats et de compléter leur interprétation. Dans le cas des SiC/SiBC, les contraintes résiduelles sont responsables de la formation de fissures au cours du refroidissement après l'élaboration du matériau.

Le deuxième effet de la température concerne le **fluage des fibres**, sensible à partir de 1100°C. Afin de différencier les effets de fluage de ceux de l'oxydation, l'étude du comportement en fluage des composites SiC/SiBC était indispensable. En plus de constituer une base de référence pour la suite, elle a permis de mettre en évidence les mécanismes prédominants : **fluage des fibres et de la matrice intrafil et décohésion entre la matrice interfil et les fils longitudinaux**. L'étude a permis, en outre, de faire un lien entre le fluage des fibres et celui de la matrice au moyen d'essais de fluage à différents niveaux d'endommagement. Il en ressort que les fibres semblent plus stables quand elles se trouvent au sein du composite que lorsqu'elles sont sollicitées individuellement.

Finalement, les **effets de l'environnement** ont été examinés à travers des essais de fatigue statique et cyclique sous air. Comme prévu, la matrice SiBC s'oxyde dès les basses températures pour donner un **verre à base de Si-B-O qui obstrue les fissures** créées dans la matrice par l'endommagement mécanique et protège ainsi l'interphase. Cependant, sous sollicitation cyclique, ce verre n'est plus étanche et les fréquences de sollicitation élevées deviennent pénalisantes pour les durées de vie. De même, à haute température, les phénomènes de fluage sont activés et peuvent gêner la cicatrisation. L'étude des variations de rigidité en cours d'essai a, ainsi,

permis de mettre en évidence les **effets concurrents de l'oxydation de l'interphase** qui fait baisser le module et de la **production de verre** qui peut contribuer à le stabiliser ou l'accroître. La rupture du composite a été attribuée à des **surcharges locales des fibres** par contacts ou pontages de silice avec la matrice associés à un champ de contrainte non uniforme dans la section du composite.

Pour conclure, cette étude a permis de **réunir les principaux aspects de la caractérisation mécanique à chaud**. Elle a été appliquée à un matériau nouveau et complexe de par sa nature composite et l'hétérogénéité de sa matrice. Ce matériau à **fort potentiel** est appelé à **évoluer** vers des versions encore plus performantes et plus rentables et de **nouveaux travaux de caractérisation en température** seront nécessaires pour accompagner ces évolutions.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[Abbé 1990]

Abbé F., "Fluage en flexion d'un composite 2D SiC-SiC", Thèse de Doctorat, Université de Caen, 1990

[Aubard 1992]

Aubard X., "Modélisation et identification du comportement mécanique des matériaux composites 2D SiC-SiC", Thèse de Doctorat, Uni. de Paris VI, 1992

[Bobet 1993]

Bobet J.L., Lamon J., "Thermal residual stresses in ceramic matrix composites -I. Axisymmetrical model and finite element analysis", Acta. Metal. Mater., Vol. 43, pp. 2241-2253, 1995

[Bodet 1993a]

Bodet R. "Comportement à la rupture à chaud et en fluage, évolution microstructurale de fibres issues de précurseurs organosiliciés", Thèse de Doctorat n°986, Université de Bordeaux I, 1993

[Bodet 1993b]

Bodet R., Lamon J., Tressler R., "Effects of chemical environments on the creep behavior of Si-C-O fibers", Proc. of HT-CMC1, Eds. Naslain R., Lamon J., Doumeingts, Publis. Woodhead, 75-83 (1993)

[Carter 1984]

Carter C., Davis R., Bentley J., "Kinetics and mechanisms of high temperature creep in silicon carbide II. Chemically vapor deposited", J. of Amer. Soc. , 67, 1984

[Cojean 1992]

Cojean D., Monthieux M. "Unexpected behaviour of interfacial carbon in SiC/SiC composites during oxidation" Br. Ceram. Trans. J., 91, 188-195, 1992

[Courtright 1991]

Courtright E., "Engineering property limitations of structural ceramics and ceramic composites above 1600°C", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 12, 1725-1744, 1991

[Cutard 1993]

Cutard T., Huger M., Fargeot D., Gault C., "Ultrasonic characterization at high temperature of damage in ceramic composites subjected to tensile stresses", *Proc. of HT-CMC1*, Eds. Naslain R., Lamon J., Doumeingts, Publis. Woodhead, 699-706 (1993)

[DiCarlo 1986]

DiCarlo J., "Creep of chemically vapour deposited SiC fibres", *J. of Mat. Sci.*, 26, 217-224, 1986

[DiCarlo 1995]

DiCarlo J., Yun H., "Creep and rupture behavior of advanced fibers ", *Proc. of ICCM-10*, Vancouver, British Columbia, 315-322, 1995

[Dauchier 1984]

Dauchier M., Lamicq P., Mace J., "Comportement thermomécanique des composites céramiques-céramiques" *Rev. Int. Hautes Tempér. Refract.*, 1982, 19, pp. 285-299

[Elahi 1994]

Elahi M, Liao K., Lesko J., Reifsnider K., Stinchcomb W., Duniyak T., "Elevated temperature cyclic fatigue of silicon carbide fiber reinforced silicon carbide matrix composites", *Proc. of 18 Ann. Conf. on Comp. and Adv. Mat.*, Cocoa Beach Florida, Am. Cer. Soc., 3-12 (1994)

[Evans 1995]

Evans A., Zok F., McMeeking R., Du Z., "Models of high temperature, environmentally-assisted embrittlement in ceramic matrix composites", *J. of Am. Ceram. Soc.*, to be published

[Filipuzzi 1991]

Filipuzzi L., "Oxydation des composites SiC/SiC et de leurs constituants : approche expérimentale, modélisation et influence sur le comportement mécanique", Thèse de Doctorat n°593, Université de Bordeaux I, 1991

[François 1992]

François D., Pineau A., Zaoui A., "Comportement mécanique des matériaux", Editions Hermès, 1992

[Frety 1992]

Frety N., Molins R., Boussuge M., "Oxidizing ageing effects on SiC-SiC composites", J. of Mat. Sci., 27, 5084-5090, 1992

[Gomina 1991]

Gomina M., Fourvel P., Rouillon M. "High temperature mechanical behaviour of an uncoated SiC-SiC composite material", J. of Mat. Sci., 1991, 26, pp. 1891-1898

[Goujard 1994]

Goujard S., Vandembulcke L., Tawil H., "Oxidation tests of carbonaceous composite materials protected by Si-B-C CVD coatings", Thin Solid Films, 245, 86-97 (1994)

[Guillaumat 1994]

Guillaumat L., "Microfissuration des CMC : relation avec la microstructure et le comportement mécanique", Thèse de Doctorat n°1056, Université de Bordeaux I, 1994

[Fox 1995]

Fox S., Nguyen Q., "Oxidation kinetics of enhanced SiC/SiC", Proc. of 19 Ann. Conf. on Comp. and Adv. Mat., Cocoa Beach Florida, Am. Cer. Soc., 877-884 (1995)

[Fourvel 1990]

Fourvel P., Sylvestrini M., Rouillon M., Vicens J., Gomina M., "Structural modifications of a SiC/SiC material exosed to high temperatures in air", J. of Mat. Sci., 1990, 25, pp. 5163-5165

[Holmes 1993]

Holmes J., Chermant J., "Creep behavior of fiber-reinforced ceramic matrix composites", Proc. of HT-CMC1, Eds. Naslain R., Lamon J., Doumeingts, Publis. Woodhead, 633-647 (1993)

[Jenkins 1994]

Jenkins M., Piccola J., Mello M., Lara-Curzio E., Wereszczac A., "Mechanical behaviour of a 3-D braided, continuous SiC fibre-reinforced/CVI SiC matrix composite at ambient and elevated temperatures", Proc. of 18 Ann. Conf. on Comp. and Adv. Mat., Cocoa Beach Florida, Am. Cer. Soc., 209-218 (1994)

[Jia, 93]

Jia N., Bodet R., Tressler E., "Effects of microstructural instability on the creep behavior of Si-C-O (Nicalon) fibers in argon", J. of Am. Ceram. Soc., 1993, 76, pp. 3051-3060

[Kervadec 1992]

Kervadec D., "Comportement en fluage sous flexion et microstructure d'un SiC-MLAS 1D", Thèse de Doctorat, Université de Caen, 1992

[Lamouroux 1994]

Lamouroux F., Steen M., Vallés J., "Uniaxial tensile creep behavior of an alumina fiber-reinforced ceramic matrix composite : I. Experimental study", J. of the Europ. Ceram. Soc., 14, 529-547, 1994

[Mikata 1985]

Mikata Y., Taya M. "Stress field in a coated continuous fiber composite subjected to thermomechanical loadings", J. of Comp. Mat., 19, 1985

[Pluvinage 1993]

Pluvinage P, Parvizi-Majidi A, Chou T. W. "High temperature behavior of 2D-woven and 3D braided SiC/SiC composites", Proc. of HT-CMC1, Eds. Naslain R., Lamon J., Doumeingts, Publis. Woodhead, 675-682 (1993)

[Raghuraman 1994]

Raghuraman S., Ferber M., Stubbins J. Wereszczak A., "Stress oxidation tests in SiC/SiC composites", Proc. of the 96th Ann. Meet. of the Am. Ceram. Soc., Indianapolis, Eds. Singh J. and Bansal N., Publis., 1015-1026, 1994

[Ropert 1996]

Ropert J., "Détermination des propriétés interfaciales et des effets de rugosité dans un composite de type SiC/PyC/SiC", Rapport DEA, Univ. de Bordeaux I

[Rouby 1993]

Rouby D., Reynaud P., "Fatigue behaviour related to interface modification during load cycling in ceramic-matrix fibre composites", Comp. Sci. and Tech., 48, 109-118, 1993

[Simon 1984]

Simon G., Bundell A., "Creep behaviour and structural characterization at high temperatures of Nicalon SiC fibres" J. of Mat. Sci., 1984, 19, pp. 3658-3670

[Tressler 1993]

Tressler R., DiCarlo J., "High temperature mechanical properties of advanced ceramic fibers", Proc. of HT-CMC1, Eds. Naslain R., Lamon J., Doumeingts, Publis. Woodhead, 33-49 (1993)

[Tressler 1995]

Tressler R., DiCarlo J., "Creep and rupture of advanced ceramic fiber reinforcements", Proc. of HT-CMC2, Eds. Evans A., Naslain R., Publis. The Am. Ceram. Soc., 141-155 (1995)

[Vix-Guterl 1993]

Vix-Guterl C., Lahaye J., Ehrburger P., "Reactivity in oxygen of thermostuctural composite", Proc. of HT-CMC1, Eds. Naslain R., Lamon J., Doumeingts, Publis. Woodhead, 725-732 (1993)

PROJET DE PUBLICATION P1:

**INFLUENCE OF TEMPERATURE
ON THE DAMAGE MECHANISMS
OF A SiC/SiC COMPOSITES**

<p style="text-align: center;">INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE DAMAGE MECHANISMS OF A SiC/SiC COMPOSITE</p>
--

I - INTRODUCTION

II - EXPERIMENTAL RESULTS

II.1 - Experimental procedure

II.2 - Influence of temperature on matrix cracking

II.3 - Coefficient of thermal expansion (CTE) of the SiC/SiC composite

II.4 - Matrix cracking in a SiC/SiBC composite

II.5 - Discussion

III - COMPUTATION OF RESIDUAL STRESSES

III.1 - 1-D analytical calculation

III.2 - 2-D numerical computation

III.2.1 - Data for computation

III.2.2 - Stress field at room temperature

III.2.3 - Stress field at the initiation of the first family of cracks

III. 3 - Discussion

III.3.1 - Validity of computations

III.3.2 - Influence of temperature on the first family of cracks

III.3.3 - Influence of temperature on the second family of cracks

IV - CONCLUSION

REFERENCES

INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE DAMAGE MECHANISMS OF A SiC/SiC COMPOSITE

I - INTRODUCTION

Initially designed for thermostructural applications, the SiC/SiC composites have been basically characterized at room temperature. The mechanisms controlling the matrix damage responsible of the non-linear tensile behavior have been identified [Aubard 1992, Guillaumat 1994] : when an increasing load is applied to the material, cracks initiate in the matrix at different locations. Three families of crack have been detected, depending on the applied stress or deformation magnitude:

- the first family of cracks forms at the **macropores angles** under deformations between 0.03 % (limit of linearity) and 0.1 % (figure 1),
- the second family of cracks appears in the **transverse tows** right after the saturation of the first family between 0.1 % and 0.2 %(figure 1),
- under deformations higher than 0.2 %, a third family of cracks initiates within the matrix of **the longitudinal tows**. These cracks are bridged by the fibers. They exhibit a very small opening displacement and multiply as the load increases until a saturation is reached around a 0.8% deformation. The average crack spacing distance at saturation is 12 μm .

Among the pure effects of temperature (without the effect of oxidation), the residual stresses and the creep mechanisms have been already investigated [Bobet 1993, Abbé 1990]. However, the residual stresses were approached by mainly theoretical studies based on analytical or numerical calculations. The

experimental problems involved in the residual stresses measurements made the validation of these calculations difficult.

In the present paper, the influence of the temperature on matrix cracking has been studied. Tension loads were applied on SiC/SiC tests specimens at room temperature and at 1200°C. A **modification of the matrix cracking mechanisms** was noticed at high temperature and it was attributed to the **inversion of the thermal residual stresses above 1000°C**. The damage mechanisms at room temperature of a SiC/SiBC composite were also investigated and illustrated the matrix influence.

In order to validate the interpretation of experimental results, a finite elements computation was implemented on a cell representative of the 2D structure. The residual stresses were computed in the intertow matrix and in the homogenized longitudinal and transverse tows. These stresses were related to the damage mechanisms. A good agreement was observed with the experimental data.

II - EXPERIMENTAL RESULTS

II.1 - Experimental procedure

The matrix cracking phenomena were investigated by optical microscopy examination of the matrix cracks on samples polished parallel to the plies of fabrics (figure 2).

The test specimens were first polished in the central part with a special apparatus designed for this surface preparation. The specimens were then

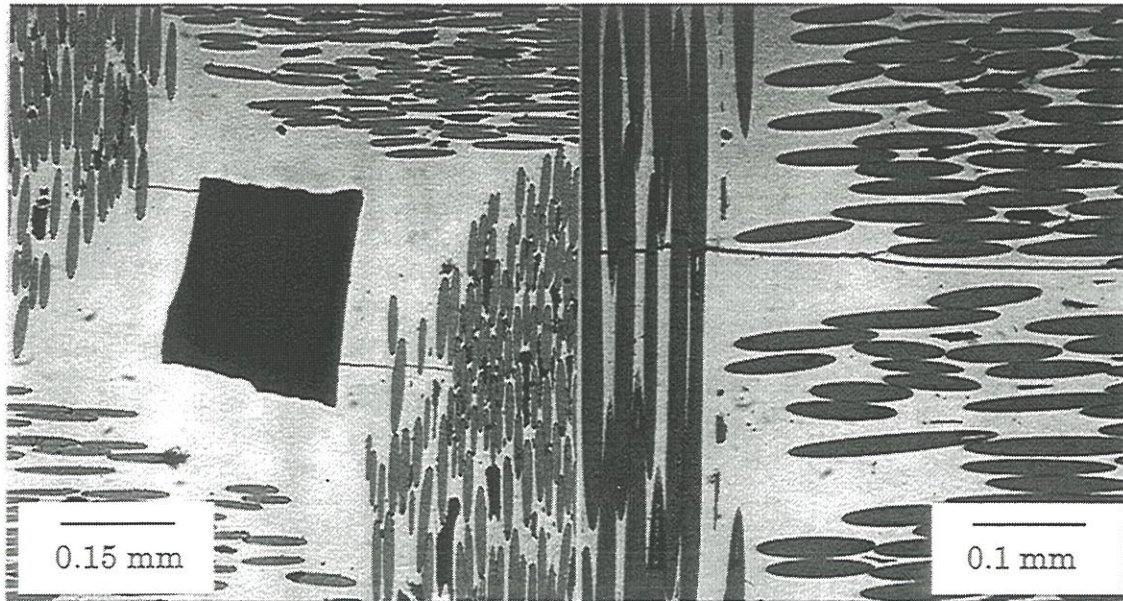


Figure 1 : Micrograph showing examples of cracks initiated at a macropore (first family) and cracks initiated in the transverse tow (second family) in a SiC/SiC composite subject to tensile loading

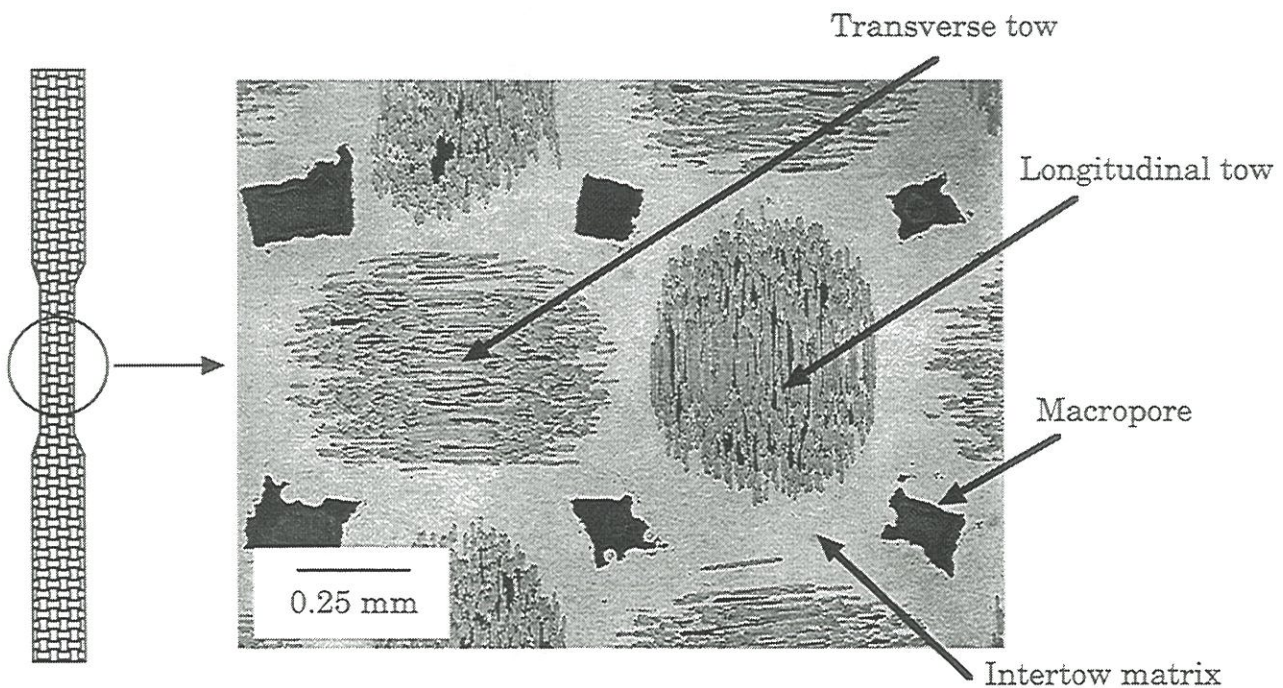


Figure 2 : Tensile test specimen and micrograph showing the constituents in a woven ply of a SiC/SiC composite

loaded under tension at 1200°C to a certain level of deformation using an electromechanical machine equipped with an induction furnace. The grips and the furnace were confined within a hermetic chamber filled with 500 kPa of argon. The heating and cooling rates were 50°C/min. The deformations were measured over a 25 mm gauge length using a contact extensometer.

Other samples were damaged at room temperature to the same levels of deformation under the same testing conditions. The matrix cracks were then observed with an optical microscope. The density of cracks located at the macropores angles and in the transverse tows was estimated.

Since the cracks opening displacement is very small for these materials, in a second step, the cracked test specimens were mounted on a second testing machine for tests at room temperature equipped with an optical microscope. The samples were subjected to a constant load lower than the one previously applied to create the cracks. This procedure allowed us to keep the cracks opened during the examination of the test specimens. All the cracks were thus probably detected.

However, this method does not allow identification of the intratow cracks because of their very small opening. The cracks can only be revealed by a chemical etching (Murakami reactant).

II.2 - Influence of temperature on matrix cracking

In order to study the influence of temperature, the cracks of the first two families were counted after the samples had been damaged at 1200°C under stresses of 100, 150 and 200 MPa corresponding to deformations of 0.05, 0.12 and

0.3 %. This procedure was applied at room temperature under the deformations of 0.05 and 0.12 %. The proportion of cracks in function of the applied deformation was expressed relatively to the number of cracks of each family at saturation (table 1).

T (°C)	σ (MPa)	ϵ (%)	Relative amount of 1 st family cracks(%)	Relative amount of 2 nd family cracks(%)
20	106	0,05	50	15
20	162	0,12	100	60
1200	100	0,05	10	30
1200	150	0,12	50	75
1200	200	0,3	100	100

Table 1 : Relative amount of 1st family and 2nd family cracks for various temperature and loading conditions

It appears that, at room temperature under a deformation of 0.12%, cracks initiated from all the macropores, whereas 60 % of the transverse tow cracks have appeared. This result on the first family of cracks is consistent with the previous observations [Guillaumat 1994] under the same deformation level but the number of cracks in the transverse tows is larger here : this issue will be discussed in the paragraph III.3.3.

At 1200°C under a deformation of 0.12%, only half of the macropores show cracks whereas 75 % of the matrix cracks have appeared in the transverse tows. Figure 3 shows that the cracks of the first family **appear under larger deformations at 1200°C than at room temperature**. Conversely, the cracks of the second family **initiate under smaller deformations at 1200°C**.

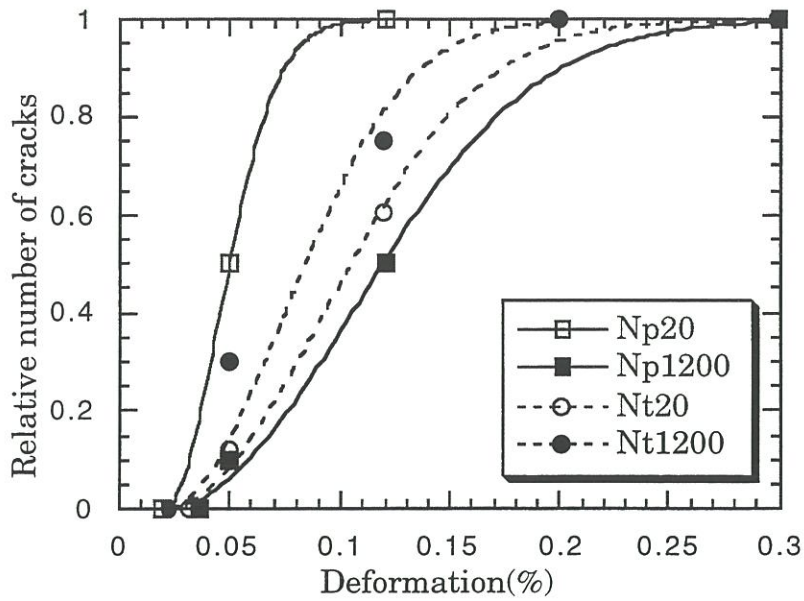


Figure 3 : Relative numbers of matrix cracks identified at 20°C and 1200°C as a function of the applied tensile deformation :
 Np20(1200) : relative number of 1st family cracks at 20°C (1200°C)
 Nt20(1200) : relative number of 2nd family cracks at 20°C (1200°C)

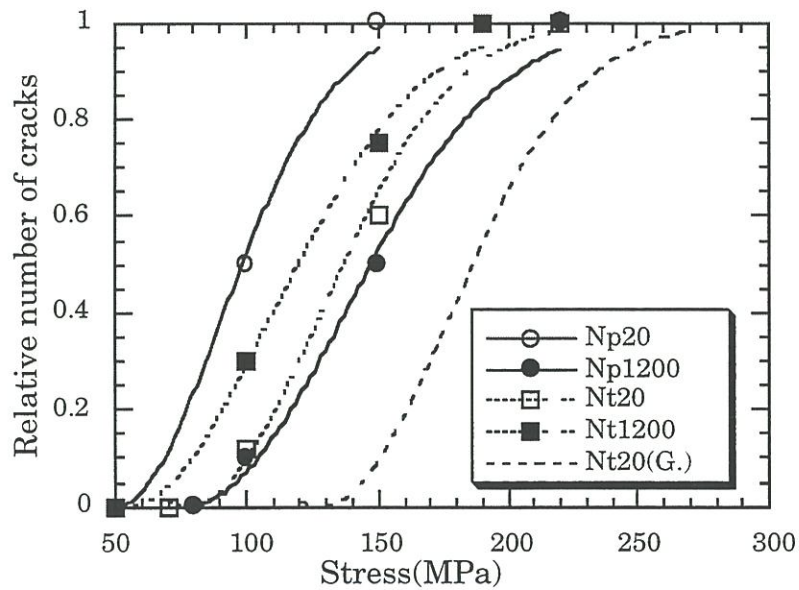


Figure 4 : Relative number of matrix cracks identified at 20°C and 1200°C as a function of the applied tensile stress:
 Np20(1200) : relative number of 1st family cracks at 20°C (1200°C)
 Nt20(1200) : relative number of 2nd family cracks at 20°C (1200°C)
 Nt20(G.) : relative number of 2nd family cracks at 20°C according to Guillaumat [Guillaumat 1994]

The macropores cracks which formed before the transverse tow cracks at room temperature appear now after the later at 1200°C : **there is an inversion of the cracking sequences.**

Then, the deformation range associated to the macropore initiated cracks was very narrow (between 0.03 % and 0.1 %) at room temperature. At 1200°C, it covers a broader interval : 0.03 % - 0.05 % to 0.3 %. This feature is not observed for the transverse tow cracks for which the deformation range is slightly affected at 1200°C.

The distributions of cracking stresses display the same shape whatever the temperature is (figure 4). In particular, it is worth noting that the distribution pertinent to the macropore cracks is not significantly affected by temperature, except that the stresses are increased by a **constant value of 50 MPa**. This means that the same degree of matrix cracking at the macropores angles requires **an extra load of 50 MPa** at 1200°C.

II.3 - Coefficient of thermal expansion (CTE) of the SiC/SiC composite

For some experiments, the extensometer was placed on the test specimen during the heating stage from room temperature to 1200°C. The capacitance sensors of the extensometer being far from the furnace thanks to ceramic rods, the deformation measurements is not significantly affected by the temperature.

The average specimen deformation caused by the heating to 1200°C was 0.53 %. This value gives an average coefficient of thermal expansion for the SiC/SiC composite:

$$\alpha_c = 4.4 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$$

This CTE is comparable to the one of CVI SiC ($4.3 \times 10^{-6}K^{-1}$). This result may be a little surprising since a value intermediate between the fiber CTE ($2.9 \times 10^{-6}K^{-1}$) and the matrix CTE is logically expected. This discrepancy may be attributed to the boundary conditions and to the non-uniform strain distribution induced by the heterogeneous and woven microstructure in the test specimen. As a consequence, the overall deformation of specimens may be larger than the average value given by a mixture rule (see §III.3.1).

II.4 - Matrix cracking in a SiC/SiBC composite

To enhance the oxidation resistance of the SiC/SiC composites, a significant amount of boron was added to the SiC matrix. The damage in this new material was investigated by using the same experimental procedure except that, at room temperature, the polished section were **perpendicular** to the layers.

Pre-existing cracks located in the matrix around the transverse tows were identified on the as-received test specimens (figures 5 and 6). These cracks **remain within the intertow matrix** : they do not seem to extend inside the transverse tows.

At room temperature, the matrix cracking sequence is similar to the one observed in the SiC/SiC composite :under uniaxial tension, the first cracks initiated at the **macropores angle** (figure 7) followed by cracks **inside the transverse tows** and that seemed to be related to the pre-existing cracks (figure 8). Finally, the last family of matrix cracks appeared in the longitudinal tows.

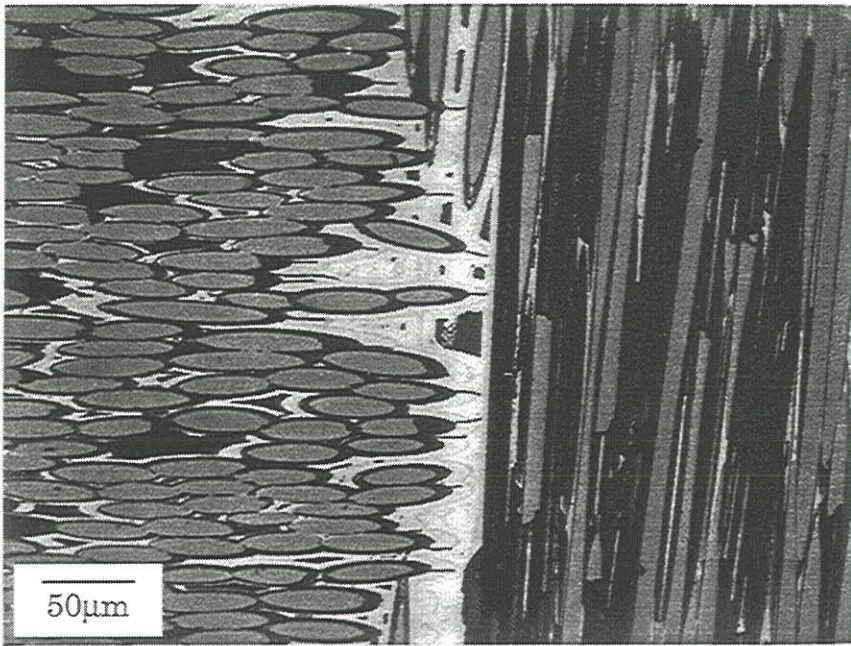


Figure 5 : Micrograph of a SiC/SiBC composite showing the presence of pre-existing cracks in the as-received test specimens (layers plane)

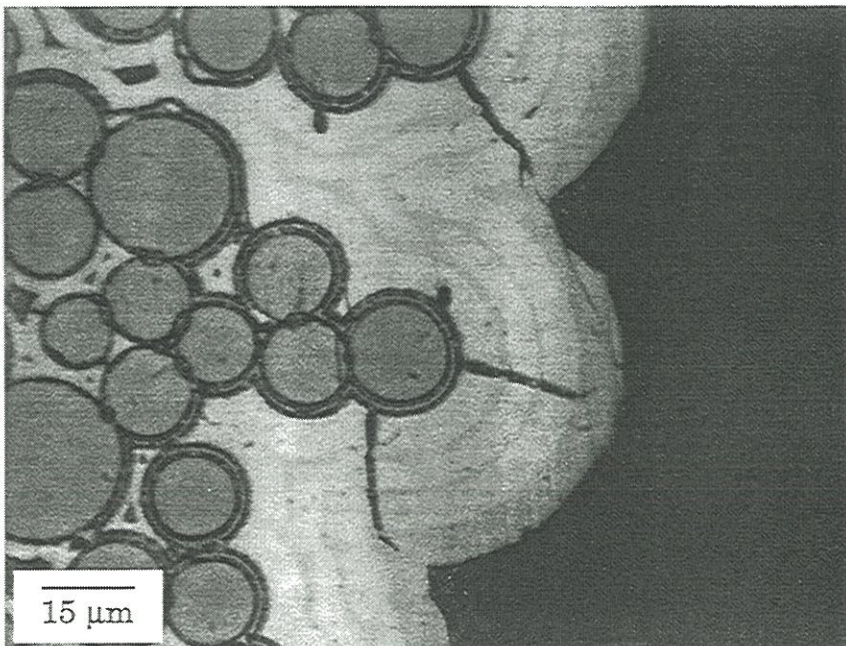


Figure 6 : Micrograph of a SiC/SiBC composite showing the presence of pre-existing cracks in the as-received test specimens (transverse plane)

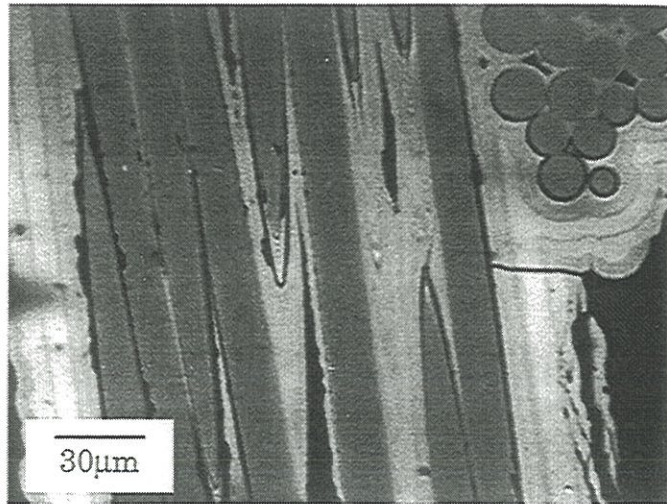


Figure 7 : Crack of the first family located at a macropore angle in a SiC/SiBC composite

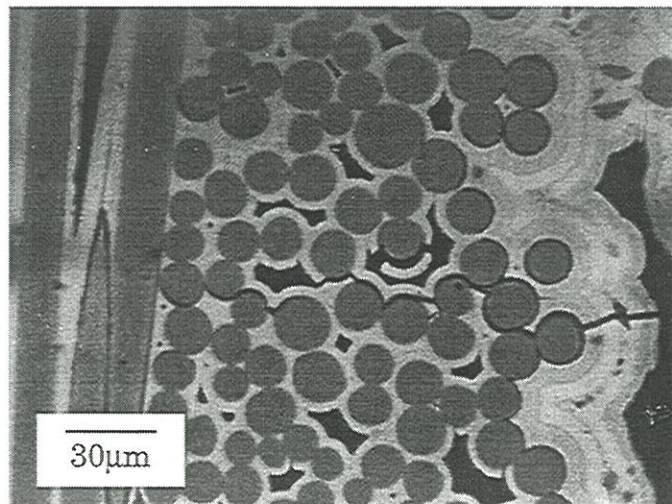


Figure 8 : Crack of the second family located in a transverse tow in a SiC/SiBC composite

The associated strain distributions are represented in figure 9. An important difference in the deformation ranges may be noticed between the SiC/SiC and the SiC/SiBC composites. This may be attributed to the density of the SiC/SiBC composites which was rather low ($d=2,2$) when compared to the SiC/SiC density ($d=2,6$) and the SiBC is known to be less rigid than the well cristallized CVI SiC [Carrère 1996]. On the contrary, the distributions of matrix cracking stresses are very close for both composites (figure 10).

At elevated temperature, the matrix cracks were not analyzed because the pre-existing cracks could not be differentiated from cracks initiated under load.

II.5 - Discussion

The SiC/SiC composites are made at an elevated temperature. The coefficients of thermal expansion (CTE) for the fibers and the matrix are different. A residual stress field builds up in the composite during cooling down to room temperature. The following common values of CTE are available in the literature [Lamon 1993] :

SiC Nicalon fiber : $\alpha_f = 2.9 \times 10^{-6}K^{-1}$

CVI matrix : $\alpha_m = 4.3 \times 10^{-6}K^{-1}$

Considering a unidirectional fiber/matrix arrangement, the comparison of the above CTE data suggests that the matrix tends to contract more than the fibers when cooling down. It becomes mainly under longitudinal tension at room temperature whereas the fibers are under compression. This concerns the **intertow matrix** which represents 80 % of matrix volume in the composite

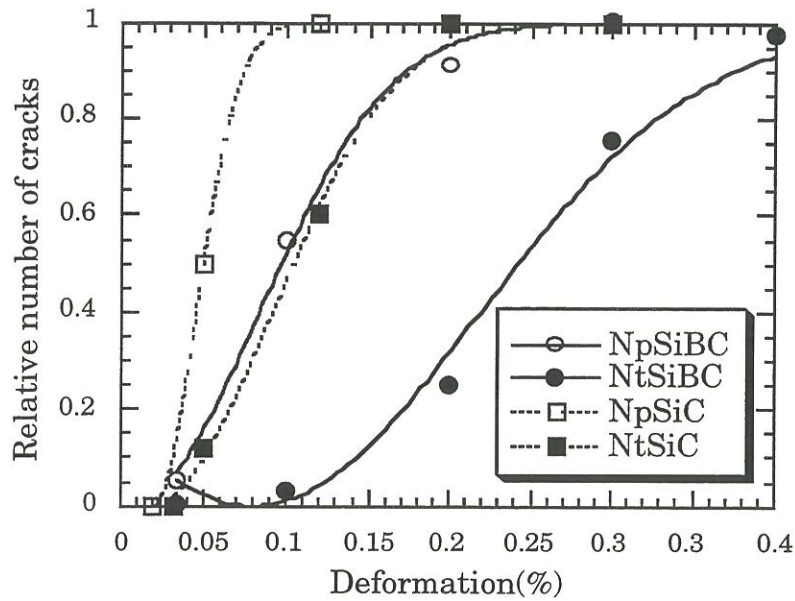


Figure 9 : Distribution of deformations during matrix cracking at 20°C for SiC/SiC and SiC/SiBC composites :
 Np : relative number of 1st family cracks
 Nt : relative number of 2nd family cracks

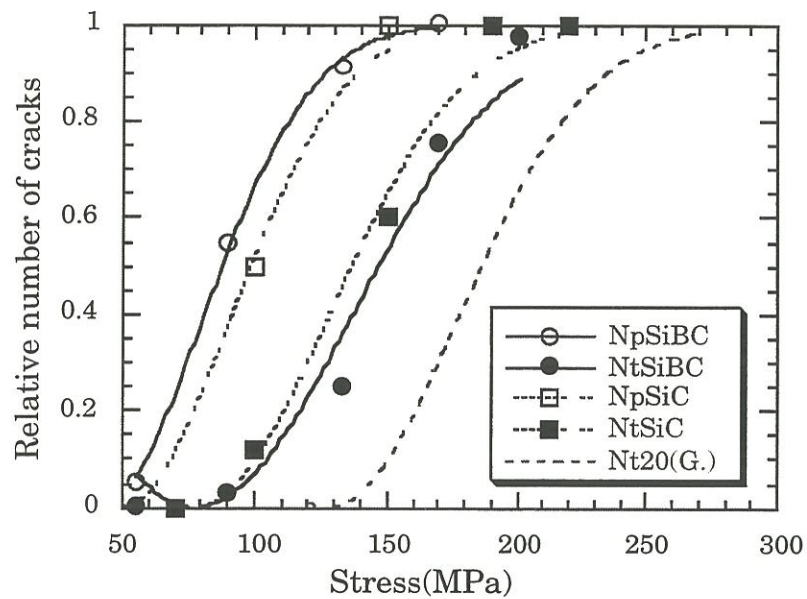


Figure 10 : Distribution of stresses during matrix cracking at 20°C for SiC/SiC and SiC/SiBC composites:
 Np : relative number of 1st family cracks
 Nt : relative number of 2nd family cracks
 Nt20(G.) : relative number of 2nd family cracks at 20°C according to Guillaumat for SiC/SiC composites

(see appendix 1). This tension adds to the stress fields generated by an applied tensile load, particularly at the macropores angle.

When the composite is heated to the temperature of 1200°C (above the processing temperature), the tension that operated on the matrix disappears. A **higher tensile load** is now required for crack initiation which explains that the cracks at the macropores angle were observed under higher stresses at 1200°C (figures 4 and 11).

The second family of cracks is quite more complicated to relate to the residual stresses. Indeed, these cracks affect both the intertow matrix and the intratow matrix (figure 11). So far, no previous work has mentioned nor detected the exact site of crack initiation in the transverse tows since the crack propagation was unstable.

The experimental results have shown that the initiation of these cracks is little affected by the temperature : they appear under slightly lower stresses at room temperature than at 1200°C. This would suggest that the thermal residual stresses in the transverse tows are not significantly affected by temperature. Further interpretation requires a more precise knowledge of the thermal residual stress field in the composite.

Another aspect of the residual stresses present at room temperature is the **stress relaxation** induced by the matrix damage. At room temperature, the first matrix cracks that reach the fibers bring an important stress relaxation in the longitudinal fibers that were initially under compression, which intensifies the deviation to linearity. At 1200°C, the residual stresses are smaller or reversed causing the deviation to linearity to be delayed when compared to the

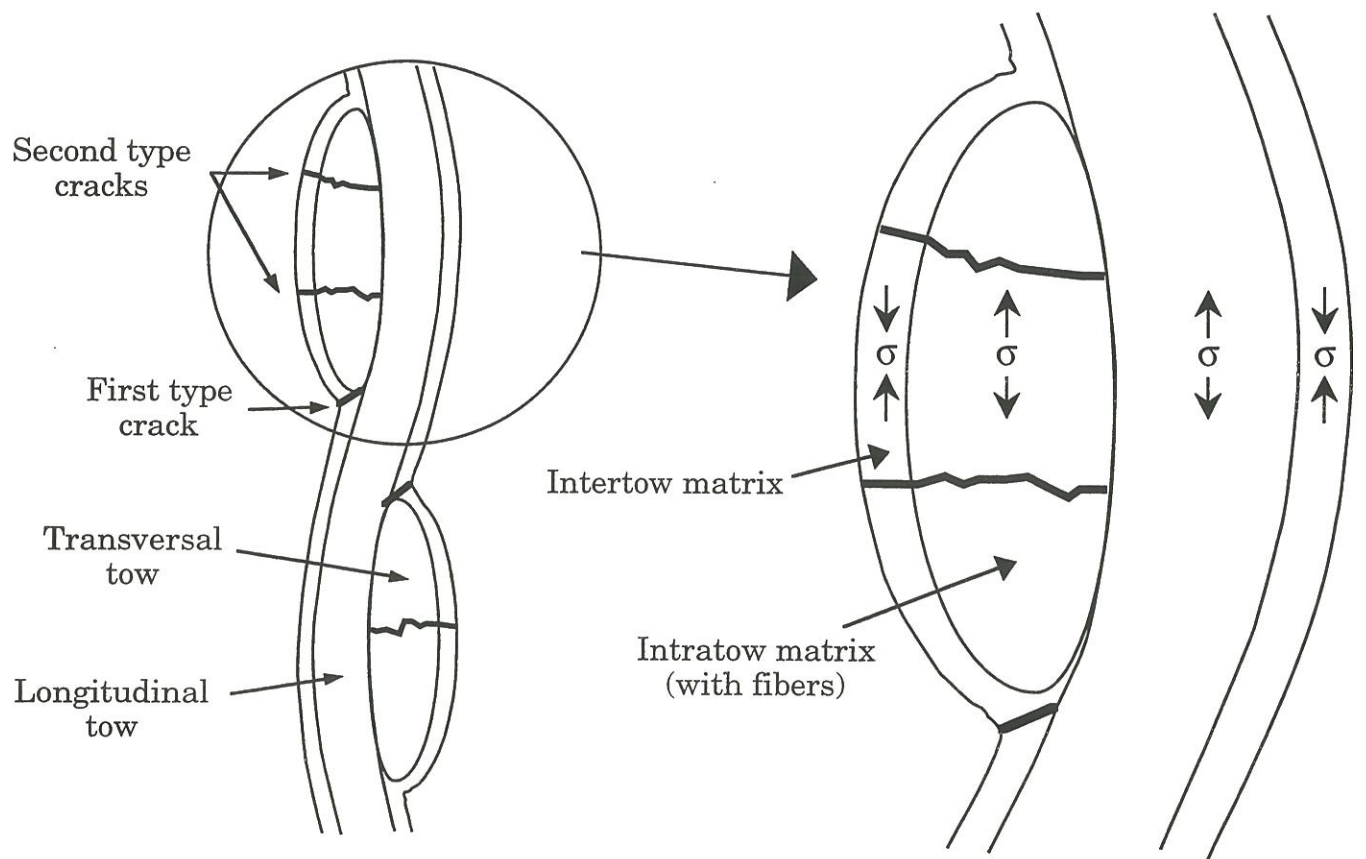


Figure11 : Schematic diagram representing the **residual stresses inversion** in the intra and intertow matrix **at 1200°C** as they may be anticipated on the basis of experimental data on matrix cracks initiation at room temperature and at 1200°C

one obtained at room temperature. This trend is confirmed by the plot of the deviation to linearity $\sigma - E \cdot \varepsilon = f(\varepsilon)$ graph (figure 12). The linearity limit **does not seem to be affected** by temperature (the first cracks appear under the same deformation) but the **deviation to linearity is larger at room temperature than at 1200°C**.

The CTE of the SiC fibers and the SiC matrix are known to be close which explains that the residual stresses in SiC/SiC are low compared to the C/SiC composites which are cracked after cooling down from processing temperature. Adding boron to the matrix may modify its expansion properties : this could explain the presence of pre-existing cracks observed in SiC/SiBC composites. This modification is limited, however, since the distributions of cracking stresses **are very close to those determined on the SiC/SiC** composites whereas the distribution of deformations seemed dependent on the stiffness and the volumic fraction of the matrix. This also means that **the stress is a more significant parameter for damage** than the deformation.

III - COMPUTATION OF RESIDUAL STRESSES

III.1 - 1-D analytical calculation

Previous work has been directed to the calculation of residual stresses by using analytical or numerical methods [Mikata 1985, Bobet 1993, Lamon 1993]. In unidirectional composites processed at high temperature and cooled down to room temperature, longitudinal tensile stresses in the matrix between 100 MPa and 300 MPa were obtained, depending mainly on the volume fraction of matrix.

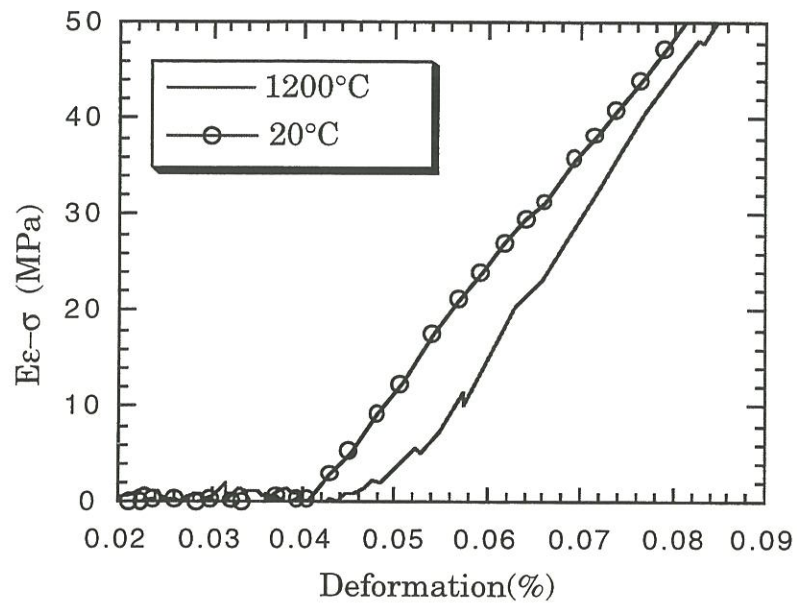


Figure 12 : Deviation to linearity at various temperatures for a SiC/SiC composite

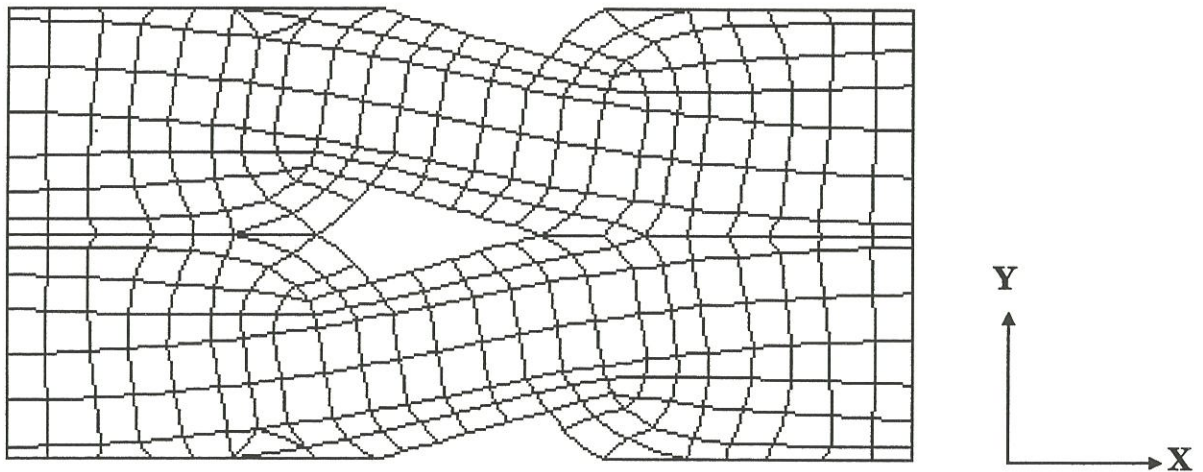


Figure 13 : Mesh of the representative cell

The residual stresses operating on the matrix can be estimated considering a simple 1-D composite and using the volume fractions of fibers and matrix **in the tows**. These volume fractions are respectively 55 % and 39 % for the matrix and the fibers (appendix 1).

The equivalent CTE for an arrangement of two materials in parallel is given by (appendix 2) :

$$\alpha_c = \frac{E_f V_f \alpha_f + E_m V_m \alpha_m}{E_f V_f + E_m V_m}$$

A temperature change of ΔT generates a stress σ_m in the matrix :

$$\sigma_m = E_m (\alpha_c - \alpha_m) \Delta T$$

Cooling from the processing temperature to RT induces a tensile stress of 150 MPa in the matrix,. Between 1200°C and RT, the residual stress variation in the matrix becomes 180 MPa. An extra load $\sigma_c = \frac{E_c}{E_m} \sigma_m = 135$ MPa has to be applied to the composite at 1200°C in order to reach the stress level in the matrix prevailing at RT. This is much more than the value of 50 MPa measured experimentally. The analytical model used was too rough. It does not take in account the weaving of the tows, the presence of transverse tows and the singularities at the macropores angle. For such a complex fiber architecture, a numerical approach is more appropriate.

III.2 - 2-D numerical computation

III.2.1 - Data for computation

The computation used a 2 dimensional elementary cell previously constructed [Guillaumat 1994] and containing 3 constituents (figures 13 and 14): the longitudinal tows, the transverse tows and the intertow matrix. The longitudinal and transverse tows consist of homogeneous materials including the fibers, the intratow matrix and the internal (closed) porosity. The main characteristics of these constituents have been calculated from fiber and matrix properties (appendix 3). The following data have been obtained :

- longitudinal tow : orthotropic

$$\begin{array}{lll} E_{11} = 220 \text{ GPa} & \nu_{12} = 0.21 & \alpha_{11} = 3.4 \times 10^{-6} \text{K}^{-1} \\ E_{22} = 80 \text{ GPa} & G_{12} = 36 \text{ GPa} & \alpha_{22} = 2.9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1} \end{array}$$

- transverse tow : isotropic

$$E = 80 \text{ GPa} \quad \nu = 0.21 \quad \alpha = 2.9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$$

- intertow : isotropic

$$E = 400 \text{ GPa} \quad \nu = 0.2 \quad \alpha = 4.3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$$

The cell is composed of 329 elements (figure 13).

II.2.2 - Stress field at room temperature

Cooling down from the processing temperature (the initial temperature at which there is no residual stresses) to 20°C was simulated.

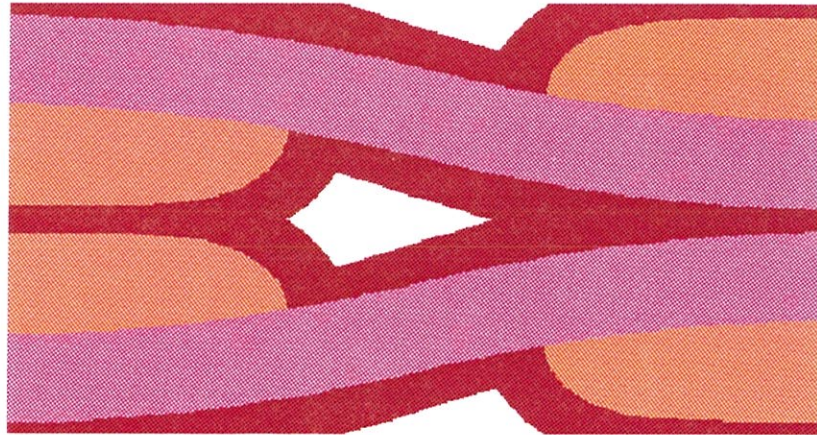
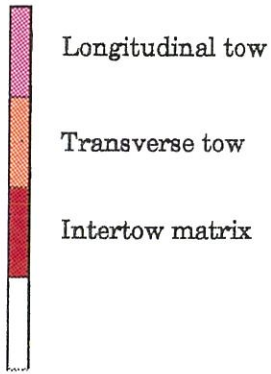


Figure 14 : Representative cell of a SiC/SiC composite

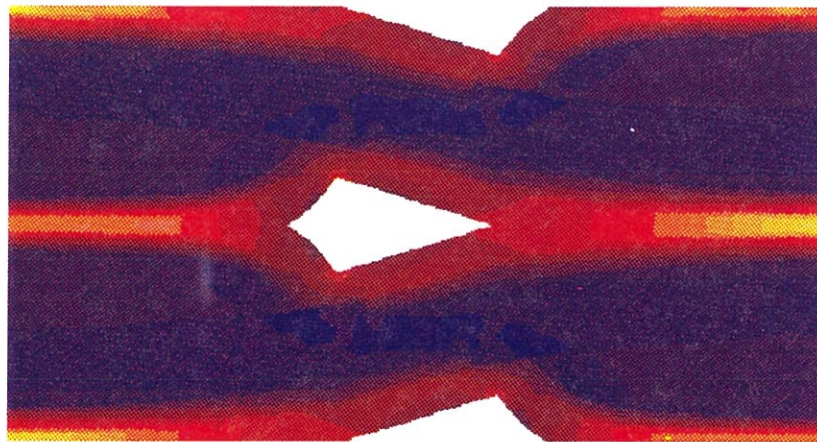


Figure 15 : Thermal residual stress field at room temperature in a SiC/SiC composite

The following boundary conditions were specified :

- left border : displacement impeded in the direction 1
- lower border : displacement impeded in the direction 2
- right border : all the nodes have the same displacement in the direction 1
- upper border : all the nodes have the same displacement in the direction 2

Figure 15 shows the thermal residual stress field which was computed. The intertow matrix is under **tension** whereas the transverse and longitudinal tows are under **compression**.

The stress in the intertow matrix varies a lot, with peak values in the vicinity of the macropore angle (around 150 MPa) and in the transverse tows (600 MPa).

In the tows, the compressive stress is uniform : about **60 MPa** in the transverse tows and **120 MPa** in the longitudinal tows.

The contraction of the cell (0.44 %) corresponds to a composite CTE of **$4.4 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$** .

II.2.3 - Stress field at the initiation of the first family of cracks

- At room temperature

A uniform deformation of 0.035 % was applied on the right border of the cell .The initiation of the first cracks, at the macropores angles was detected for this deformation (figure 9 and [Guillaumat 1994]).

The stress field now results from the superposition of the residual stress field and the stress field induced by the applied tension (figure 16).

The **longitudinal and transverse tows are still under compression** ($\approx 30\text{MPa}$). The tensile stresses in the intertow matrix are larger, especially around the macropore. The peak stress right in the node located at the macropore angle reaches 532 MPa. This value has **no physical meaning** because of the singularity of the node. However, the stress at this particular node may be regarded as an index of crack initiation at the macropore. It was thus considered that a crack initiates at this macropore angle when the stress reaches the critical value of 532MPa at this reference node.

An estimate of the stress concentration factor can be derived from the stresses at the neighbouring nodes using :

$$\sigma = K_1 \cdot f(\theta) / \sqrt{2\pi r}$$

K_1 is the stress concentration factor, r and θ are the polar coordinates of the nodes relatively to the crack tip and $f(\theta) = \cos\frac{\theta}{2} \left(1 - \sin\frac{\theta}{2} \cos\frac{3\theta}{2}\right)$.

The value of K_1 obtained is around 10, which represents twice the current critical value of K_{1c} for the SiC. As logically expected owing to the loading conditions which correspond to a failure, the computed K_1 is larger than K_{1c} . However, a refined mesh would be required to get a better approximation.

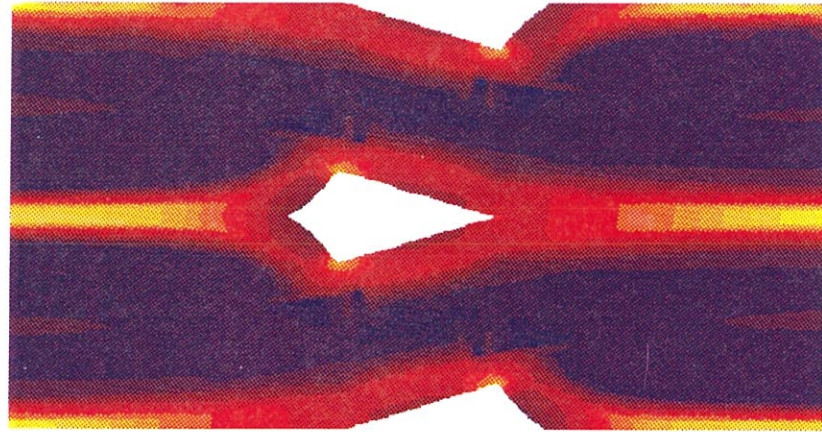


Figure 16 : Stress field at room temperature at the initiation of the first cracks at macropores angles (applied deformation $\epsilon=0.035\%$)

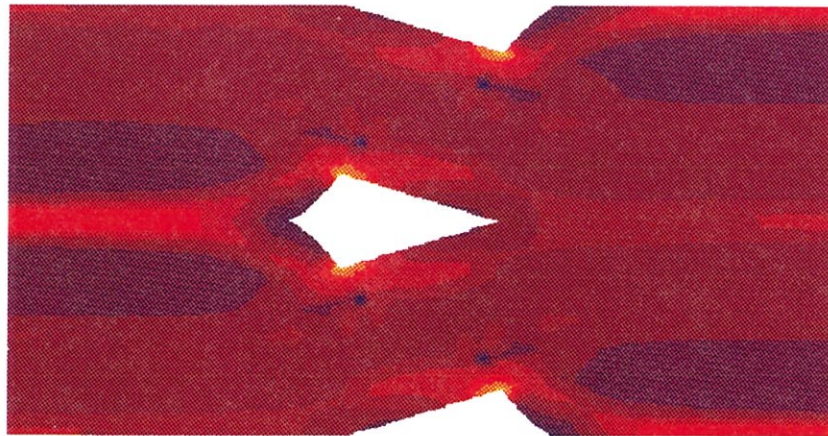


Figure 17: Stress field at 1000°C at the initiation of the first cracks at macropores angles (applied deformation $\epsilon=0.057\%$)

• At 1000°C

At 1000°C, iterative computations show that a 0.057% tensile deformation needs to be applied on the right face of the cell to obtain a stress of 532 MPa at the reference node. At this temperature, the stress field is **free of thermal residual stresses** (figure 17).

The **whole cell is in tension**. Tensile stresses of about **100 and 70 MPa** operate on the transverse and longitudinal tows respectively. An important feature of this stress field, is that the tensile stresses in the matrix are generally much lower than those obtained at room temperature. This result is particularly significant close to the transverse tows where the peak stress in the intertow matrix is around 300 MPa, against 700 MPa at room temperature.

• At 1200°C

A uniform tensile deformation of **0.061 %** applied on the right side of the cell is now necessary to meet the previously mentioned crack initiation condition at the macropore angle. This indicates that a **0.026 %** extra-deformation is required at 1200°C to create the first crack, when compared with room temperature. A corresponding **extra-load of 54 MPa is obtained** using the calculated stiffness of the cell (207 GPa).

III.3 - Discussion

III.3.1 - Validity of computations

The coefficients of thermal expansion of the fibers and the matrix used in the analysis were proposed in the literature. Therefore, a possible uncertainty may be introduced in the computation.

However, the CTE that was measured for the composite ($4.4 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$) coincides with the one derived from the finite elements computations. The agreement between computations and experimental data supports the validity of the fibers and matrix CTE and of the computations.

Moreover, a computation with the same CTE for the fibers and the matrix ($4.3 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$) was made and a CTE of $5.1 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ for the whole cell was obtained. As it was previously supposed, the expansion is amplified because of the texture and the boundary conditions.

III.3.2 - Influence of temperature on the first family of cracks

The computed residual stress field at room temperature showed that the intertow matrix is in tension, especially in the vicinity of the macropores angles which should make the first cracks initiate at lower stresses when a tensile load is applied in comparison with the high temperature behavior. This result was confirmed by experiments.

Moreover, the computations showed that an extra load of 54 MPa was necessary at 1200°C to meet the cracking initiation condition in the intertow

matrix at the macropores angles. This value is consistent with the experimental difference of 50 MPa which was observed between the stresses at the initiation of the first family cracks respectively at room temperature and at 1200°C (figure 4).

III.3.3 - Influence of temperature on the second family of cracks

The residual stress field obtained at room temperature showed that the intertow matrix surrounding the transverse tows was subject to significant tensile stresses ($\approx 600\text{MPa}$) whereas the transverse tow (fibers and intratow matrix) was in compression (figure 14). The formation of the second family of cracks should be dependent on temperature, which was not observed experimentally (figure 4). This discrepancy may be attributed to the operation of surface finishing to obtain a polished surface for counting the matrix cracks : it **eliminated a part of the intertow matrix** surrounding the transverse tows as shown in figure 18. Therefore, grinding this matrix away should **relieve the residual stress field**. As a consequence, it may be anticipated that the contribution of thermal residual stresses to initiation of the second family of matrix cracks was low and similar at room temperature and at 1200°C.

With this preparation, the cracks of the second family initiate necessarily in the intratow matrix since the intertow matrix has been ground away. In a previous study [Guillaumat 1994], the samples were polished in the lateral faces perpendicular to the layers (plane of the figure 18). This preparation did not affect the longitudinal compressive residual stresses operating on the tows. At room temperature, the cracks of the second family were found to appear under much higher stresses ($\approx 150\text{MPa}$) than that observed in the present work ($\approx 100\text{MPa}$). At 1200°C, however, the **linearity limit** measured corresponds to the

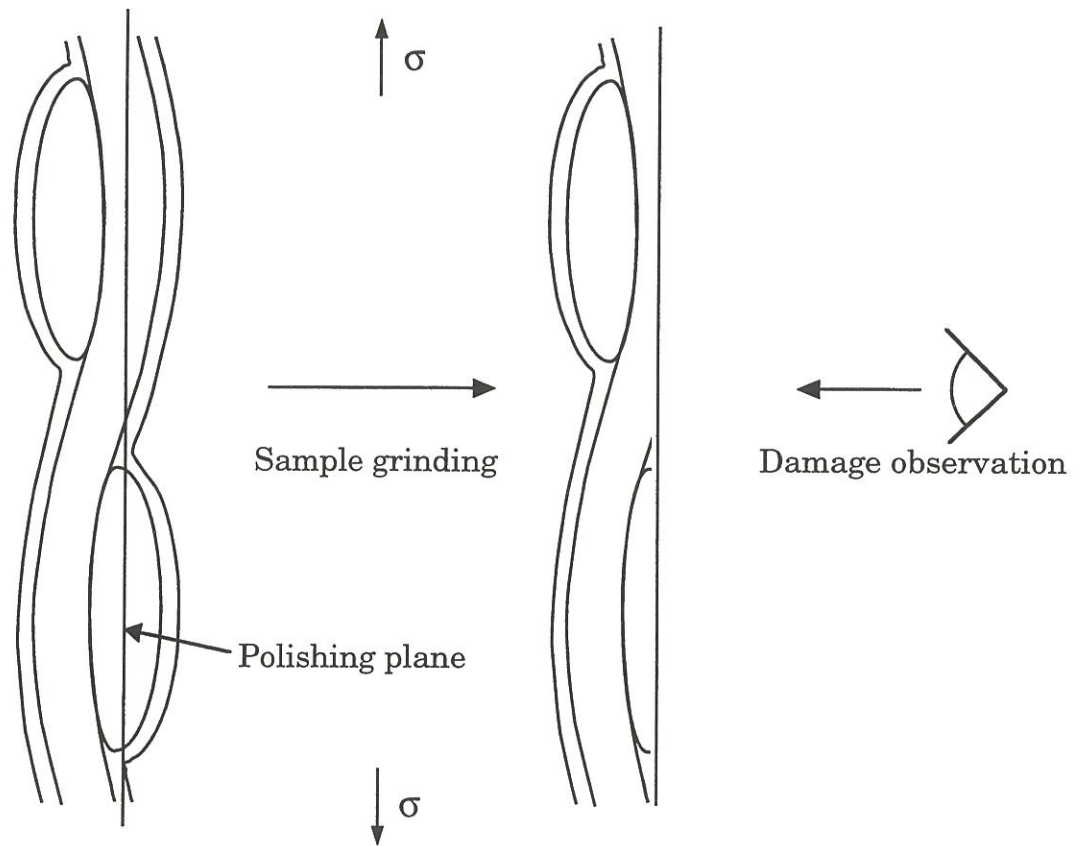


Figure 18 : Influence of the sample preparation on the thermal residual stresses

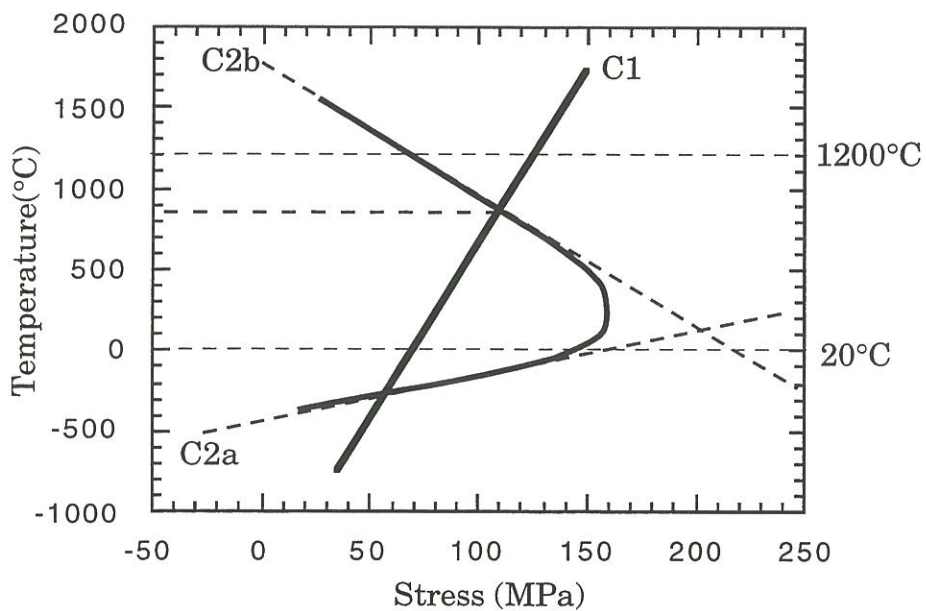


Figure 19 : Initiation conditions for cracks of the first family (C1) and cracks of the second family (C2a and C2b)

initiation of the second family of cracks observed experimentally. Moreover, the cracks of the first family appear at higher stresses and, thus, cannot be responsible for the linearity limit. Therefore, the observations on the cracks of the second family at 1200°C **do not seem to be affected by the sample preparation** and these cracks probably **initiate in the intratow matrix** in the volume of the sample (and not only on the polished surface).

Table 2 gives the average stresses inside the transverse tows and in the intertow matrix for various conditions of temperature and loading. The last two applied stresses (σ) correspond to the initiation of the second family of cracks. The stress inside the transverse tow at room temperature (23MPa) is half as large as the one at 1200°C when this initiation condition is met. This suggests that, at room temperature, the cracks of the second family initiate **in the intertow matrix** which is subject to high residual tensile stresses.

T (°C)	σ (MPa)	σ_{intra} (MPa)	σ_{inter} (MPa)
20	0	- 71	590
1200	0	14	-120
20	150(*)	23	860
1200	70	56	0

Table 2 : Average stresses in the transverse tows (σ_{intra}) and the intertow matrix of the transverse tows (σ_{intra}) for various conditions of temperature (T) and loading (σ). (*) as measured by Guillaumat

Figure 19 represents the conditions of cracking for the first and second families as a function of stress and temperature. The first family of cracks appears at higher stresses with increasing temperature (condition C1). The condition for the second family is determined by the intertow matrix stress at

low temperature (condition C2a) and the stress inside the transverse tow at high temperature (condition C2b).

Around 900°C, an inversion of the cracking sequences is predicted. It is interesting to note that, according to this model, there should be a second inversion around -300°C and that, below -400°C, the composite is damaged without any stress applied.

This latter phenomenon could also occur above 20°C if the CTE of the matrix was increased (since the stress inside the intertow matrix is directly related to the difference of CTE between the matrix and the fibers). However, since the intratow matrix is under compression, the cracks that would appear in the intertow matrix could not extend inside the transverse tow. This seems to be the case of the SiC/SiBC composite which exhibited limited cracks in the intertow matrix after processing (figure 6).

IV- CONCLUSION

The influence of temperature on matrix cracking has been demonstrated. It was attributed to the thermal residual stresses resulting from the different coefficients of thermal expansion of the Nicalon fibers and the CVI SiC matrix.

Thus the matrix cracking sequences observed at room temperature were found to be inverted at temperatures above the processing temperature : the cracks initiate first at the macropores angles and second in the transverse tows

at room temperature whereas at 1200°C they appear first in the transverse tows and second at the macropores angles.

These transverse tows cracks were found to be little influenced by temperature. It is thought to be due to the samples preparation method that took away the intertow matrix and relaxed the residual stresses.

Finite elements computations on a representative 2D cell of composite microstructure confirmed the influence of the thermal residual stresses on the matrix cracking : they showed that the thermal residual stresses at room temperature favoured the initiation of cracks at the macropores angles and that, as evidenced experimentally, an extra load of 50 MPa had to be applied to the composite at 1200°C in order to initiate the same cracks.

The computations also showed that the intertow matrix surrounding the transverse tows was subjected to high tensile stresses at room temperature that were responsible for initiation of the second family of cracks whereas, at higher temperatures, these cracks were probably initiated in the interior of the transverse tows.

REFERENCES

[Abbé 1990]

Abbé F., "Fluage en flexion d'un composite 2D SiC-SiC", Thèse de Doctorat, Université de Caen, 1990

[Aubard 1992]

Aubard X., "Modélisation et identification du comportement mécanique des matériaux composites 2D SiC-SiC", Thèse de Doctorat, Université de Paris VI, 1992

[Bobet 1993]

Bobet J.L., Lamon J., "Thermal residual stresses in ceramic matrix composites -I. Axisymmetrical model and finite element analysis", Acta. Metal. Mater., Vol. 43, pp. 2241-2253, 1995

[Guillaumat 1994]

Guillaumat L., "Microfissuration des CMC : relation avec la microstructure et le comportement mécanique", Thèse de Doctorat n°1056, Université de Bordeaux I, 1994

[Lamon 1993]

Lamon J., Lissart N., Rechinac C., Roach D.H., Jouin J.M.
"Micromechanical and statistical approach to the behavior of CMC's", Proc. of 17 Ann. Conf. on Comp. and Adv. Mat., Cocoa Beach Florida, Am. Cer. Soc., 1115-1124 (1993)

[Mikata 1985]

Mikata Y., Taya M. "Stress field in a coated continuous fiber composite subjected to thermomechanical loadings", J. of Comp. Mat., 19, 1985

APPENDIX 1

Volume fractions of the constituents

A SiC/SiC composite contains fibers, intratow and intertow matrix and, finally, intratow and intertow porosity :

$$V_f + V_{mi} + V_{me} + V_{pi} + V_{pe} = 1$$

V_f : volume fraction of fibers

$V_{mi}(me)$: volume fraction of intra(inter)tow matrix : $V_m = V_{mi} + V_{me}$

$V_{pi}(pe)$: volume fraction of intra(inter)tow porosity : $V_p = V_{pi} + V_{pe}$

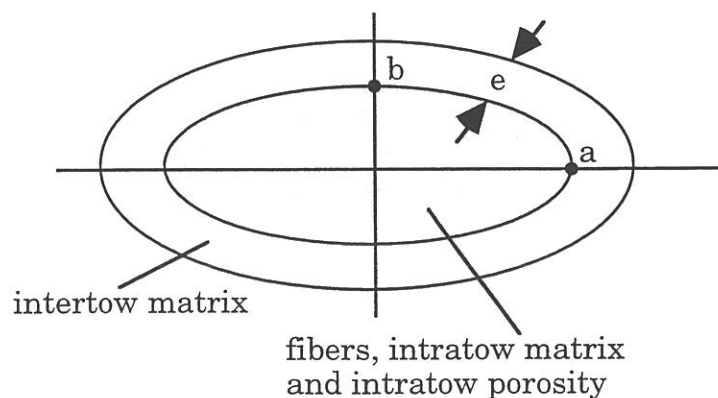
In the studied SiC/SiC, the volume fractions are :

$$V_f = 0,35 \quad V_m = 0,49 \quad V_p = 0,16$$

Density measurements in water allows the evaluation of the intertow porosity and, thus, the intratow porosity.

$$V_{pe} = 0,11 \quad V_{pi} = 0,05$$

Let us, now, consider the tow section :



The tow dimensions were measured on practical SiC/SiC composites:

$$2a=1,15\text{mm} \quad 2b=0,16\text{mm} \quad e=0,05\text{mm}$$

We can, then, deduce the area A_1 of the section of tow without the intertow matrix and the area A_2 of the section of intertow matrix:

$$A_1=0,144\text{mm}^2 \quad A_2=0,111\text{mm}^2$$

The surfaces A_1 and A_2 are bound to the volume fractions through the relation:

$$\frac{V_{me}}{V_f + V_m + V_p} = \frac{A_2}{A_1 + A_2}$$

We can, finally, calculate V_{me} and V_{mi} :

$$\begin{array}{lll} V_f=0,35 & V_{me}=0,39 & V_{pe}=0,11 \\ & V_{mi}=0,10 & V_{pi}=0,05 \end{array}$$

Volume fractions in the tow (with the intertow matrix included):

$$\begin{array}{lll} V_f=0,39 & V_m=0,55 & V_p=0,06 \end{array}$$

Volume fractions inside the tow (with the intertow matrix excluded):

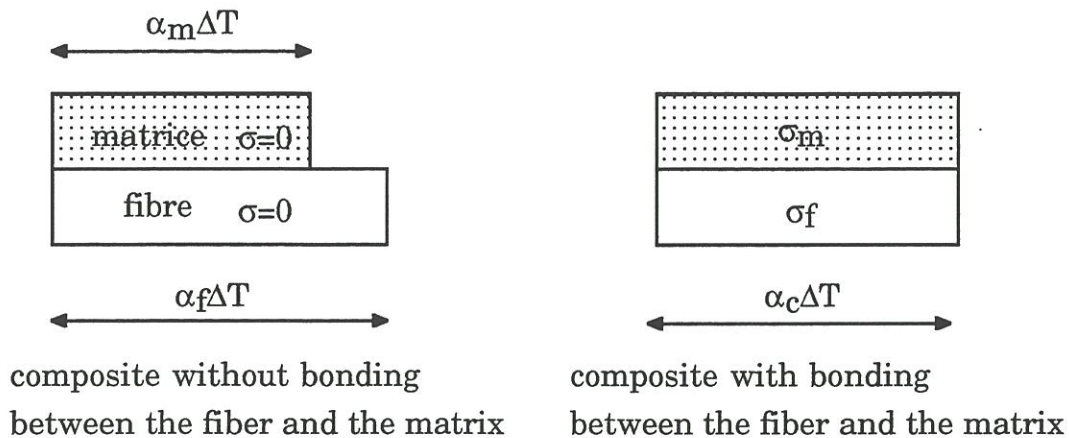
$$\begin{array}{lll} V_f=0,7 & V_m=0,2 & V_p=0,1 \end{array}$$

APPENDIX 2

Calculation of the longitudinal Thermal Expansion Coefficient in a unidirectional composite

The unidirectional composite is represented by one fiber and the matrix. When submitted independently to a temperature change ΔT , the fiber and the matrix would expand or contract freely without the apparition of thermal residual stresses.

In the presence of bond between the fiber and the matrix, both constituents experience the same deformation leading thus, to a thermal residual stresses field in the composite:



When the fiber and the matrix are bonded and the equilibrium of stresses and deformations gives:

$$\sigma_f V_f + \sigma_m V_m = 0 \quad (1)$$

$$\alpha_m \Delta T + \frac{\sigma_m}{E_m} = \alpha_f \Delta T + \frac{\sigma_f}{E_f} = \alpha_c \Delta T \quad (2)$$

From these equations we get the following results :

$$\alpha_c = \frac{E_f V_f \alpha_f + E_m V_m \alpha_m}{E_f V_f + E_m V_m} \quad \text{an} \quad \sigma_m = E_m (\alpha_m - \alpha_c) \Delta T$$

Main characteristics of the fibers and the matrix:

	E(GPa)	ν	α ($10^{-6}K^{-1}$)	G (GPa)
fiber	200	0,25	2,9	80
matrix	400	0,2	4,3	180

APPENDIX 3

Evaluation of the tow characteristics (with the intertow matrix excluded) for the finite elements calculations

Longitudinal modulus of a tow

$$E_{11} = V_f E_f + V_m E_m = 220 \text{ GPa}$$

Transverse modulus of a tow

It is considered that the have no contribution to the transverse stiffness of the tow:

$$E_{22} = V_m E_m = 80 \text{ GPa}$$

Poisson's coefficient

The Poisson's coefficient is considered to be identical in every direction:

$$\nu = \nu_f V_f + \nu_m V_m$$

Coefficient of thermal expansion

$$\alpha_{11} = \frac{E_f V_f \alpha_f + E_m V_m \alpha_m}{E_f V_f + E_m V_m} = 3,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

$$\alpha_{22} = \alpha_f V_f + \alpha_m V_m = 2,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

The transverse tows characteristics are considered to be isotropic in the plane perpendicular to the tows and equal to the transverse characteristics of longitudinal tows.

PROJET DE PUBLICATION P2:

**CREEP BEHAVIOR
OF A SiC/SiBC COMPOSITE**

CREEP BEHAVIOR OF A SiC/SiBC COMPOSITE

I - INTRODUCTION

II - EXPERIMENTAL PROCEDURE

II.1 - Creep apparatus

II.2 - Testing conditions

III - EXPERIMENTAL RESULTS

III.1 - Constant load creep of SiC/SiBC composites

III.2 - Cyclic load creep SiC/SiBC composites

III.3 - Creep of SiC/SiC composites

IV - DISCUSSION

IV.1 - Creep mechanisms

IV.2 - Fiber creep behavior in the composite

IV.3 - Creep behavior in the presence of unsaturated matrix damage

IV.4 - Effect of cyclic loading on the creep rate

IV.5 - Influence of a non-creeping matrix

V - CONCLUSION

REFERENCES

CREEP BEHAVIOR OF A SiC/SiBC COMPOSITE

I - INTRODUCTION

The recent need for structural materials able to work under severe conditions (temperature, environment) has made ceramic composites very interesting. Among these materials, the SiC/SiBC composites are particularly promising. Their mechanical properties are preserved up to 1200°C under oxidizing atmosphere. In order to assess their performances at high temperature, the comprehensive investigation of the behavior is required. A new version of SiC/SiC composite involving a SiBC matrix is examined in the present paper.

One of the time-dependent effects induced by the temperature is the creep of at least one composite constituent. Previous works have shown that the SiC matrix was far more resistant than the Nicalon fiber which is unstable and begins to creep above 1100°C [Abbé 1990, Courtright 1991]. However, no information is available on the SiBC matrix.

When the SiC/SiBC composite is tested in air, the combined contributions of creep and oxidation above 1100°C make the analysis of the behavior at high temperature very difficult. Tests under inert atmosphere are therefore a sound approach to the creep mechanisms. In the present work, creep tests were carried on in tension under argon at 1200° on SiC/SiBC composites. This temperature corresponds to the upper limit of the application range for this

material. Lower temperatures have been disregarded since the creep effects would not have been significant enough. Comparison with tension creep tests on SiC/SiC allowed the determination of the matrix contribution to the creep mechanisms.

II - EXPERIMENTAL PROCEDURE

II.1 - Creep apparatus

The creep apparatus that has been designed uses 200 mm long test specimens (see figure 1). It essentially consists of an induction furnace on an electromechanical tensile testing machine. The furnace and the grips are confined in a hermetic chamber which can be vacuumed and then filled up with argon or nitrogen. Under inert atmosphere, the central part of the test specimen can be heated up to 2000°C. The temperature is uniform along a 25mm long zone.

The sample heads are hold by water-cooled grip and remain at room temperature. The deformation is measured over a 25 mm gauge length by an extensometer through SiC rods. The temperature is monitored by two thermocouples and a pyrometer.

II.2 - Testing conditions

All the samples were tested at 1200°C under 500 kPa argon after one hour of thermal stabilisation. The heating rate was 50°C/min.

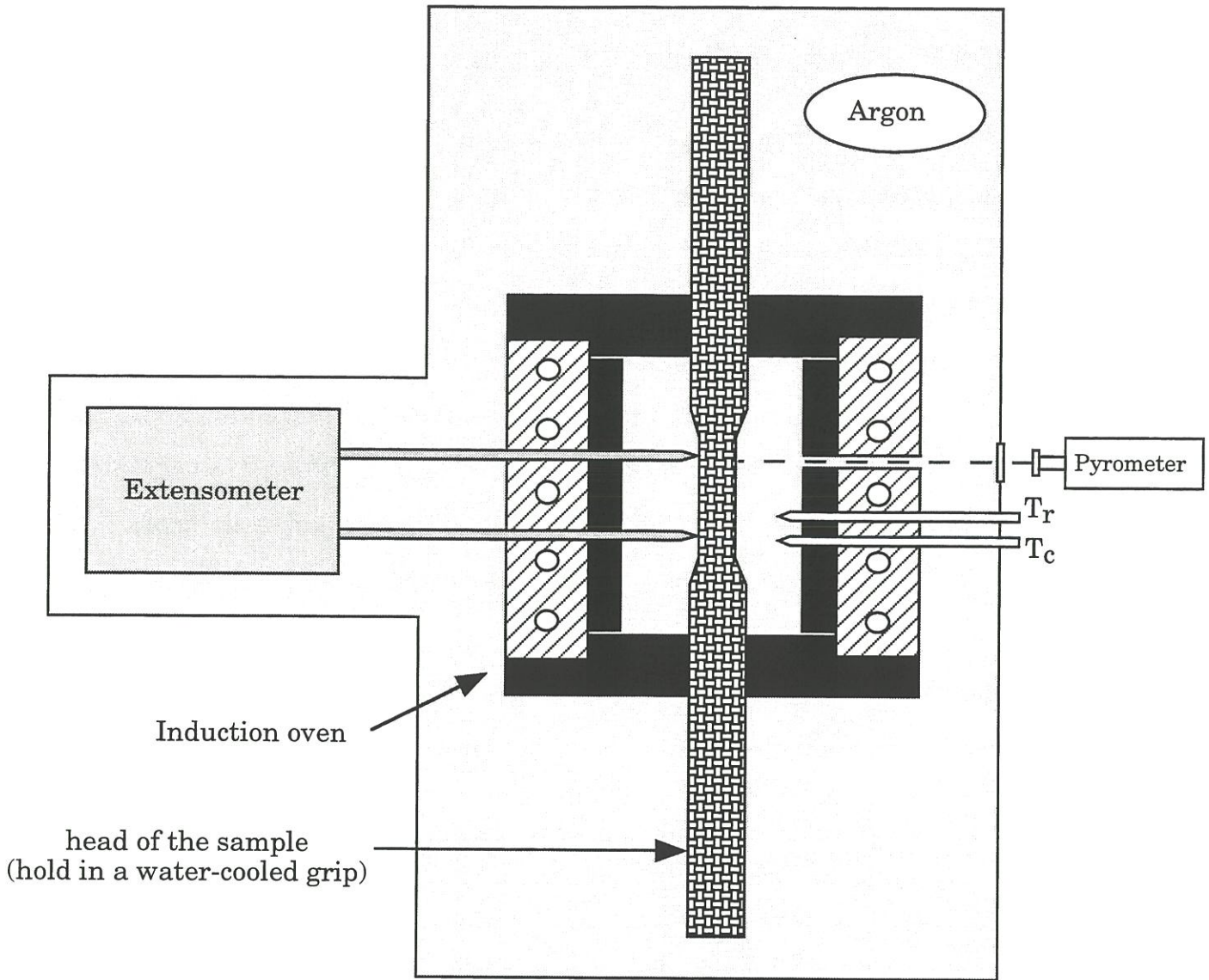


Figure 1 : *Creep apparatus*

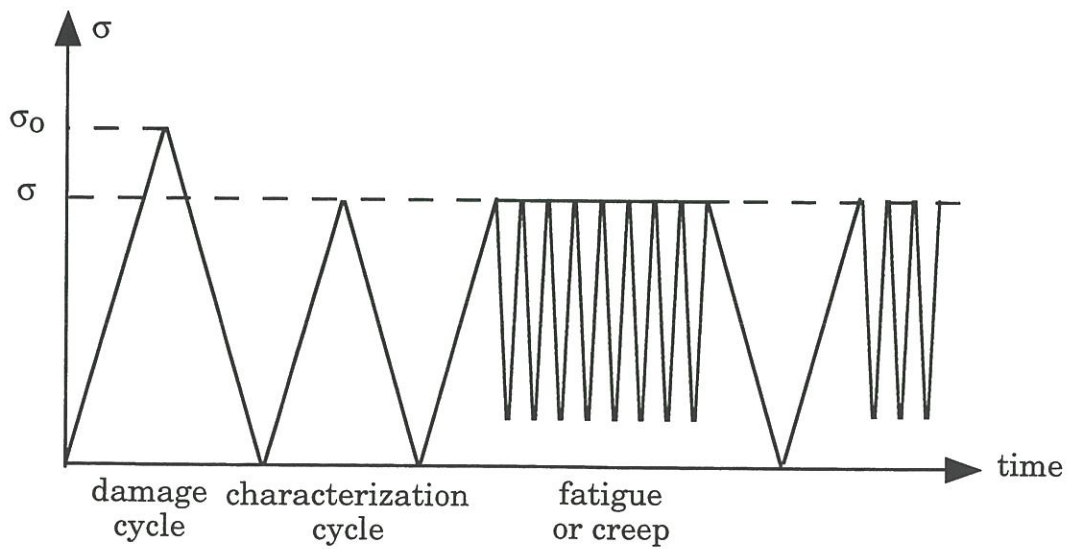


Figure 2 : *Loading experimental procedure for the high temperature fatigue tests*

The test specimens were loaded first to a given strain ϵ_0 (stress σ_0) at a constant stress rate of 100MPa/min. This first loading cycle is aimed at creating a certain amount of matrix cracks. Recent work has shown that the magnitude of the applied deformation ϵ_0 determines the location (inter- or intra-ply matrix) and the density of matrix cracks [Guillaumat 1994]. The amount of damage is characterized by the initial elastic modulus (figure 2). The creep tests were then performed at a given applied stress σ : a constant or a cyclic loading was applied. The applied stresses are given in table 1. The modulus E was measured at various time steps from unloading-reloading cycles (constant stress rate of 400MPa/min) as shown in figure 2. This testing procedure was monitored by a PC.

Material	Loading	ϵ_0 (%)	σ (MPa)	R
SiC/SiBC	static	0.15	100	
SiC/SiBC	static	0.2	100	
SiC/SiBC	static	0.25	100	
SiC/SiBC	static	0.25	150	
SiC/SiBC	static	0.5	100	
SiC/SiBC	static	0.8	60	
SiC/SiBC	static	0.8	100	
SiC/SiBC	static	0.8	150	
SiC/SiBC	cyclic	0.1	100	0.1
SiC/SiBC	cyclic	0.25	130	0.5
SiC/SiBC	cyclic	0.25	150	0.2
SiC/SiC	static	0,14	150	
SiC/SiC	static	0,22	150	

Table 1 : Experimental conditions of the creep tests at 1200°C under argon

Cyclic load creep tests have been conducted on a few samples at a frequency of 1 Hz. Unloading/reloading cycles between the maximum stress

and the zero stress were regularly done at low stress rate (400MPa/min) to allow the data acquisition by the computer.

In order to evaluate the contribution of the matrix to the composite creep behavior, creep tests were performed on two standard SiC/SiC test specimens that were crept under a constant stress of 150MPa.

All the tests have been interrupted before the ultimate rupture. After cooling down at a rate of 50°C/min, the test specimens were cut and polished along the lateral face for observation using an optical microscope.

III - EXPERIMENTAL RESULTS

III.1 - Constant load creep of SiC/SiBC composites

The typical creep curves obtained for the SiC/SiBC materials are exemplified in figures 3 and 4. In all cases, **no steady state was observed**, even during the longest tests (85 H). This means the creep rate constantly decreases, which is particularly obvious when a logarithmic time scale is used (figure 5). Figure 5 shows that the deformation rate becomes proportional to time. The slope of the curve is around -0.8.

The lack of a secondary creep makes it **impossible to use the classical Dorn formulation** $-\dot{\epsilon} = A\sigma^n \exp(-Q/RT)$ to characterize creep as it was commonly done in the previous works on composite creep [Abbé 1990, Bodet 1993a]. A convenient way to overcome this difficulty is to compare creep rates at

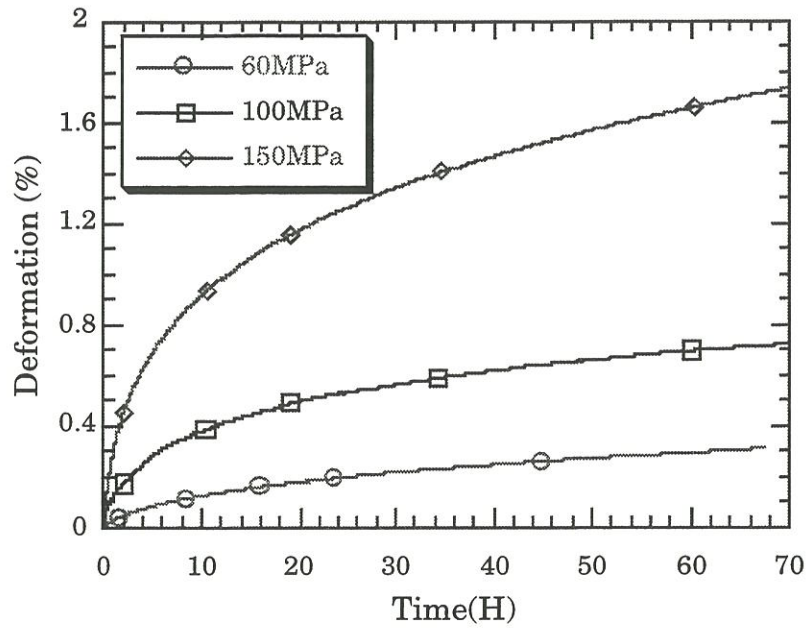


Figure 3 : *Creep curves under static loading at 1200°C ($\epsilon_0=0.8\%$) for various applied stresses*

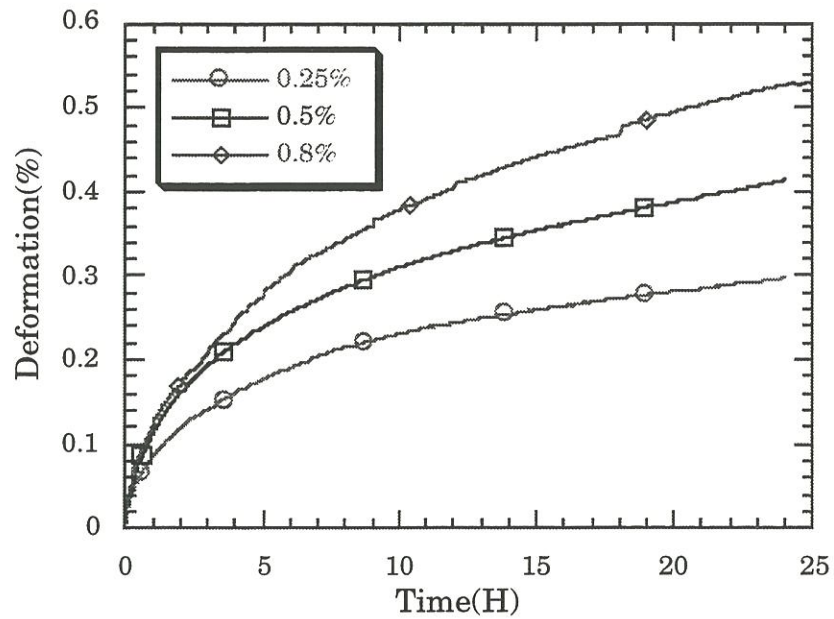


Figure 4 : *Creep curves under static loading (maximum stress 100MPa) for various damage strains ϵ_0*

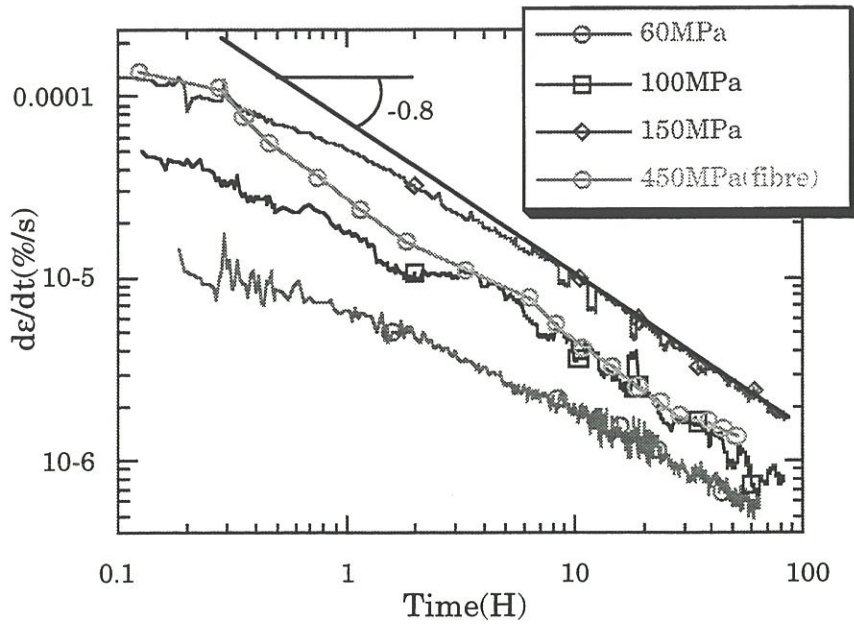


Figure 5 : Creep rate curves for a damage strain $\epsilon_0=0.8\%$ and for various applied constant stresses for the SiC/SiBC composite, and at 450MPa and 1200°C in argon for a Nicalon NL202 fiber [Bodet]

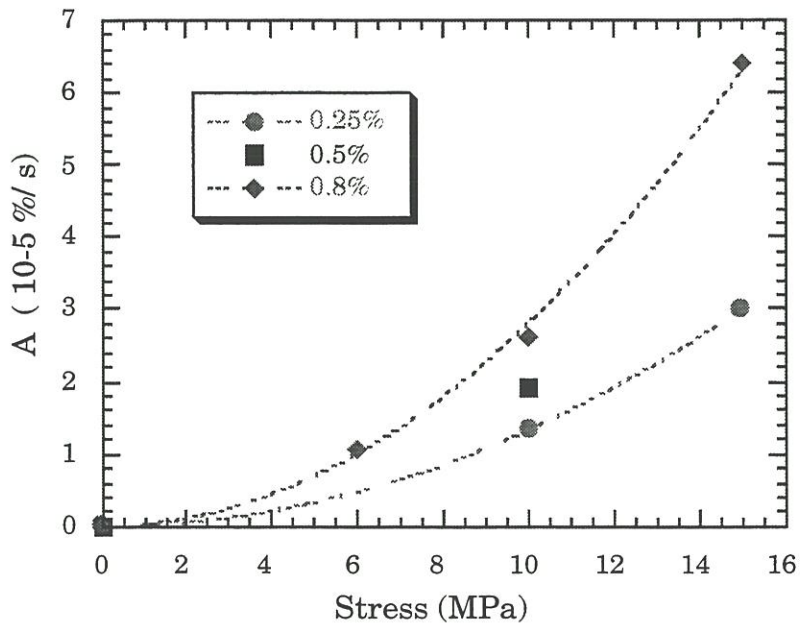


Figure 6 : Values of constant A as a function of applied stress for various values of the damage strain ϵ_0

a given time. An other solution is to assume the following empirical equation for the creep rate at a given temperature and after a certain time :

$$\dot{\epsilon}(t) = A(t/t_0)^{-0.8} \quad (1)$$

A is a constant and t_0 a scale factor (equal to 1 hour). This equation fits well the experimental results shown by figure 5 :

$$\ln \dot{\epsilon} = -0.8 \cdot \ln(t/t_0) + \ln A \quad (1')$$

This description has no physical meaning, but it provides a convenient tool to characterize the creep rates. The constant A has been estimated from the creep rate curves measured under the different testing conditions that are given in the table 2.

ϵ_0 (%)	σ (MPa)	A (10^{-5} %/s)	$\Delta E/E$ (%)	Pext (μm)
0.15	100	1.3	-13	-
0.2	100	1.5	-11	-
0.25	100	1.35	0	297
0.25	150	3	-12	300
0.5	100	1.9	0	209
0.8	60	1.05	0	-
0.8	100	2.6	0	105
0.8	150	6.4	0	99

Table 2 : Results of the constant load creep tests (A is the coefficient defined in equation (1), $\Delta E/E$ the relative modulus variation and Pext the crack spacing distance in the intertow matrix)

A increases with the applied stress and the degree of damage as measured by the strain ϵ_0 (figure 6). Figure 6 shows that for a given ϵ_0 , A is related to the stress by a power law with an exponent of 2:

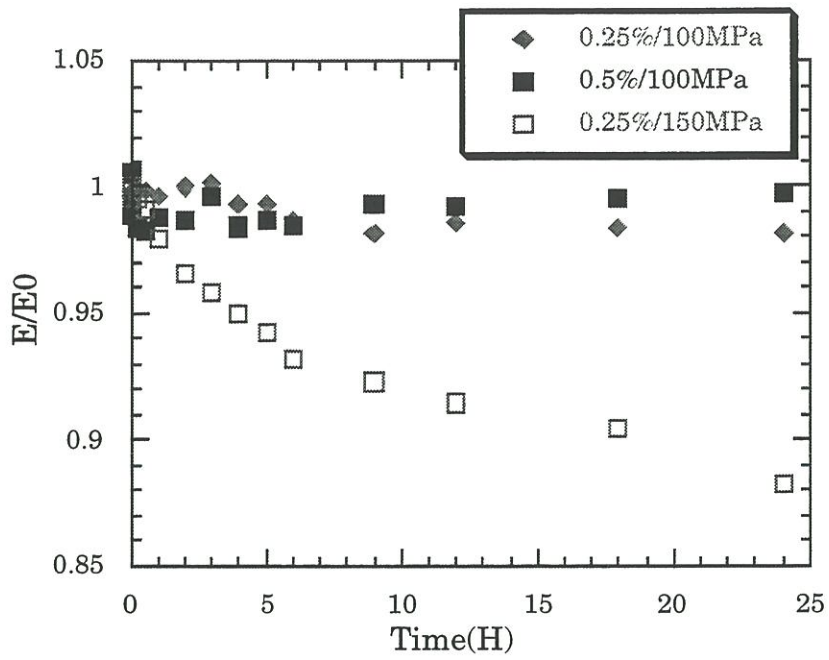


Figure 7 : *Evolution of modulus during the creep tests*

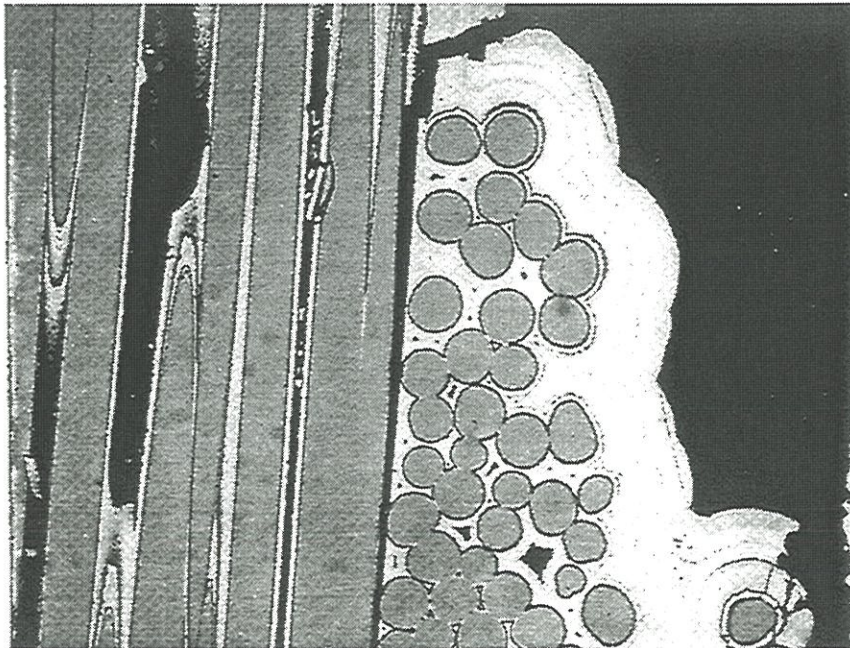


Figure 8 : *Optical micrographs of a SiC/SiBC composite initially damaged at a 0.2% deformation and crept for 100hours at 100MPa*

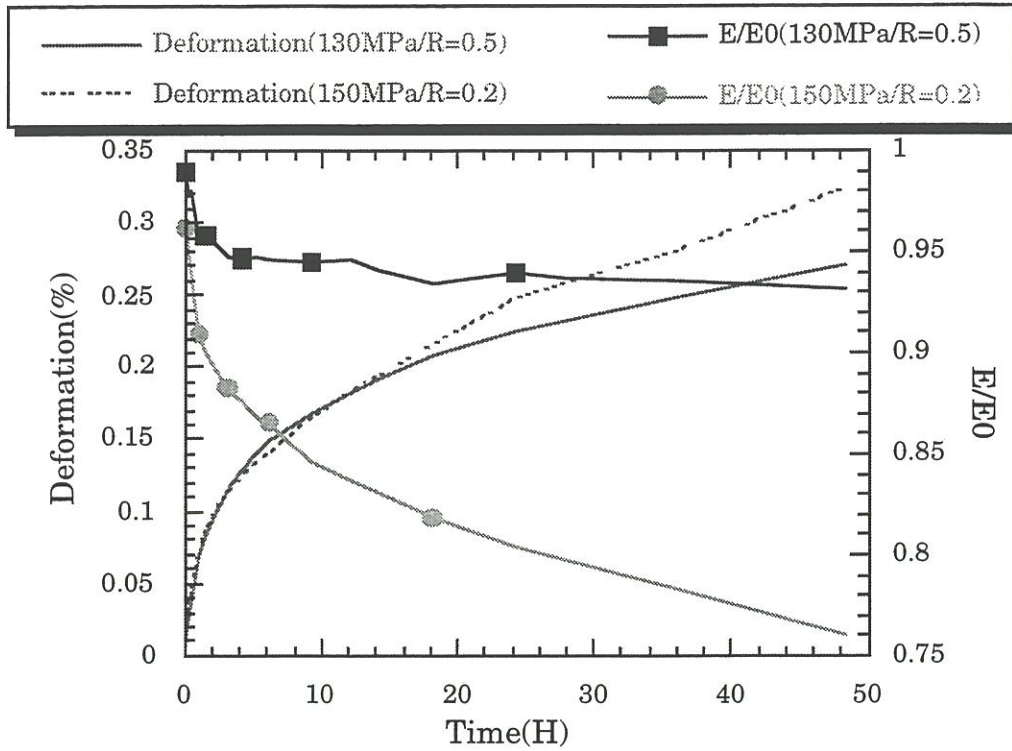


Figure 9 : Creep curves and modulus evolution under cyclic loading at 1Hz and for a 0.25% damage strain

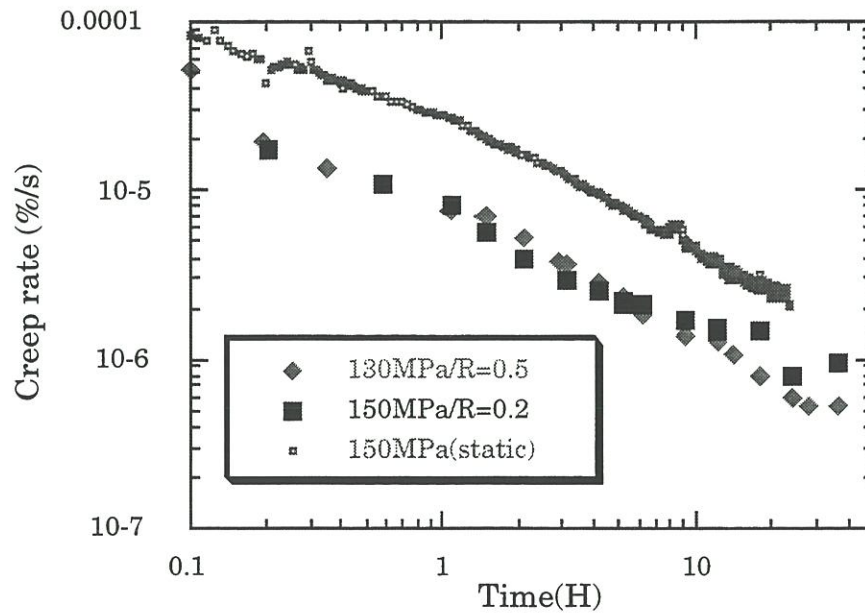


Figure 10 : Creep rate curves under cyclic and static loading for a 0.25% damage strain

$$A = B\sigma^2 \quad (2)$$

Where B is a constant derived from fitting equation (1') to the curve of figure 6.

In most of the cases, the modulus remains constant during the creep tests. However, in some cases a decrease of the modulus is observed, particularly for the low ϵ_0 values (figure 7). Thus, for a damage strain of 0.15% and an applied stress of 100 MPa, the modulus exhibits a 10 % loss after 50 hours and, for a damage strain of 0.25 % and an applied stress of 150 MPa, the loss is about 12% (see table 2).

The examination of polished surface of test specimens with an optical microscope revealed wide crack openings in the intertow matrix and the transversal tows (figure 8). After long times, a significant debond is noticed between the intertow matrix and the transversal tow on the one hand and the longitudinal tow on the other hand. The crack spacing in the intertow matrix was measured (table 2). The crack spacing distance depends only on the initial degree of damage : respectively 300 μm , 200 μm and 100 μm were measured for samples damaged under 0.25%, 0.5% and 0.8% deformations. The latter value is the crack spacing distance at ultimate failure (at room temperature and 1200°C as well). These values are similar to those obtained in the absence of creep : creep does not seem to have generated new cracks.

III.2 - Cyclic load creep of SiC/SiBC composites

The strain versus time curves reveal essentially a **primary creep** identical to that observed after the constant stress creep tests (figure 9). The same features for the creep rates were also observed : a -0.8 slope with a

logarithmic time scale (figure 10). The values measured for the constant A are shown in the table 3.

ε_0 (%)	σ (MPa)	R	A (10^{-5} %/s)	$\Delta E/E$ (%)	Pext (μm)
0.1	100	0.1	0.35	-6	315
0.25	130	0.5	0.84	-6	220
0.25	150	0.2	0.85	-20	210

Table 3 : Results of the cyclic load creep tests

An important decrease in the modulus (20 %) is noticed for the 150 MPa / R = 0.2 test (figure 9). The examination of the polished surface of test specimen reveals a certain amount of intratow matrix cracks (figure 11).

III.3 - Creep of SiC/SiC composites

σ (MPa)	ε_0 (%)	E_0 (GPa)	E_1 (GPa)	E_2 (GPa)	t (H)
150	0,14	214	116	74	30
150	0,22	198	78	47	12

Table 4: Results of the creep tests on the SiC/SiC composites

The two specimens exhibited different densities. Their initial elastic modulus E_0 was respectively 214 and 198GPa and the strain ε_0 at 150MPa (before creep) 0,14% and 0,22%.

The creep rate also constantly decreases : no secondary creep is obtained (figure 12). However, the time exponent is **smaller than -0.8**, suggesting a **different creep mechanism**.

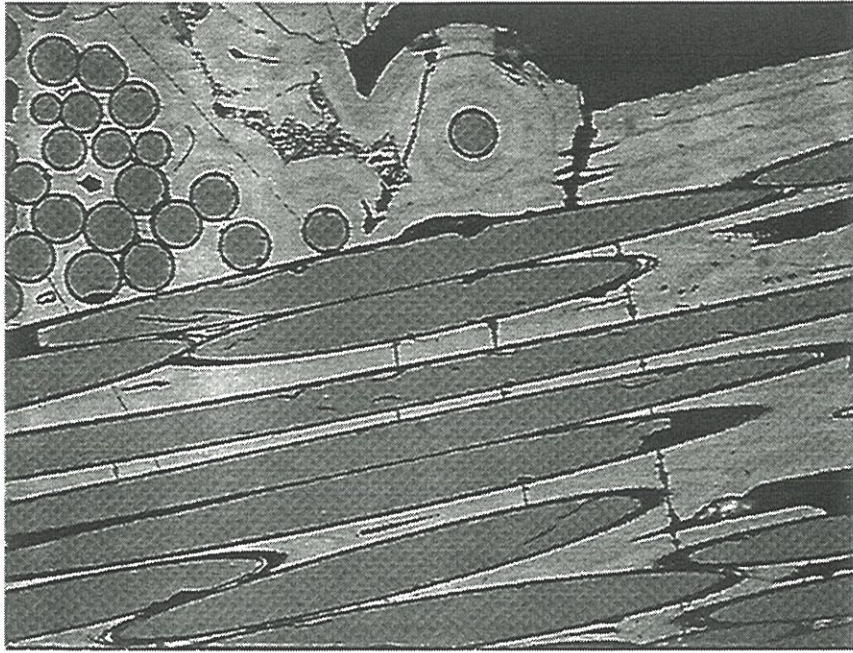


Figure 11: *Optical micrograph of a SiC/SiBC composite that was initially damaged at a 0.25% deformation and crept under cyclic loading at 150MPa*

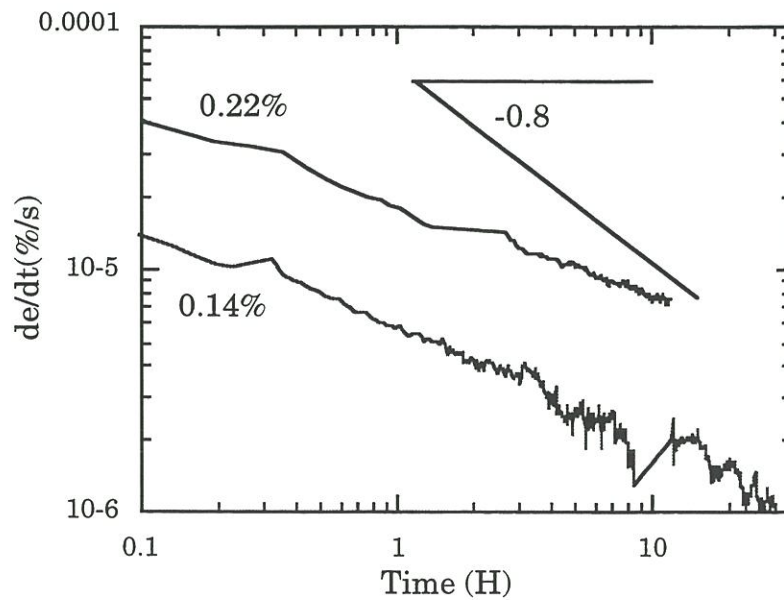


Figure 12: *Creep rate curves for the SiC/SiC composite under a constant stress of 150MPa (damaged at 0.14 and 0.22%)*

An important decrease in the modulus is obtained at the end of the test (table 4). An important intratow matrix microcracking was observed after the creep test.

IV - DISCUSSION

IV.1 - Creep mechanisms

It has been shown that when saturation of matrix cracking has been reached (this corresponds to a strain of 0.8 %), only the fibers parallel to loading direction carry the load [Guillaumat, 1994]. So, it may be expected that, in this case, the creep behavior of the composite is close to the one of the fibers except for the undulation of the tows and the fact that the fibers are confined in the matrix (and thus chemically more stable).

Indeed, when comparing the creep rate curves measured on the composites initially damaged under a 0.8 % deformation and on the Nicalon fibers under various atmospheres [Bodet 1993a], it can be noticed that both exhibit a similar dependence on time (slope = -0.8 in logarithmic coordinates, figure 5). The absence of secondary creep in the fiber is mainly explained by the **growth of the SiC grains** which increases its creep resistance [Bodet 1993b].

Since exactly the same behavior is observed for the samples with less severe initial damage, it is reasonable to think that, for the test conditions examined, the creep is still **controlled by the fibers**. Even after large irreversible deformations, very few cracks were observed in the intratow matrix of the specimen with initial low damage ($\epsilon_0=0.25$ %). On the other hand, the cracks

present in the intertow matrix (created before the creep tests) are wide opened (figure 8) reflecting the high irreversible deformations. So, the results indicate that both **the fibers and the intratow matrix crept** while there is a **debonding between the intertow matrix and the longitudinal tow**. The creep of the intratow matrix is not surprising. Unlike the well-crystallized SiC matrix in SiC/SiC composites, the SiBC matrix is composed of nanocrystallized SiC grains in an amorphous phase of boron mainly [Carrère 1996]. It is, therefore, likely that the SiBC is less creep resistant than SiC.

Besides, the bond between the intertow matrix and the longitudinal tow is weak because of the porous nature of the SiBC layers deposited in the outer part of the tow [Carrère 1996, Ropert 1996]. Moreover, the intertow matrix contains thick well-crystallized SiC layers framing the SiBC layers in order to be more creep resistant.

This explains that there is little intertow matrix creep but instead a debonding from the initial cracks in the weak zone between the intertow matrix and the longitudinal tows (figure 13).

During cyclic loading, **basically the same behavior** was observed suggesting the same mechanisms. It should be mentioned, however, that there is a significant decrease in the modulus along with the presence of intratow cracks and shorter intertow crack spacing distance. This suggests some amount of matrix cracking during the fatigue.

The SiC matrix in SiC/SiC composites is known to be much more creep resistant than the Nicalon fibers [Carter 1984, Courtright 1991]. Thus, during a creep test, the matrix cracks to accommodate the creep of the fibers. As a

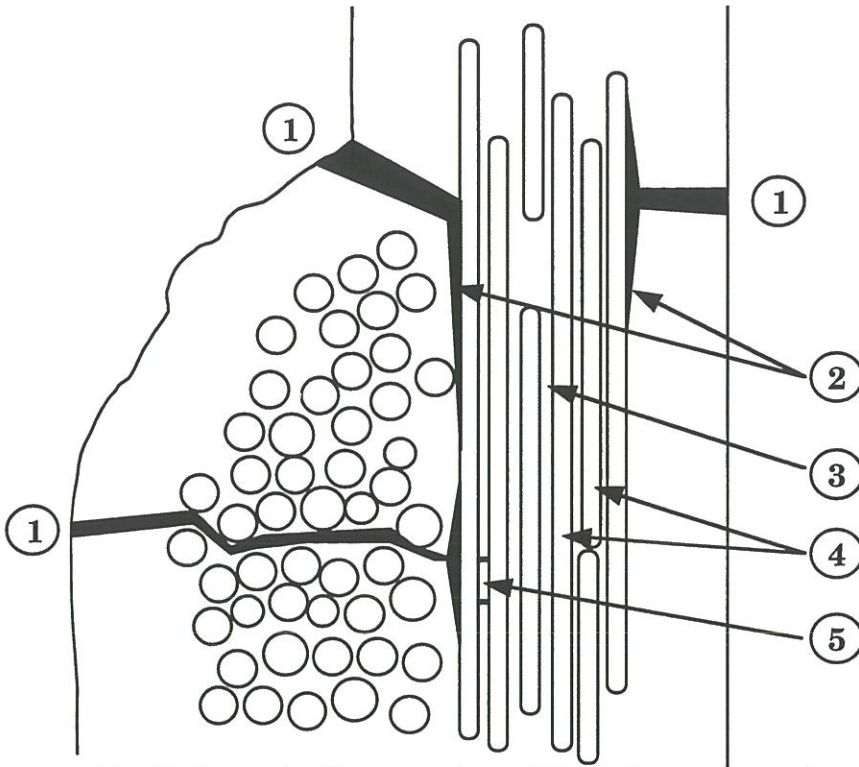


Figure 13: Schematic diagram describing the creep mechanisms in SiC/SiBC composites

- ① Intertow matrix cracks opening
- ② Intertow matrix/longitudinal tow debonding
- ③ Intratow matrix creep
- ④ Fiber creep
- ⑤ Intratow matrix cracking (mostly for high stresses or dynamic loading and for SiC/SiC composites)

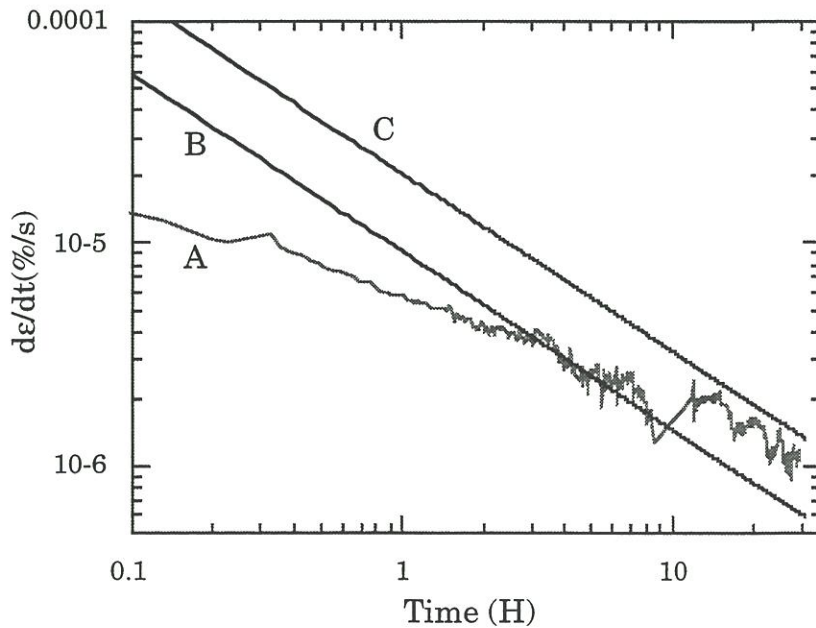


Figure 14: Comparison of the experimental creep rate for a SiC/SiC composite (A) with the theoretical creep curves calculated from the initial (B) and the final (C) modulus

consequence, the modulus decreases. This means that both the creep of fibers and matrix cracking control creep which can be seen on the creep curves (figures 5 and 12) where the **creep rate decrease** is smaller for the SiC/SiC than the fibers alone, suggesting an **increasing stress** on the fibers.

IV.2 - Fiber creep behavior in the composite

The fiber creep behavior in the composite can be estimated from the creep tests on the composite with a saturated matrix damage. Saturation is achieved at a deformation $\varepsilon_0=0.8\%$ [Guillaumat 1994]. The resulting composite modulus is about 32 GPa which corresponds to the contribution of the longitudinal fibres ($E=1/2 V_f E_f$) at 1200°C. The effect of weaving being quite small, the creep behavior of the fibers is about the same as the one of the composite, except for the level of stress : when the damaged composite bears a stress σ , the fibers bear a stress $2\sigma/V_f$.

As it has been seen in the experimental results, the fibers inside the composite exhibit an essentially primary creep behavior and the following empirical law describes the creep rate at a given temperature (1200°C) for time greater than 10 hours :

$$\dot{\varepsilon} = B \left(\frac{t}{t_0}\right)^{-0.8} \sigma_f^2 \quad \text{with } B= 10^{-10} \%s^{-1}MPa^{-2} \quad (3)$$

This behavior can be compared to the one of fibers tested individually. Bodet [Bodet 1993a] performed creep tests on the same fibers (Nicalon NL 202) under argon and CO atmosphere. He also found that, at 1200°C, the fiber creep is mainly of primary type. Few tests were performed at 1200°C and the results exhibit a certain scatter. Nevertheless, the creep curves at 450MPa (figure 5)

were similar under argon and argon/CO atmosphere and satisfy the relation (3) for $B=1.5 \cdot 10^{-10} \% s^{-1} MPa^{-2}$, which is slightly larger than the value deduced from the creep curves for the composite with saturated matrix cracking.

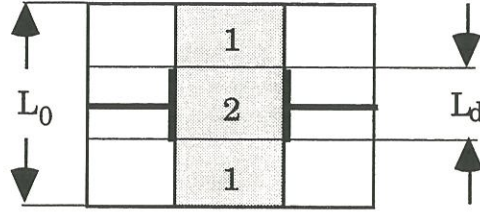
Bodet defined a steady state creep rate by an extrapolation method and found that the creep rate was linear with the stress ($n = 1$). Di Carlo [DiCarlo 1995] also mentioned a stress exponent of 1 for this fiber. The primary nature of creep was attributed to the **microstructural evolutions** (grain growth and decomposition of the fiber)[Bodet 1993b].

When the fiber is confined in a composite, no decomposition into gaseous species is possible which limits its degradation. For the more stable Hi-Nicalon fiber, Bodet and Di Carlo found a stress exponent around 2. Therefore, the differences between the behaviors of the Nicalon fibers alone and in the composite are mainly due to an **enhanced stability** when it is sheathed in a matrix.

IV.3 - Creep behavior in the presence of unsaturated matrix damage

When damaged at an inferior strain ϵ_0 , the composite creeps slower at a given stress (figure 4). However, the ratio of creep rates for different damage strains ($\dot{\epsilon}_{0.8}/\dot{\epsilon}_{0.25}$) remains constant with time suggesting that the fibers still control creep but at a **lower stress level**.

The damage evolution in a SiC/SiC composite is determined by the debond length. In first approximation, the composite can be represented by a single fiber embedded in a matrix :



L_d is the total debond length and L_0 is the total length. In the composite, $\alpha=L_d/L_0$ represents the ratio between the sum of the debond lengths for all the fibers and the sum of fibers lengths. The volumic fraction of longitudinal fibers being $V_f/2$, the stress in the fiber in the debond zone is $\sigma_2=2\sigma/V_f$ where σ is the stress applied to the composite. In the rest of the fiber, the stress is $\sigma_1=(E_f/E_0)\sigma$, where E_0 is the composite Young's modulus. In the studied material, σ_2 is more than 5 time greater than σ_1 ($\sigma_2/\sigma_1=2E_0/V_fE_f \approx 6$). The creep rate of the composite is given by :

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_1 \frac{L_0 - L_d}{L_0} + \dot{\epsilon}_2 \frac{L_d}{L_0} = \dot{\epsilon}_1(1 - \alpha) + \dot{\epsilon}_2\alpha$$

$$\dot{\epsilon}_p = \alpha B \left(\frac{2}{V_f}\right)^2 \left(\frac{t}{t_0}\right)^{-0.8} \left(\sigma_a^2 + \frac{\Delta\sigma^2}{2}\right)$$

where $\dot{\epsilon}_1$ and $\dot{\epsilon}_2$ are the creep rate in zone 1 and 2 respectively

Considering that σ_1 is much smaller than σ_2 , for a certain amount of damage it may be assumed that the creep rate of the fiber in region 1 can be neglected. The creep rate of the composite can be written as:

$$\dot{\epsilon} = \alpha B \left(\frac{t}{t_0}\right)^{-0.8} \left(\frac{2\sigma}{V_f}\right)^2 \quad (4)$$

α can be deduced from comparison with equation (1):

$$\alpha = \frac{A}{B} \left(\frac{V_f}{2\sigma}\right)^2 \quad (5)$$

The modulus of the composite is also related to α through the equation :

$$\frac{1}{E} = \frac{1-\alpha}{E_0} + \frac{2\alpha}{E_f V_f} \quad (6)$$

α was calculated from equation (5) (referred to α_1) and from equation (6) (referred to α_2) by comparison with experimental data. The results are given in table 5 :

ϵ_0 (%)	σ (MPa)	α_1	α_2
0.15	100	0,47	0,27
0.2	100	0,54	0,40
0.25	100	0,49	0,35
0.25	150	0,48	0,43
0.5	100	0,69	0,65
0.8	60	1,00	1,00
0.8	100	0,94	1,00
0.8	150	1,03	1,00

Table 5 : Comparison of α_1 and α_2 obtained for different test conditions

α_1 and α_2 are very close as the extent of damage becomes significant : $\epsilon_0 \geq 0.25\%$, which indicates that the creep of the fiber in region 1 is negligible. On the contrary, at small extent of damage ($\epsilon_0 \leq 0.25\%$), α_1 is larger than α_2 , indicating that creep in region 1 is no longer negligible versus creep in region 2. This is in agreement with the presence of reduced debonds at this stage of damage, as observed by Guillaumat [1994] and as reflected by the decreases in α_1 and α_2 (table 5).

IV.4 - Effect of cyclic loading on the creep rate

The empirical law proposed for the creep behavior of the composite (equation (4)) was derived from creep curves measured under **constant load**.

When a cyclic load is applied, an average creep rate on a cycle at t can be defined as:

$$\dot{\epsilon}_p(t) = \frac{1}{2T} \int_t^{t+2T} \dot{\epsilon} dt \quad (7) \quad \text{where } 2T \text{ is the period}$$

When the period $2T$ is **short compared to the test duration** t , the term $t^{-0.8}$ can be considered constant during one cycle. The equation (7) becomes :

$$\dot{\epsilon}_p = \frac{\alpha B}{2T} \left(\frac{2}{V_f}\right)^2 \left(\frac{t}{t_0}\right)^{-0.8} \int_0^{2T} \sigma^2 dt \quad (8)$$

The sinusoidal loading is defined by an average stress σ_a and an amplitude $\Delta\sigma$: $\sigma = \sigma_a + \Delta\sigma \sin(\pi t/T)$.

Inserting the expression of σ into (8) and then integrating, we finally get :

$$\dot{\epsilon}_p = \alpha B \left(\frac{2}{V_f}\right)^2 \left(\frac{t}{t_0}\right)^{-0.8} \left(\sigma_a^2 + \frac{\Delta\sigma^2}{2}\right) \quad (9)$$

We designate the constant term $\sigma_a^2 + \frac{\Delta\sigma^2}{2}$ by σ_p^2 , where σ_p represents the **constant equivalent creep stress** actually experienced by the fibers. Equating $\dot{\epsilon}_p$ given by equation (9) with the creep rate under constant load (equation (1)) gives:

$$A = \alpha B \left(\frac{2}{V_f}\right)^2 \sigma_p^2 \quad (10)$$

Table 6 compares the value of α calculated using equation (10) (referred as α_1) to α_2 deduced from the elastic modulus using equation (6) modulus (α_2) :

ϵ_0 (%)	σ (MPa)	R	α_1	α_2
0.1	60	0.1	0,33	0,20
0.25	130	0.5	0,30	0,61
0.25	150	0.2	0,31	0,31

Table 6 : Comparison of α_1 and α_2 for cyclic loading tests

Table 6 shows that comparison of α_1 and α_2 as ϵ_0 increases indicates trends that are in agreement with the results of static fatigue tests : α_1 is larger than α_2 when matrix damage is limited ($\epsilon_0=0.1\%$). Then α_1 tends to coincide with α_2 when the extent of damage is more significant. However, a certain discrepancy can be observed since one α_2 data is much larger than the corresponding α_1 . This discrepancy was attributed to the large modulus loss (around 20%) experienced by this test specimen. Such a modulus loss is not compatible with the equation (4) which assumed that damage remains constant.

IV.5 - Influence of a non-creeping matrix

It has been shown [Abbé 1990] that in SiC/SiC composites, only the fibers creep while the matrix was cracks to accommodate the deformations induced by the fibers. Indeed, the tension creep tests carried out in this study led to a significant intratow matrix microcracking associated with a significant loss of modulus (about 40%).

The matrix damage during the creep test increases the average stress in the fibers which explains why the creep rate decrease due to the recrystallization of the fibers is slower for the SiC/SiC composite than for the fiber tested individually.

The constant A (equation 1) can be evaluated from the values of the modulus at the beginning and at the end of the test using equations 5 and 6 . The corresponding theoretical creep curves given by equation (3) for a composite with constant matrix damage are shown in figure 14. After 3 hours of test, the experimental curve is located between the theoretical curves indicating that the creep of the SiC/SiC composite is controlled by both the fibers creep and the matrix damage.

V - CONCLUSION

The creep behavior of the SiC/SiBC composite has been investigated at 1200°C under argon.

Creep tests on specimens initially damaged at various deformations have shown that the **Nicalon fibers control the composite creep**. The microscopic observation of polished samples after creep tests has shown that the **intratow matrix also crept** while a **debonding occurred between the intertow matrix and the longitudinal tows** .

The initial matrix damage conditions the total debond length in the composite and, thus, the initial creep rate. This matrix damage remains mainly constant in SiC/SiBC composites while it increases in SiC/SiC

composites, which reduces the creep rate decrease caused by fiber recrystallization.

These results will be useful to describe the mechanical behavior of the SiC/SiBC composite under oxidizing atmospheres where creep combines with oxidation phenomena.

REFERENCES

[Abbé 1990]

Abbé F., "Fluage en flexion d'un composite 2D SiC-SiC", Thèse de Doctorat, Université de Caen, 1990

[Bodet 1993a]

Bodet R. "Comportement à la rupture à chaud et en fluage, évolution microstructurale de fibres issues de précurseurs organosiliciés", Thèse de Doctorat n°986, Université de Bordeaux I, 1993

[Bodet 1993b]

Bodet R., Lamon J., Tressler R., "Effects of chemical environments on the creep behavior of Si-C-O fibers", Proc. of HT-CMC1, Eds. Naslain R., Lamon J., Doumeingts, Publis. Woodhead, 75-83 (1993)

[Carter 1984]

Carter C., Davis R., Bentley J., "Kinetics and mechanisms of high temperature creep in silicon carbide II. Chemically vapor deposited", J. of Amer. Soc. , 67, 1984

[Courtright 1991]

Courtright E., "Engineering property limitations of structural ceramics and ceramic composites above 1600°C", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 12, 1725-1744, 1991

[DiCarlo 1995]

DiCarlo J., Yun H., "Creep and rupture behavior of advanced fibers ", *Proc. of ICCM-10, Vancouver, British Columbia*, 315-322, 1995

[Guillaumat 1994]

Guillaumat L., *Microfissuration des CMC : relation avec la microstructure et le comportement mécanique*", Thèse de Doctorat n°1056, Université de Bordeaux I, 1994

PROJET DE PUBLICATION P3:

**THERMOMECHANICAL
BEHAVIOR OF A SiC/SiBC
COMPOSITE UNDER AIR**

THERMOMECHANICAL BEHAVIOR OF A SiC/SiBC COMPOSITE UNDER AIR

I - INTRODUCTION

II - THE SiC/SiBC COMPOSITES

II.1 Composition and structure

II.2 Main testing parameters

III - EXPERIMENTAL PROCEDURE

III.1 - Testing apparatus

III.2 - Testing program

IV - RESULTS

IV.1 - Fatigue tests at 700°C

IV.1.1 - Irreversible deformation variation

IV.1.2 - Modulus variation

IV.1.3 - Acoustic emission

IV.1.4 - Tensile residual behavior at room temperature

IV.1.5 - Time to failure

IV.1.6 - Microscopy observations

IV.2 - Fatigue tests at 1200°C

IV.2.1 - Irreversible deformation variation

IV.2.2 - Modulus variation

IV.2.3 - Acoustic emission

IV.2.4 - Tensile residual behavior at room temperature

IV.2.5 - Time to failure

IV.2.6 - Microscopy observations

IV.2.7 - Chemical analysis

IV.2.8 - Thermogravimetric analysis

V - DISCUSSION

V.1 - Influence of the environment on the creep behavior

V.2 - Damage mechanisms

V.3 - Failure mechanisms

VI - CONCLUSION

REFERENCES

Nomenclature

T	: Testing temperature of the oxidation test
t	: Time
ϵ_0 (σ_0)	: Damaging deformation (stress) to create the initial damage
σ	: Applied stress during the fatigue tests (maximum stress in cyclic fatigue)
N	: Loading frequency in cyclic fatigue
E0	: Initial modulus of the as-received material
E1	: Modulus after matrix damage (before oxidation) created under mechanical load
E2	: Modulus at the end of the test
E	: Modulus at time t
E _f	: Fiber modulus
V _f	: Volume fraction of fibers
ΔE_{pyc}	: Modulus evolution due to the oxidation of the pyrocarbon interphase
ΔE_{glass}	: Modulus evolution due to the production of glass inside the cracks
ΔE_{rup}	: Modulus evolution due to the rupture mechanisms
y _c	: oxidized carbon length
P	: Average crack spacing
σ_r	: Residual strength for interrupted tests
ϵ_r	: Residual strain to failure for interrupted tests
t _f	: Time-to-failure

THERMOMECHANICAL BEHAVIOR OF A SiC/SiBC COMPOSITE IN AIR

I - INTRODUCTION

Born from the need for light materials able to work under severe conditions (temperature, environment, etc.), the thermostructural composites have become essential in the aerospace industry.

Among these materials, the **SiC/SiC composites** present several advantages such as high mechanical properties at room temperature (rigidity, toughness and strength), a low density (around 2.5) and they are made up of oxidation resistant fibers and matrix.

However, the matrix and fibers are bonded by a pyrocarbon interphase which is **highly sensitive to oxidation** [Filipuzzi 1991, Pluvinage 1993, Cutard 1993]. By adding boron to the matrix, a boron-silicium glass is allowed to form at low temperature [Goujard 1994]. This glass seals all the entrance ways of oxygen to the interphase, especially through the matrix cracks when the composite is subjected to loading : this is the **self-healing effect** [Fox 1995].

The development of such a material requires the determination of its mechanical behavior at high temperature under an oxidizing atmosphere. The influence of temperature on damage (thermal residual stresses) and the creep behavior have been investigated in a previous work.

The primary objective of the present paper is to determine the effects of oxidation on the fatigue behavior of a SiC/SiBC composite consisting of a SiBC matrix deposited by Chemical Vapor Infiltration (CVI) on woven bundles of Nicalon fibers. For this purpose, static and cyclic fatigue tests were performed at 700°C and 1200°C in air.

Two SiBC matrices were examined : referred to as SiBC(E) and SiBC(F). The composition and structure of the SiBC(E) matrix were analysed by SEM, EPMA and TEM. For comparison purposes, a few fatigue tests were also conducted on standard SiC/SiC composite.

II - THE SiC/SiBC COMPOSITES

II.1 Composition and structure

The material is based on woven fabrics of Nicalon fiber bundles which have been infiltrated by Chemical Vapor Deposition with a pyrocarbon layer as interphase and, then, with alternate SiC and SiBC layers (figure 1a and 1b). Machining of samples is performed prior to the final infiltration step, which is aimed at closing the open access to the C interphases.

The SiBC sublayers have been analysed in a previous study [Carrère 1996]. Their composition depends on whether they are located in the intratow matrix or the intertow matrix (figure 1b). The average composition of SiBC sublayers is as follows :

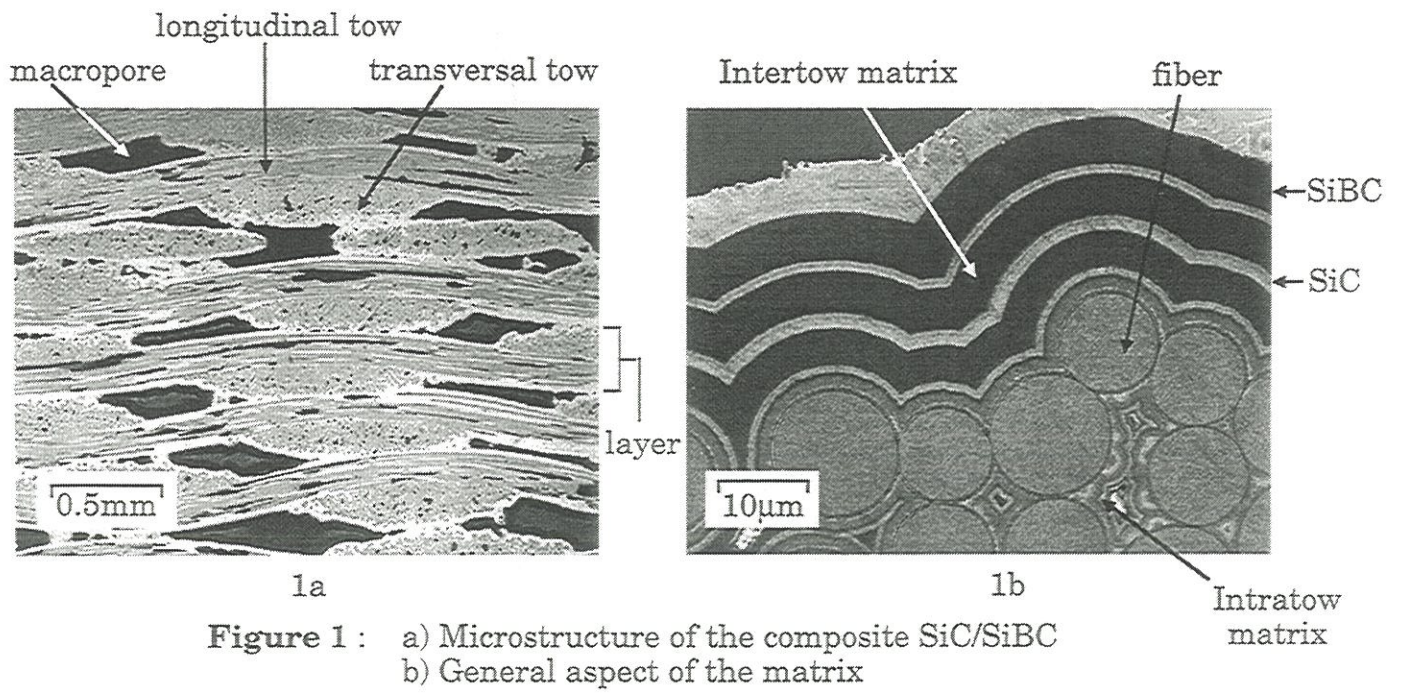


Figure 1 : a) Microstructure of the composite SiC/SiBC
 b) General aspect of the matrix

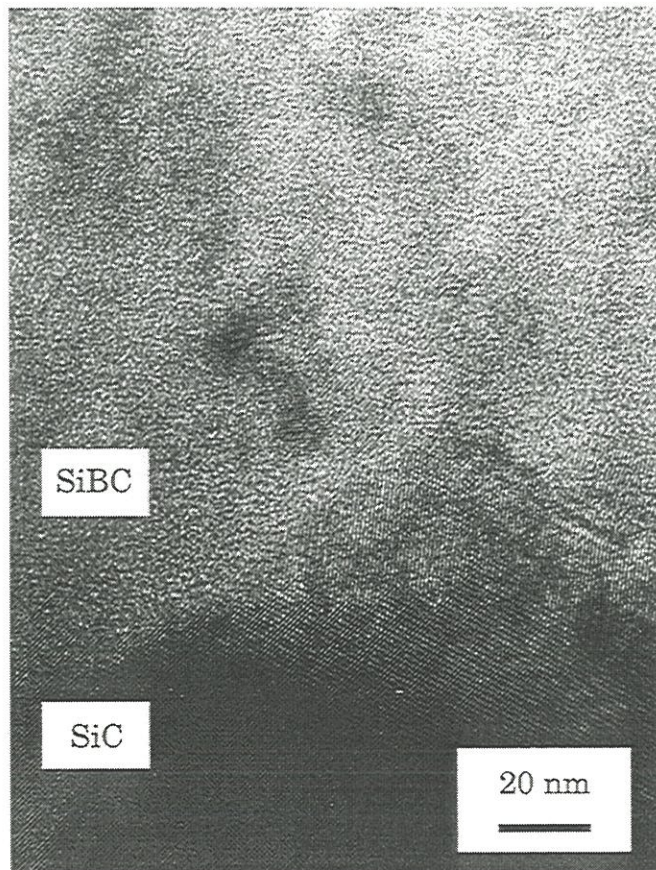


Figure 2 : High resolution TEM image of the interfacial region located between a SiC and a SiC/SiBC layer

Matrix	Si(at%)	B(at%)	C(at%)
intratow	30	30	40
intertow	9	57	34

The TEM analyses have shown that the SiBC was composed of nanocrystallized SiC grains in an amorphous boron carbide phase, some boron possibly being in the SiC lattice (figure 2).

This material was referred to as the **SiC/SiBC(E) composite** since another one with a slightly different matrix and referred to as the **SiC/SiBC(F) composite** was also investigated. The only difference lies in the nature of the inner layers, composed of boron carbide instead of SiBC in the case of the SiC/SiBC(F) composite.

II.2 Main testing parameters

Many parameters may influence the behavior of the composite at high temperature in air. However, studying the effect of all the parameters would require too many tests regarding the available samples and would be time consuming.

Therefore, a previous study of oxidation under load [Carrère 96] allowed the identification of the following preponderant parameters :

- the initial extent of damage characterized by the applied deformation ϵ_0 and the associated stress σ
- the temperature **T**
- the maximum applied stress σ

- the loading frequency N in the cyclic fatigue tests

Parameters like the damaging temperature and the stress amplitude in cyclic fatigue appeared to be secondary.

Finally, the material heterogeneity (as a result of non-uniform densification) seemed to exert an important influence on the behavior. It cannot be selected as a test condition but it has to be taken into account. Depending on their density and their initial modulus, the samples were classified into three sets (figure 3): the coefficient from 1 to 3 reflects the degree of densification (3 for the densest).

III - EXPERIMENTAL PROCEDURE

III.1 - Testing apparatus

High temperature tensile tests were performed on a hydraulic traction machine equipped with a resistance heated furnace designed for 200mm long test specimens. This is a cold grip loading system. Only the central part of the test specimens is heated. The specimen heads are hold by water cooled grips. The temperature is uniform in the gauge length : the temperature gradient does not exceed 40°C at 700°C and 25°C at 1200°C.

The deformation is measured along a 25mm gauge length by using a water cooled extensometer. The alumina contact rods are pre-heated before the test.

III.2 - Testing program

Because of the inherent scatter in material properties and of the number of available test specimens, it was not possible to examine accurately the influence of all the parameters involved. Therefore, primary emphasis was placed on the identification and the description of the phenomena involved in fatigue at high temperature rather than their quantitative analysis.

All the samples were initially damaged under tension by applying a 0.25% deformation at the test temperature and at a constant stress rate of 100MPa/min. Most tests were carried out under the following experimental conditions selected as a reference :

Temperature	Maximum applied stress	Frequency	Condition
700°C	150MPa	1Hz	C1
1200°C	150MPa	20Hz	C2
1200°C	150MPa	1Hz	C3

Additional tests were conducted under different conditions (100MPa, static load) in order to assess the trends in fatigue behavior.

The same reference conditions were applied to the composite SiC/SiBC(F). Moreover, the frequency effect was investigated at 700°C and 1200°C with frequencies ranging from 0 (static fatigue) to 20Hz.

Finally, a few static fatigue tests at 700°C under a constant stress were performed on a standard **SiC/SiC material**.

IV - RESULTS

The oxidation tests results at 700°C and 1200°C are presented separately. In each part, the variation of irreversible deformation and modulus, the acoustic emission, the residual behavior after interrupted tests, the time to failure and the microscopic observations are presented successively.

IV.1 - Fatigue tests at 700°C

The testing conditions and the results are summarized in tables 1 to 3.

IV.1.1 - Irreversible deformation variation

The deformation variation at 700 °C is always very small : no creep is expected and the thermal drift effects are predominant.

IV.1.2 - Modulus variation

- composite SiC/SiBC(E)

Under the reference testing condition C1 (150MPa, 1Hz), the modulus curves **varies greatly** from one test to another (figure 4). In all the cases, the modulus decreases until ultimate failure except for one specimen which exhibit a significant modulus increase. The modulus loss at rupture is always smaller than 10%.

The modulus variation is sensitive to the loading frequency : at high frequency (20Hz) the modulus increase is **more intense and starts sooner**

Sample	E401	E403	E404	E504	E509	E511	E506	E508	E409	E510	E512	E503
density	2,12	2,11	2,15	2,07	2,04	2,04	2,02	2,03	2,10	2,01	2,01	2,07
Set	3	3	3	1	1	1	1	1	2	1	1	2
ϵ_0 (%)	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
σ (MPa)	150	150	150	150	150	150	150	150	100	100	100	100
N (Hz)	0	20	1	1	1	1	1	1	20	1	1	1
E0(GPa)	191	181	197	167	177	170	166	168	183	164	167	179
E 700°C(GPa)	163	170	179	166	167	166	160	159	176	158	161	177
σ_0 (MPa)	170	175	189	165	168	165	164	158	176	163	167	171
t test (H)	48H						6H	2H			6H	24H
t f(H)		2H	25H	9H	20H	7H			10H30	58H		
σ_r (MPa)							206	241			233	239
ϵ_r (%)							0,45	0,67			0,65	0,55
E1(GPa)	62	65.6	70.7	59.3	64.5	62.6	57.8	57.3	67.8	65.1	61.9	64.7
E2(GPa)	62.1	65.8	68.7	54.2	60.6	57.6	57	54.2	67	61.9	61.6	53.8

Table 1 : Conditions and results of the fatigue tests at 700°C for the composite SiC/SiBC(E)

Set : sample set (3 : the densest)

ϵ_0 : damaging deformation

σ : maximum fatigue stress

E0 : initial modulus at room temperature

E 700°C : initial modulus at 700°C

σ_0 : damaging stress (corresponding to ϵ_0)

t test : test duration when the failure is not reached

t f : time to failure when the failure is reached

σ_r : residual strength for interrupted tests

ϵ_r : residual strain to failure for interrupted tests

E1 : modulus at 700°C at the beginning of the test

E2 : modulus at 700°C at the end of the test

Sample	F106	F107	F108	F109	F110	F206	F112	F114	F208	F111	F113	F207
density	2,18	2,14	2,17	2,12	2,13	2,15	2,13	2,14	2,16	2,13	2,15	2,15
ϵ_0 (%)	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
σ (MPa)	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
N (Hz)	20	20	1	1	1	1	0.1	0.1	0.1	stat	stat	stat
E0(GPa)	180	152	160	151	151	157	144	151	149	146	158	161
σ_0 (MPa)	167	170	168	170	176	175	169	175	165	174	179	168
t f(H)	2'35	1'43	25H	5'15	8'30	18'47	10	16'45	48	3'15	16'45	14'17
E1(GPa)	65.2	65.4	66.6	63.5	66.4	65.5	62	65.8	61.6	66.1	66.4	61.6
E2(GPa)	60.4	57.3	62.2	53.4	58.4	57	50	64.2	58.3	56.6	63.6	51.7

Table 2 : Conditions and results of the fatigue tests at 700°C for the composite SiC/SiBC(F)

- ϵ_0 : damaging deformation
- σ : maximum fatigue stress
- E0 : initial modulus at 700°C
- σ_0 : damaging stress (corresponding to ϵ_0)
- t f : time to failure
- E1 : modulus at 700°C at the beginning of the test
- E2 : modulus at 700°C at the end of the test

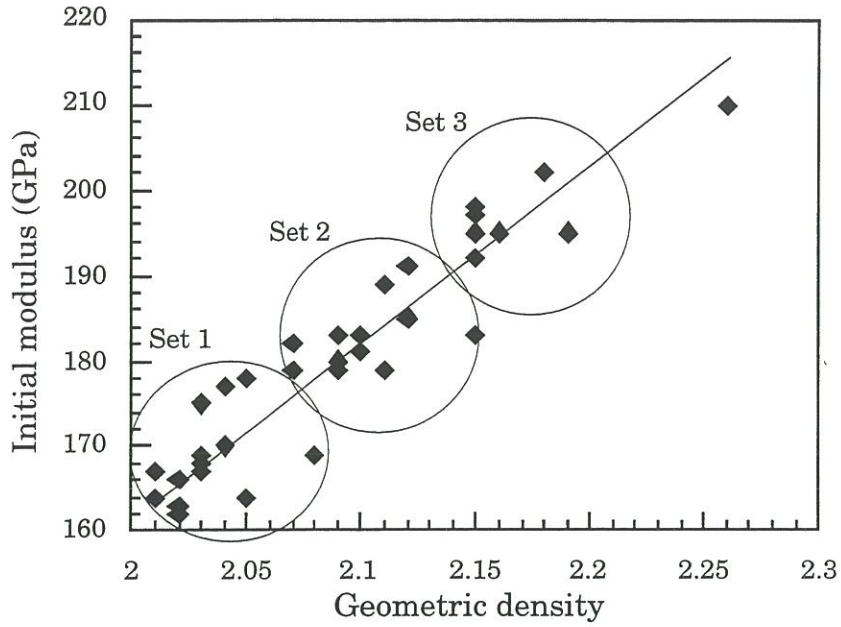


Figure 3 : Influence of the density on the initial elasting modulus

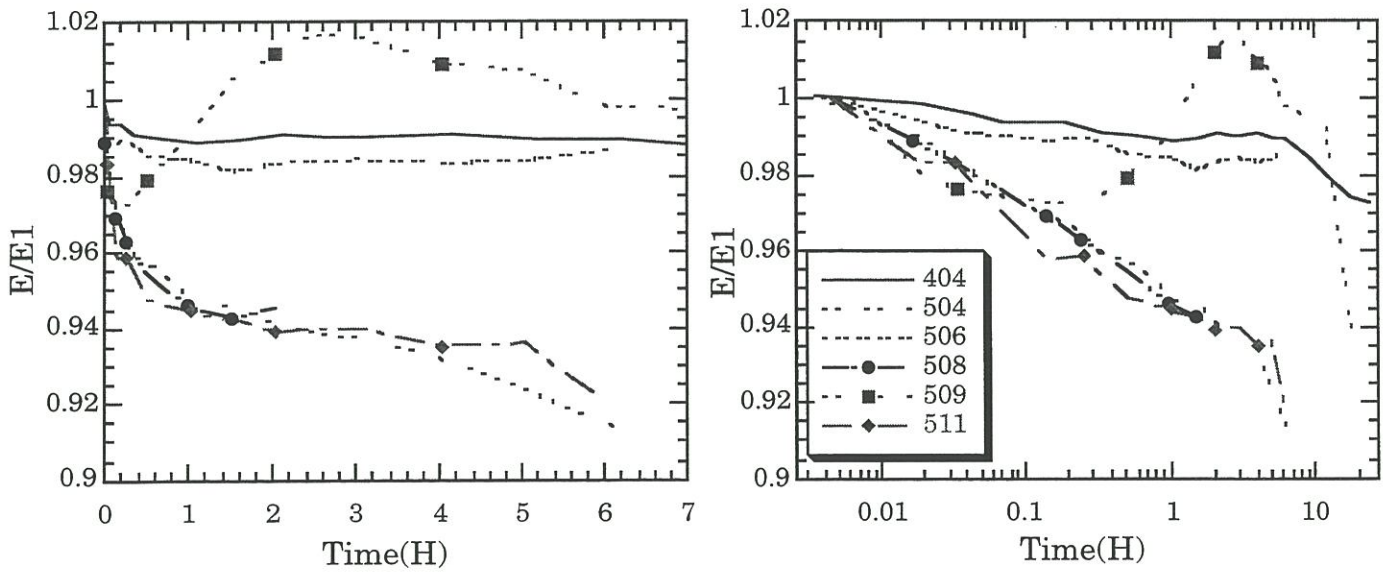


Figure 4 : Evolution of the elastic modulus during cyclic fatigue tests at 700°C, 150MPa and 1Hz (linear and logarithmic timescales)

(figure 5). Thus, under a stress of 150MPa, the modulus increase are noticed after 5 minutes at 20Hz, after around 30 minutes at 1Hz and after 4 hours in static fatigue. The initial modulus decrease, however, seems undependant of the frequency.

- composite SiC/SiBC(F)

The composite SiC/SiBC(F) exhibits also a large scatter in the modulus variation. However, no modulus increase was observed. The modulus loss at ultimate failure is often larger than 10%.

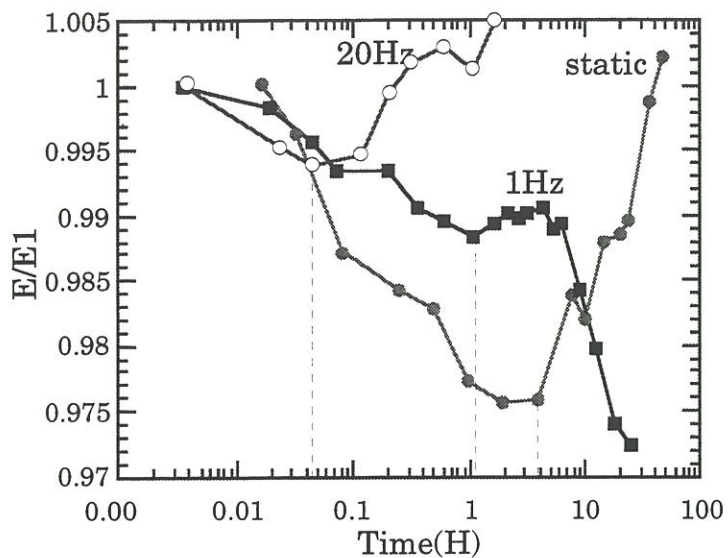
Comparison with average behavior changes for every test conditions shows that the modulus variations are similar at 0.1Hz, 1Hz and in static fatigue (figure 6). A particular trend is observed at 20Hz : the modulus decrease is moderate first and then it accelerates dramatically after about 30 minutes.

- SiC/SiC composite

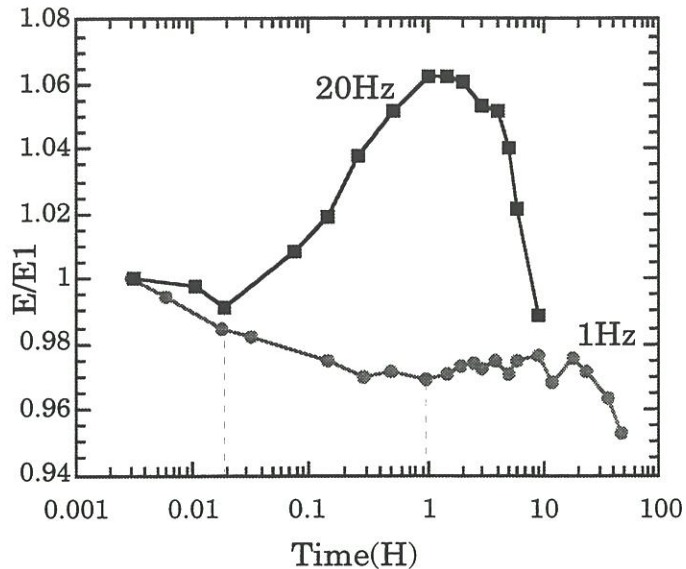
ϵ_0 (%)	σ (MPa)	Time to failure (H)
0.04	80	12
0.1	80	1H30
0.25	60	>24
0.25	100	2

Table 3 : Conditions and results of the static fatigue tests realized on SiC/SiC composites at 700°C (ϵ_0 is damage strain and σ the constant stress applied during the fatigue test)

The samples initially damaged under a 0.25% deformation exhibit the same modulus variation(figure 7). The modulus of the test specimen subjected



5a



5b

Figure 5 :Influence of the loading frequency on the evolution of the modulus at 700°C and under a tensile stress of a: 150MPa (set 3) and b: 100MPa (set2) (Composite SiC/SiBC(E))

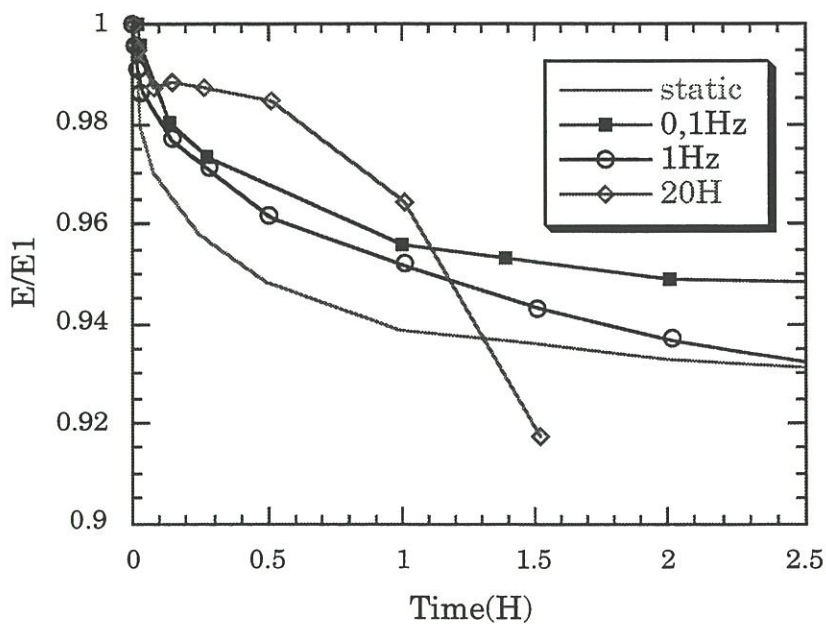


Figure 6 : Average evolution of the modulus at 700°C and under a stress of 150MPa for the composite SiC/SiBC(F) in static and cyclic fatigue

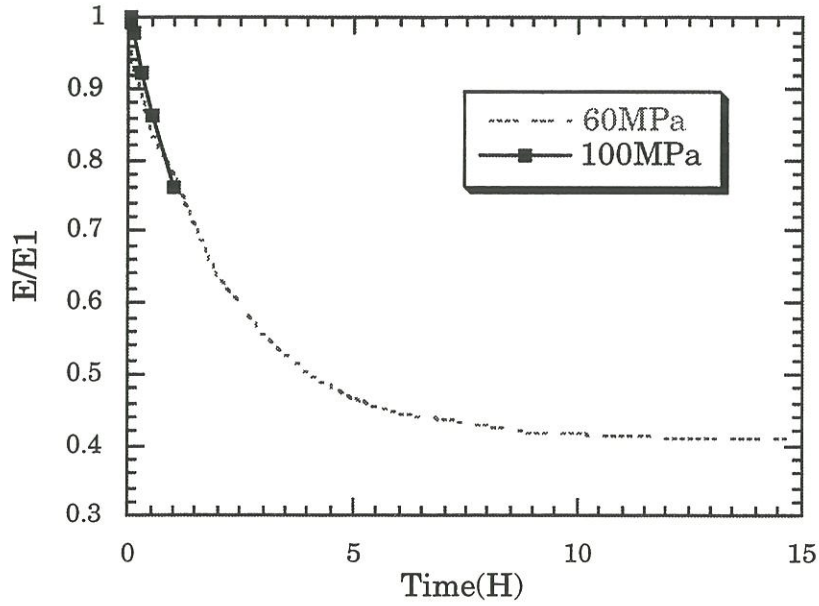


Figure 7 : Evolution of the modulus at 700°C in static fatigue for a SiC/SiC composite initially damaged under a tensile deformation of 0.25%

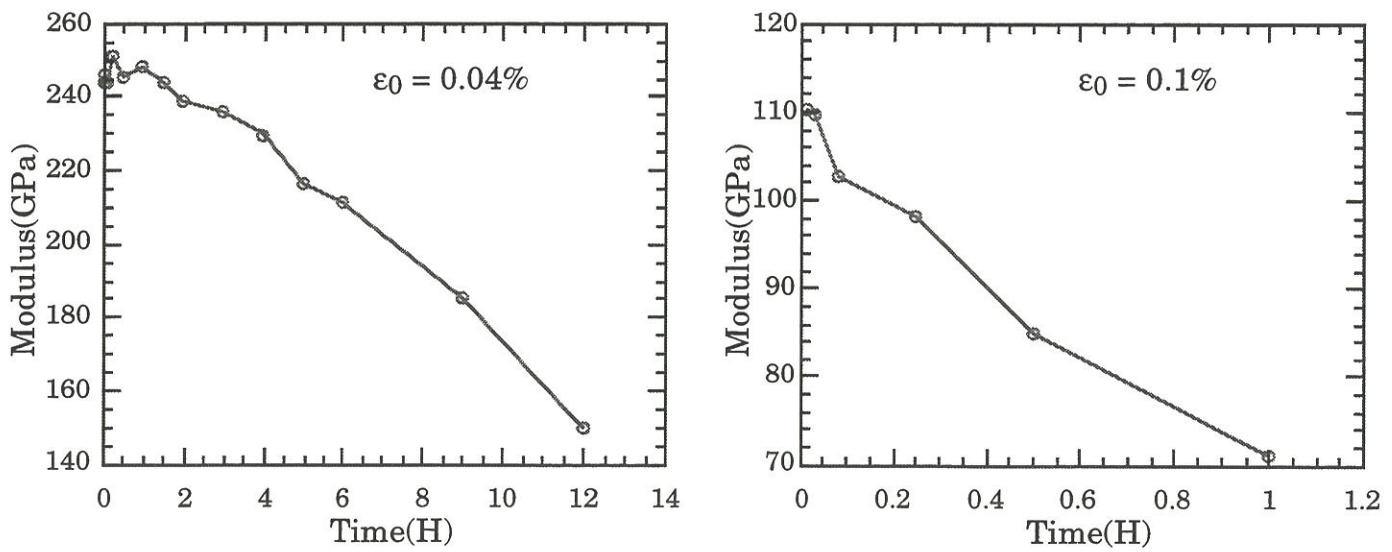


Figure 8 : Evolution of the modulus at 700°C and under a tensile stress of 80MPa in static fatigue for SiC/SiC composites initially damaged under tensile deformations of 0.04% and 0.1%

to a 60MPa stress tends to a constant value of 35GPa.

On the contrary, for the specimens tested under a stress of 80MPa, the modulus drops at a steady rate until ultimate failure (figure 8), but the modulus decrease is much faster for the test specimen that experienced the more severe initial damage ($\epsilon_0=0.1\%$).

IV.1.3 - Acoustic emission

The acoustic emission was generally low at the beginning of the test until a threshold above which it became intense until ultimate failure (figure 9). The time required to reach the threshold are compared to the time to failure in the table 4.

The same feature is also observed for the composite SiC/SiBC(F). Acoustic emission increases less sharply than previously after the threshold (figure 10). The threshold time increases with decreasing frequency.

Sample	σ (MPa)	N (Hz)	t_{EA} (H)	t_r (H)
E403	150	20	1.50	2
E404	150	1	13	25
E504	150	1	4	9
E509	150	1	9	20
E511	150	1	7	7
E409	100	20	5	10
E510	100	1	40	58

Table 4 : Acoustic emission threshold time (t_{EA}) and time to failure in cyclic fatigue at 700°C

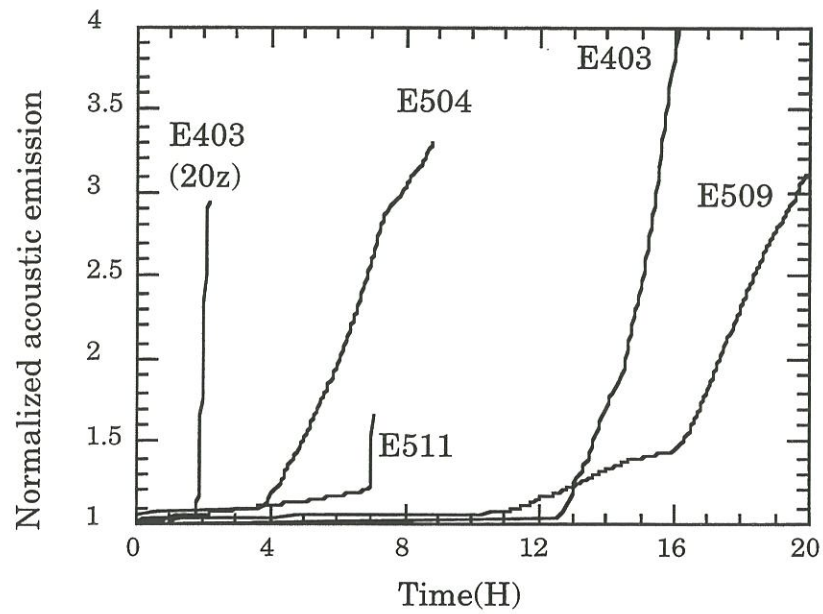


Figure 9 : Acoustic emission at 700°C and under a tensile stress of 150MPa in cyclic fatigue for the composite SiC/SiBC(E)

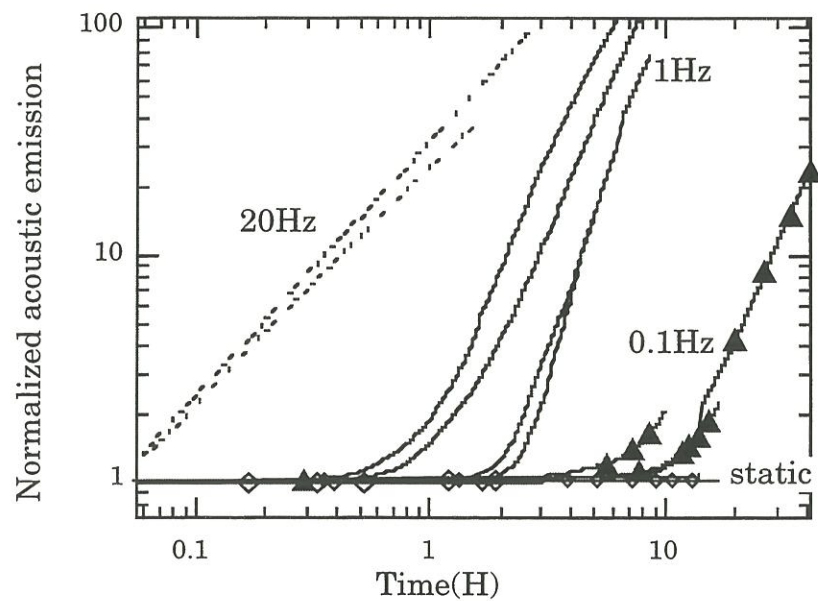


Figure 10 : Acoustic emission at 700°C and under a tensile stress of 150MPa in cyclic fatigue for the composite SiC/SiBC(F) (logarithmic timescale)

IV.1.4 - Tensile residual behavior at room temperature

Certain tests were interrupted before ultimate failure. The tests specimens were, then, cooled down to the room temperature. The tensile stress-strain behavior was measured at room temperature.

The stress vs strain curves **are quite similar to reference ones** (no collapse is observed) except for the premature failure (figure 11). After cyclic fatigue under a maximum stress of 150MPa the remnant strength drops to 241MPa after 2H and 206MPa after 6H, the initial resistance of the composite being around 250MPa (figure 12). After tests under 100MPa, the remnant strength does not seem significantly affected after 24H of testing.

On the contrary, the residual behavior of the SiC/SiC sample after static fatigue under 60MPa for 24H shows **an important collapse** (figure 11). The remnant strength and strain to failure are respectively 97MPa and 0.37% (the initial values were 350MPa and 1%).

IV.1.5 - Time to failure

- composite SiC/SiBC(E)

For the reference condition C1, the times to failure ranged from 7 to 25 hours (table 1). It also appears that the test specimens the shortest life (7H and 9H) experienced the most significant steady modulus decreases.

In cyclic fatigue at 20Hz, the time to failure was 2H while, in static fatigue, the rupture was not reached after 48H. This trend in the influence of

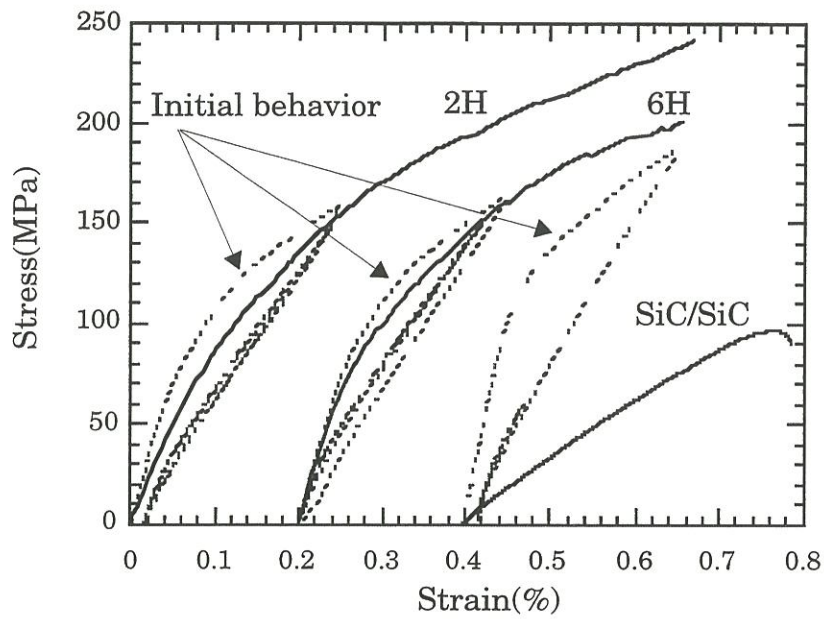


Figure 11 : Tensile residual stress-strain behavior for the composite SiC/SiBC(E) after cyclic fatigue at 700°C and under 150MPa for 2 and 6H and for a SiC/SiC composite after static fatigue for 24 hours under 60MPa (the initial behaviors before oxidation are indicated by the dashed lines)

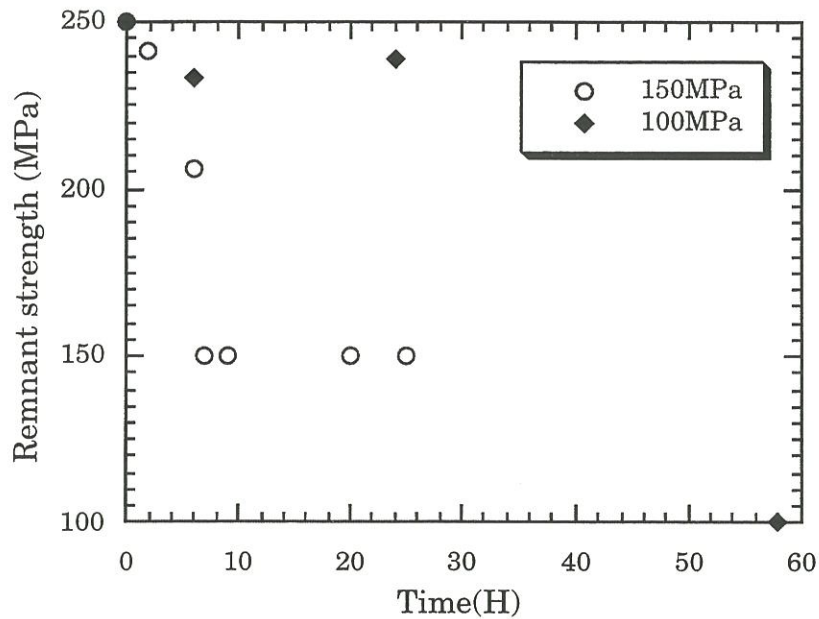


Figure 12 : Remnant strength after cyclic fatigue at 700°C / 1Hz (the data points at 100 and 150MPa represent failures that occurred during the fatigue test)

frequency is confirmed by the results obtained under a maximum stress of 100MPa : the time to failure was respectively 10H and 58H at 20Hz and 1Hz (figure13).

- composite SiC/SiBC(F)

The times to failure are quite comparable to the one obtained for the composite SiC/SiBC(E) (table 2 and figure 14) : they range between 5 and 9H for the reference condition. The influence of frequency is confirmed when the average values of time to failure are compared: 2H at 20Hz, 7H at 1Hz and 13H at 0.1Hz. In static loading, the average time to failure was 11H30, but one value (3H15) was very inferior to the other ones (around 15H).

- SiC/SiC composite

The time to failure appears dependent on both the applied stress and the degree of initial damage. When damage was created under a tensile deformation $\epsilon_0=0.25\%$, the sample broke after 2H under 100MPa while failure was not reached after 24H under 60MPa.

Under a stress of 80MPa, the time to failure ranges from 1H30 ($\epsilon_0=0.04\%$) to 12H ($\epsilon_0=0.1\%$).

All the failures were observed during the decreasing phase of the modulus variation.

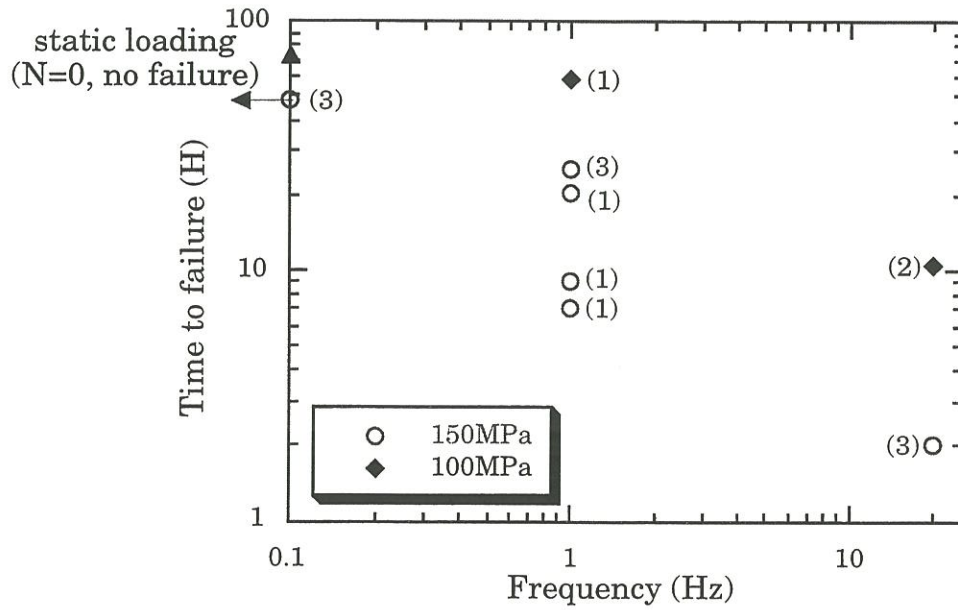


Figure 13 : Times to failure at various loading frequencies at 700°C for the composite SiC/SiBC(E) (the samples set given in table 1 and corresponding to the density is indicated in brackets)

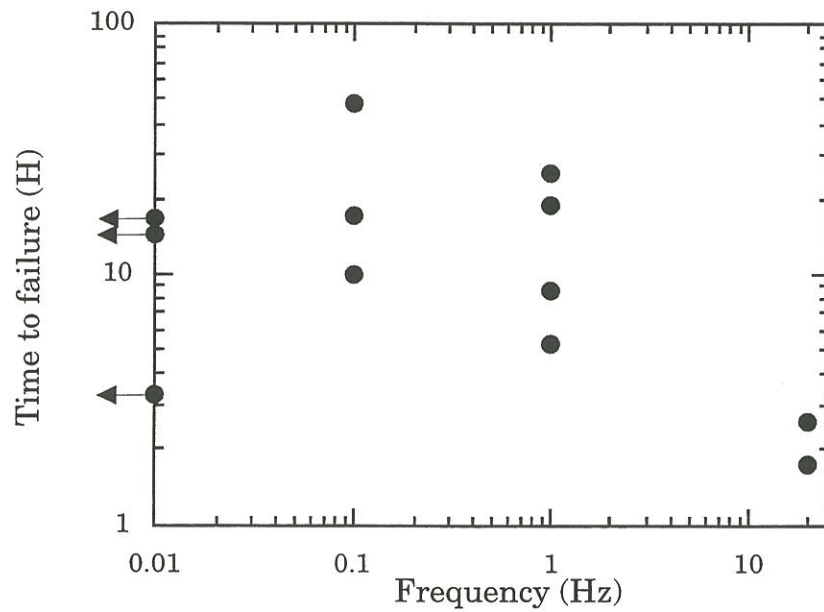


Figure 14 : Times to failure at various loading frequencies at 700°C and under 150MPa for the composite SiC/SiBC(F)

IV.1.6 - Microscopy observations

The observation of polished surfaces of polished test specimens after the tests revealed a certain **consumption of the SiBC layers**, the SiC layers remaining intact. It is mainly the external layer of SiBC that was affected by oxidation (figure 15). The oxidation of the interphase is limited to the external fibers (figure 16).

The fracture surfaces show **two types of fiber fractures** : some fibers broke in the matrix crack plane (**no pull-out**) while others were **pulled out** (figure 17). The fibers which were not pulled out may be seen everywhere in the tow but seem concentrated at the tow border. The pulled out fibers located at the tow border are still covered with the first SiC sublayer. Debonding occurred in the first SiBC sublayer (figure 18).

A certain amount of non-conducting glass covered the fracture surfaces which made the measurement of the fiber mirror radii difficult.

The two types of fiber fractures were also observed in the SiC/SiC composite. The location of the fibers which were not pulled out at the tow border is particularly obvious in certain tows and the mirror radii of these fibers are **generally large**, indicating a low fibre rupture stress (figure 19). At higher magnification, the presence of glass bridging the matrix and the fibers was detected (figure 20).

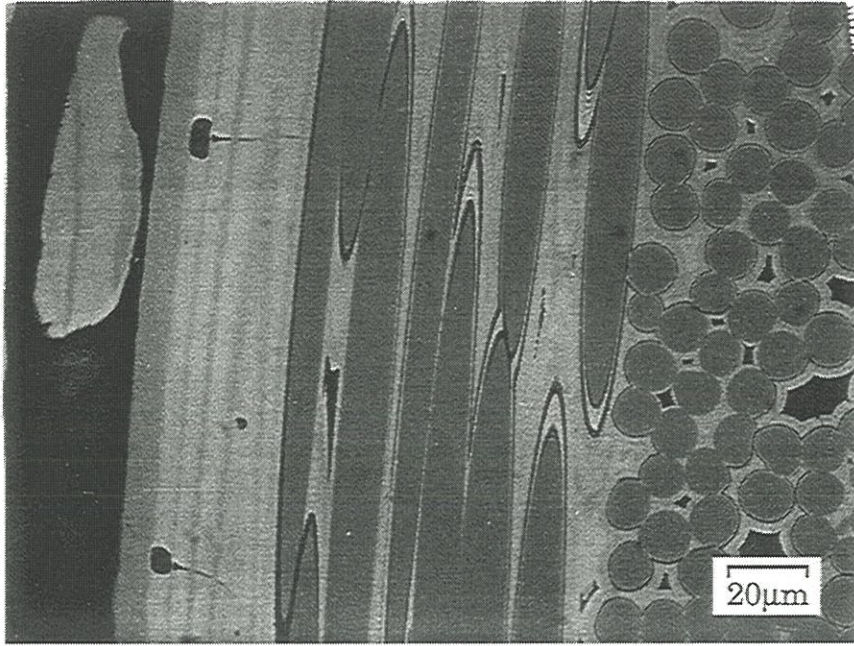


Figure 15 :Micrograph of a polished surface of the composite SiC/SiBC(E) after cyclic fatigue at 700°C

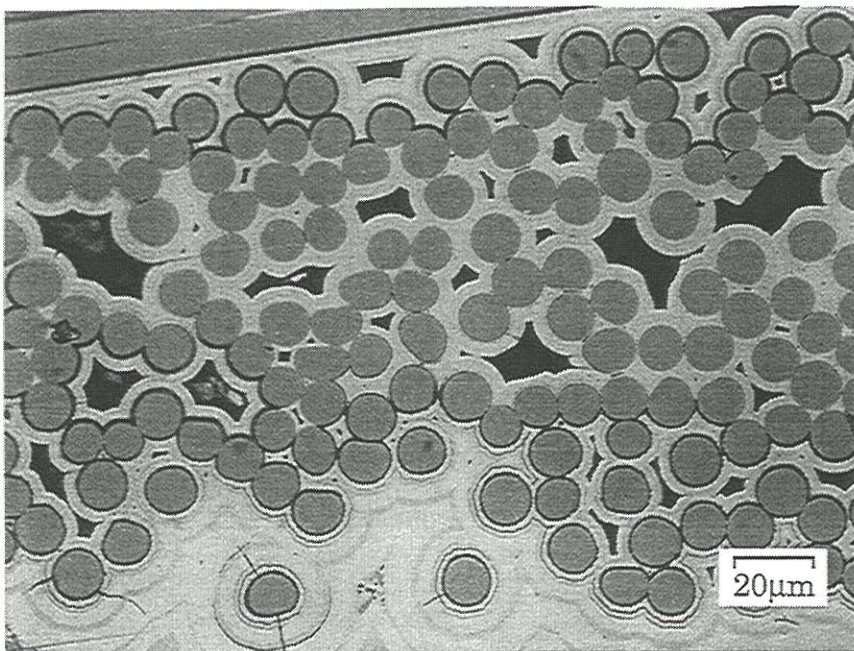


Figure 16 : Micrograph showing a cross-section of a longitudinal tow after cyclic fatigue 700°C

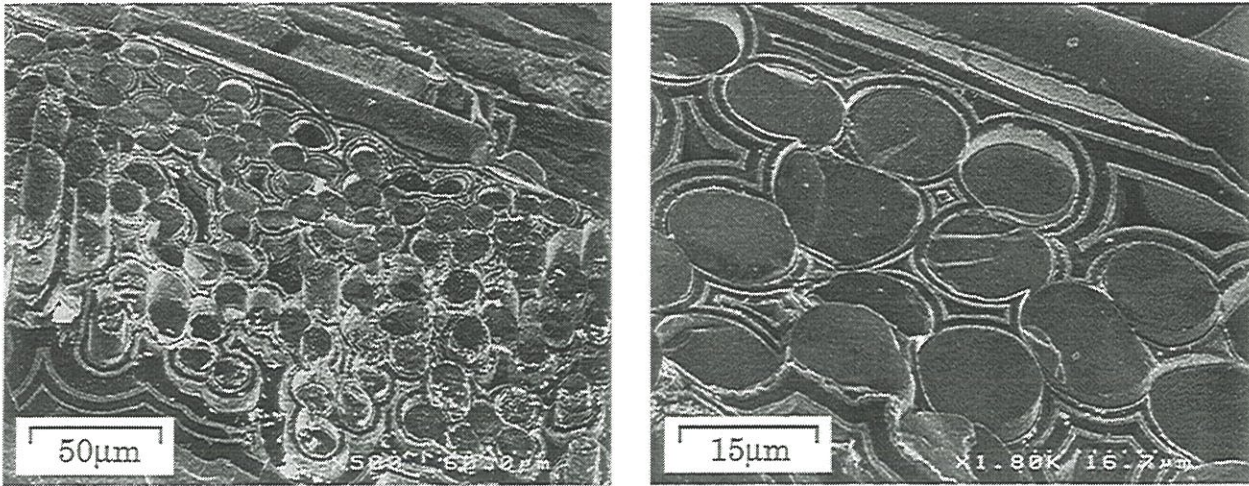


Figure 17 : Fracture surface of the SiC/SiBC(E) composite after cyclic fatigue at 700°C

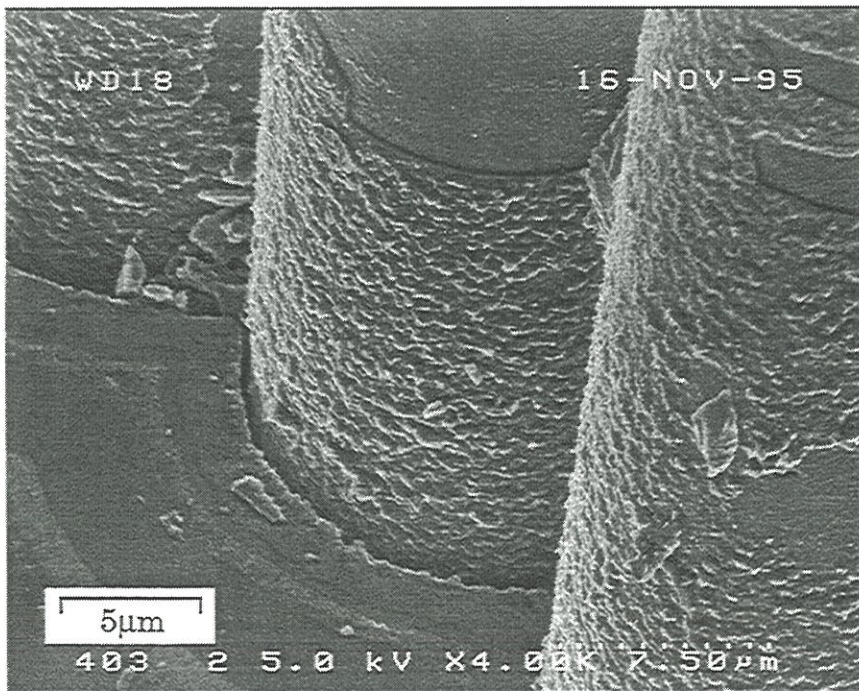


Figure 18 : Micrograph of a fracture surface showing pulled-out fibers located at the periphery of a longitudinal tow in a SiC/SiBC(E) composite after cyclic fatigue at 700°C

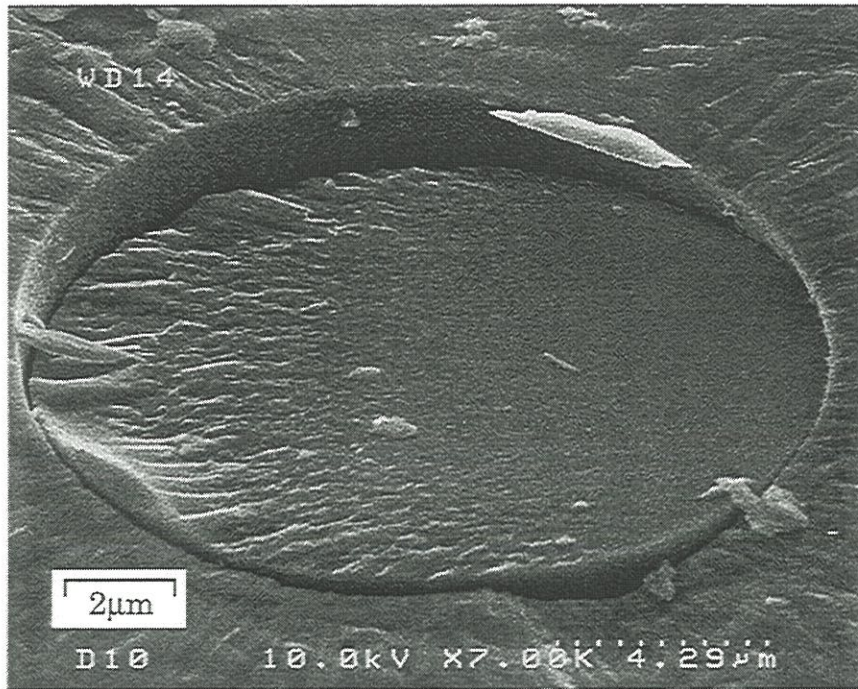


Figure 19 : Micrograph of the fracture surface of a SiC/SiC composite after static fatigue at 700°C showing a fiber broken in the matrix crack plane

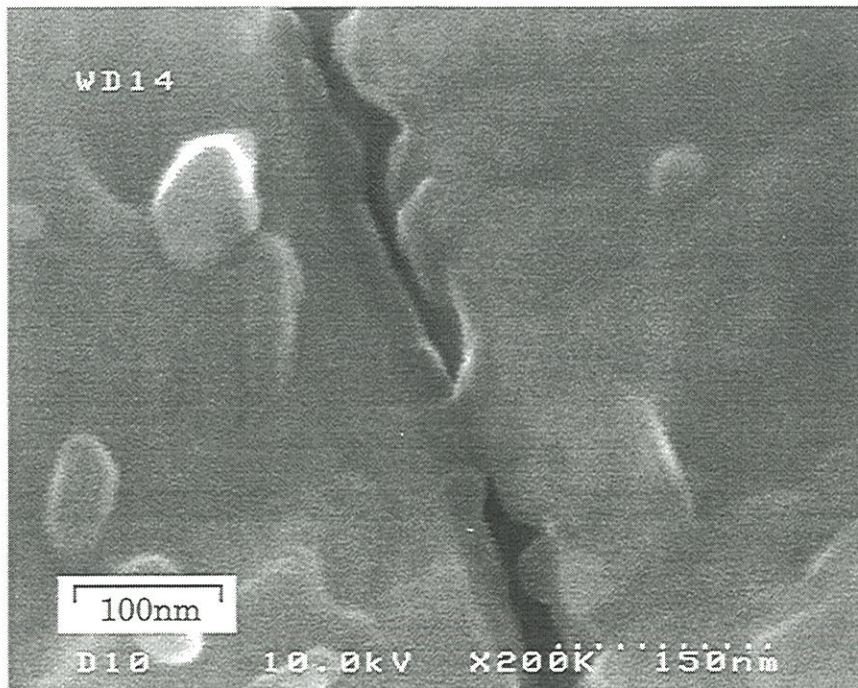


Figure 20 : Micrograph of the fracture surface of a SiC/SiC composite after static fatigue at 700°C showing the interfacial region between the fiber and the matrix

IV.2 - Fatigue tests at 1200°C

The testing conditions and the results are summarized in tables 5 and 6.

IV.2.1 - Irreversible deformation variation

As opposed to the fatigue behavior observed at 700°C, the irreversible deformation grows significantly at 1200°C. The fatigue curves (figures 21 and 22) are similar to the creep curves measured under an inert atmosphere. However, the **creep appears to be activated under air** by a factor of **1.3** for the static loading (figure 21) and **2.5** for the cyclic loading (figure 22). The loading frequency does not exert a significant influence on the deformation rate (figure 22).

IV.2.2 - Modulus variation

- composite SiC/SiBC(E)

The initial modulus E_0 is affected by temperature at 1200°C. A **20% average loss** (when compared with the modulus at 20°C) has been measured.

Under 150MPa/20Hz (condition C2), the modulus exhibits an initial **decrease** followed, in some cases, by an **increase after about 30 minutes** (figure 23a). Under 1Hz (condition C3), an **identical initial modulus decrease** is observed, but no subsequent increase was noticed (figure 23b).

Sample	E306	E505	E303	E406	E308	E307	E302	E407	E305	E405	E309	E310	E408	E304
density	2.18	2.07	2.15	2.09	2.09	2.19	2.15	2.16	2.15	2.11	2.09	2.12	2.05	2.10
Set	3	2	3	2	2	3	3	3	3	2	2	2	2	2
ϵ_0 (%)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.2	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
σ (MPa)	100	150	150	150	150	150	130	100	150	150	150	150	100	150
N (Hz)	stat.	stat.	20	20	20	20	20	20	1	1	1	1	1	0.1
E0(GPa)	202	182	192	179	183	195	198	195	195	179	180	185	178	181
E 1200°C(GPa)	160	140	150	147	146	167	161	153	135	131	147	151	137	153
σ_0 (MPa)	161	151	153	157	153	164	141	163	154	158	151	156	149	153
t_{test} (H)					0.5	2	24	48			2	6		
t_f (H)	57	6	4	1.5					10.5	5.7			67	11.5
σ_r (MPa)					241	207		182			207	136		
ϵ_r (%)					0.59	0.41		0.31			0.5	0.25		
E1(GPa)	65.3	58	56	59	55.8	65.4	69.5	68.1	54.8	61.2	54	58.8	60.5	57.4
E2(GPa)	60.5	47.5	52.3	47.5	50.7	66.4	61.8	80.1	43.3	48	47.1	50	57.1	45

Table 5 : Conditions and results of the fatigue tests at 1200°C for the composite SiC/SiBC(E)

Set : sample set (3 : the densest)

ϵ_0 : damaging deformation

σ : maximum fatigue stress

E0 : initial modulus at room temperature

E 1200°C : initial modulus at 1200°C

σ_0 : damaging stress (corresponding to ϵ_0)

t_{test} : test duration when the failure is not reached

t_f : time to failure when the failure is reached

σ_r : residual strength for interrupted tests

ϵ_r : residual strain to failure for interrupted tests

E1 : modulus at 1200°C at the beginning of the test

E2 : modulus at 1200°C at the end of the test

Sample	F103	F104	F201	F101	F102	F202	F203
density	2.16	2.16	2.13	2.15	2.15	2.15	2.15
ϵ_0 (%)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.2
σ (MPa)	150	150	150	150	150	150	150
N (Hz)	20	20	20	1	1	1	0.1
E0 (GPa)	136	124	138	142	136	136	135
σ_0 (MPa)	145	137	156	156	148	153	157
t _f (H)	4'19	1'17	1	3	3'39	12	48*
σ_r (MPa)							279
ϵ_r (%)							0.8
E1(GPa)	65.3	58	56	59	55.8	65.4	69.5
E2(GPa)	60.5	47.5	52.3	47.5	50.7	66.4	61.8

Table 6 : Conditions and results of the fatigue tests at 1200°C for the composite SiC/SiBC(F)

- ϵ_0 : damaging deformation
 σ : maximum fatigue stress
E0 : initial modulus at 1200°C
 σ_0 : damaging stress (corresponding to ϵ_0)
t_f : time to failure (* test duration when the failure is not reached)
 σ_r : residual strength for interrupted tests
 ϵ_r : residual strain to failure for interrupted tests
E1 : modulus at 1200°C at the beginning of the test
E2 : modulus at 1200°C at the end of the test

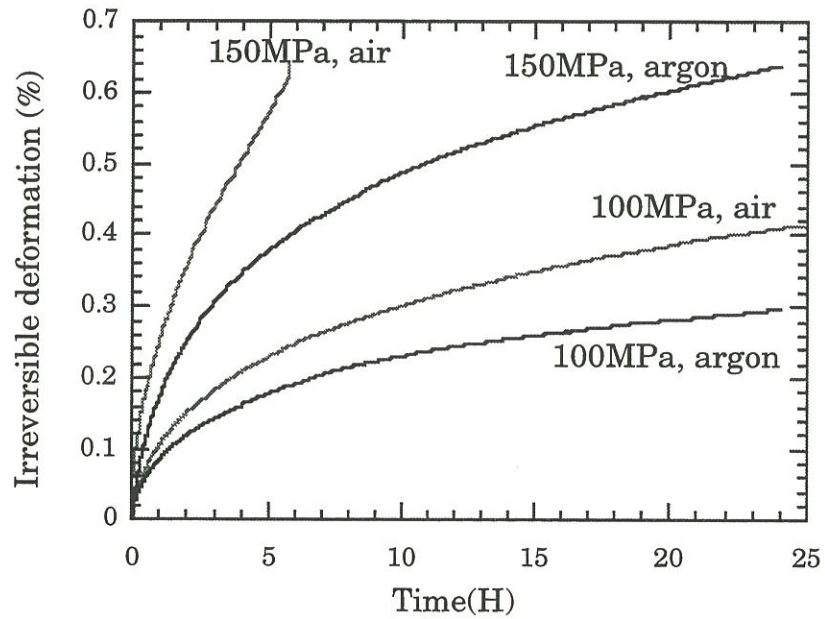


Figure 21 : Creep curves in static fatigue at 1200°C in air and in argon for the SiC/SiBC(E) composite

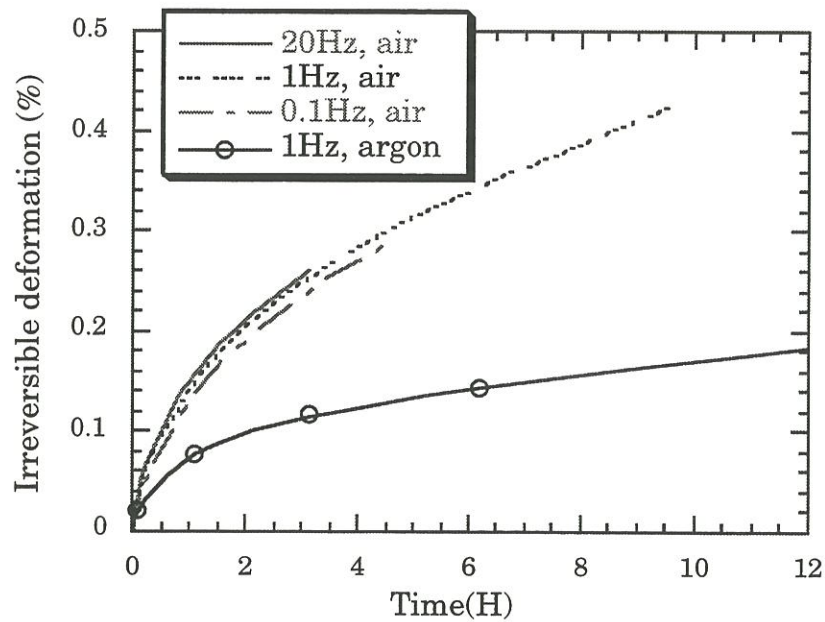


Figure 22 : Creep curves in cyclic fatigue under 150MPa at 1200°C in air and in argon for the SiC/SiBC(E) composite for various frequencies

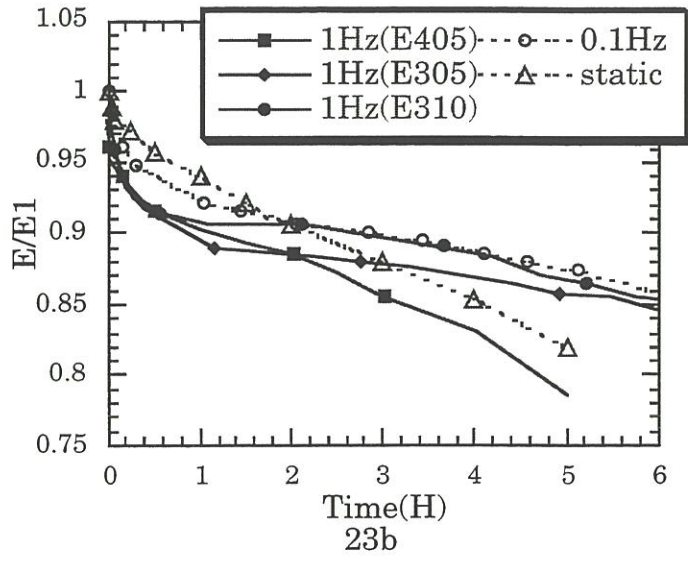
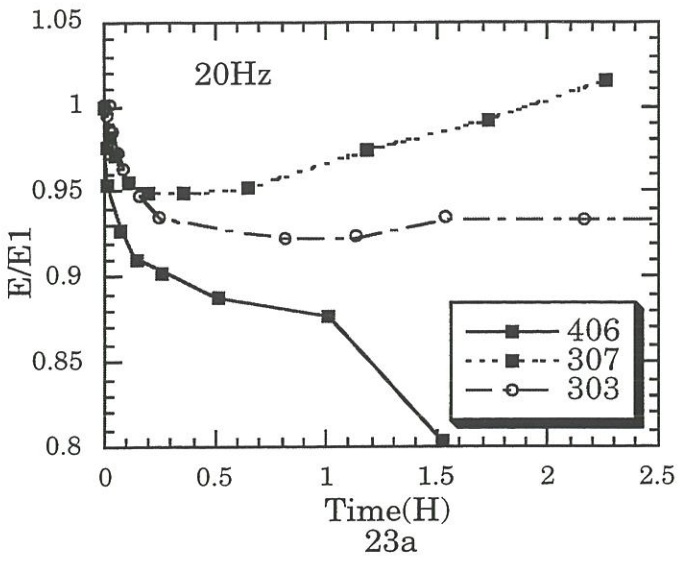


Figure 23 : Modulus variation at 1200°C in cyclic fatigue under a stress of 150MPa for various frequencies (composite SiC/SiBC(E))

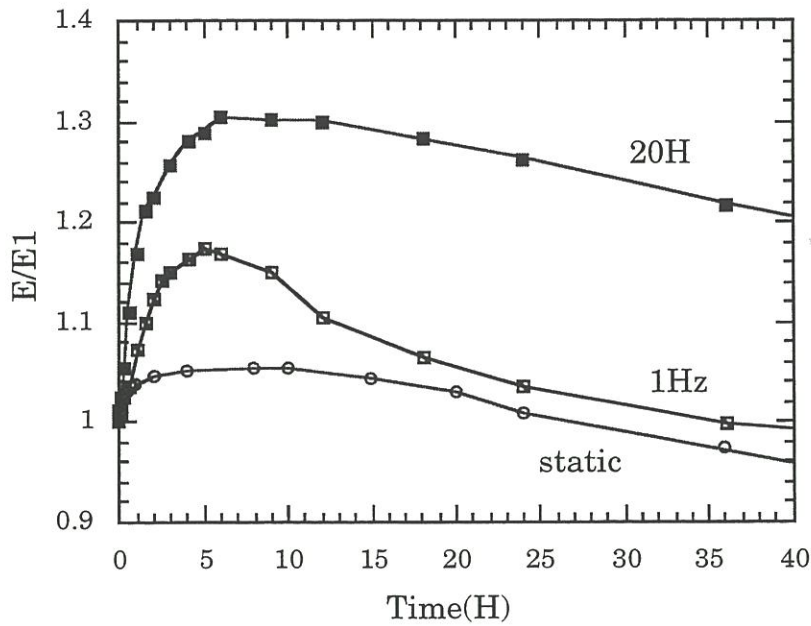


Figure 24 : Modulus variation at 1200°C in cyclic fatigue under a stress of 100MPa for various frequencies (composite SiC/SiBC(E))

The initial modulus loss seems smaller under static fatigue (figure 23b) but no loss is observed under a stress of 100MPa (figure 24). At this stress level, the **stiffening is significant**, particularly at high frequency (20Hz).

- composite SiC/SiBC(F)

The initial modulus decrease is **similar to the one observed with the previous composite** (figure 25). As previously, it is independent of frequency (figure 25). However, **no stiffening** was observed at high frequency (20Hz).

- SiC/SiC composite

The degradation of the SiC/SiC composite was very rapid at 1200°C. The ultimate failure occurred during the first loading. The variation of modulus could not, therefore, be measured.

IV.2.3 - Acoustic emission

The acoustic emission did not evidence initiation of specific damage phenomenon nor of the ultimate failure. However, the greater the loading frequency, the more intense the emission. The apparatus noise may interfere with the acoustic signals.

IV.2.4 - Tensile residual behavior at room temperature

The tensile residual behavior at room temperature after fatigue tests at 1200°C is similar to the stress-strain behavior measured on the as-received composite, except for a limited initial stiffening (figure 26). The remnant

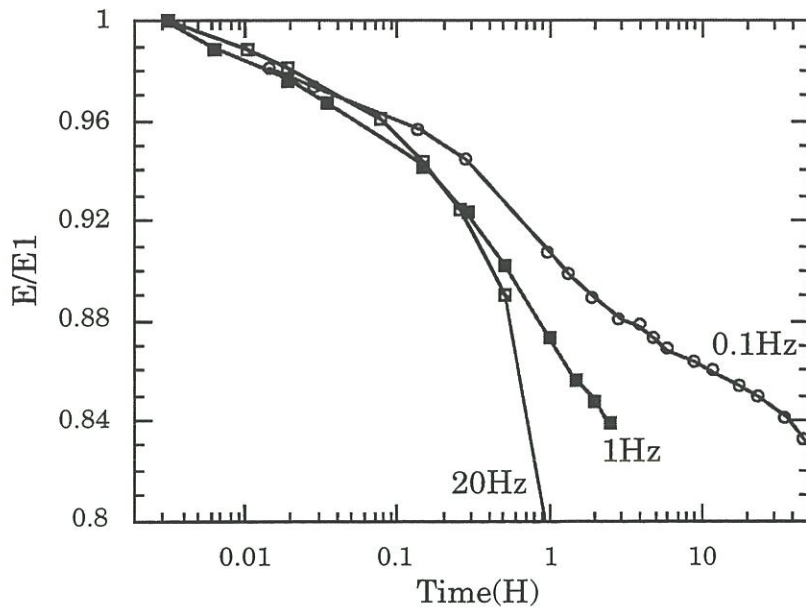


Figure 25 : Modulus variation at 1200°C in cyclic fatigue under a stress of 150MPa for various frequencies (composite SiC/SiBC(F))

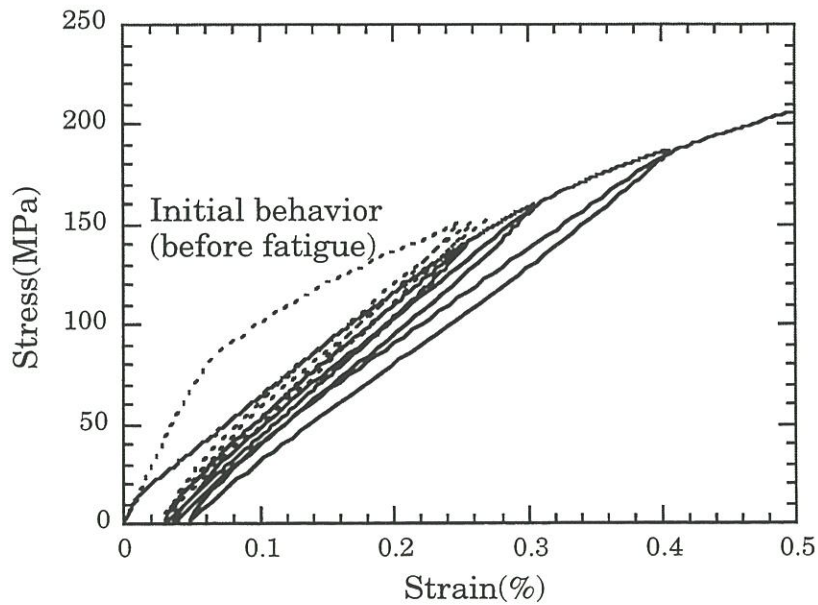


Figure 26 : Tensile residual behavior at room temperature after 2 hours of cyclic fatigue at 1200°C, under a stress of 150MPa and at a frequency of 1Hz (composite SiC/SiBC(E))

strength decreases as the test duration increases. Thus, it drops from 241MPa after 1/2H at 20Hz to 207MPa after 2H under 1Hz and 20Hz and to 136MPa after 6H under 1Hz (figure 27).

IV.2.5 - Time to failure

- composite SiC/SiBC(E)

The lifetimes are affected by loading frequency (figure 28). Under a stress of 150MPa, the lifetimes are 1H30 and 4H under 20Hz and 5H40 and 10H under 1Hz (figure 28). It seems that, for a given test condition, the density affects significantly the sample lifetime which was the longest for the most dense test specimens. Assessment of the influence of frequency would require further tests particularly to evaluate the scatter in data.

-composite SiC/SiBC(F)

The lifetimes are of the same order of magnitude as for the composite SiC/SiBC(E) (figure 28) and the influence of frequency is more obvious.

IV.2.6 - Microscopy observations

The fracture surface of the samples that broke during the fatigue tests was covered with a significant **amount of glass** (figures 29 and 30). The observation of lateral cross-section that had been polished revealed also the formation of glass along the matrix cracks (figure 31).

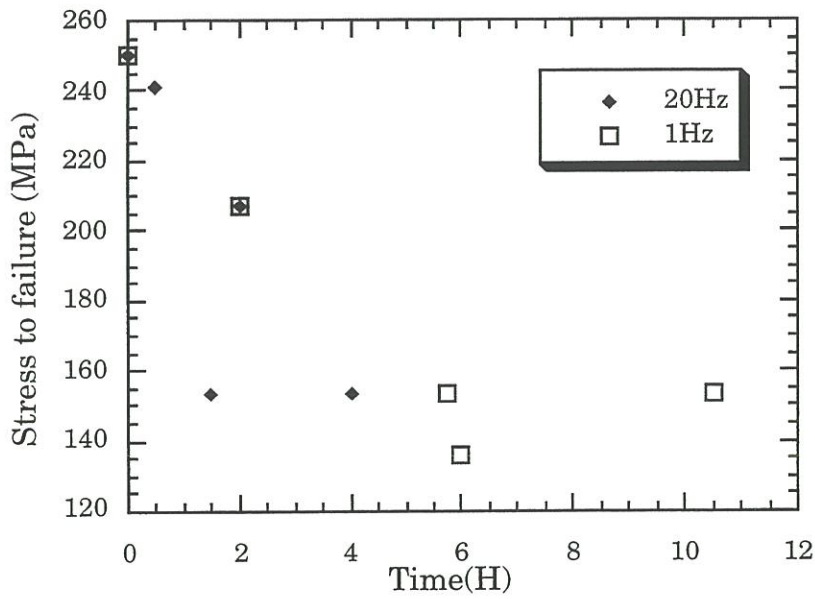


Figure 27 : Remnant strength after cyclic fatigue tests at 1200°C and under a stress of 150MPa (the data points at 150MPa represent the failures during the fatigue test)

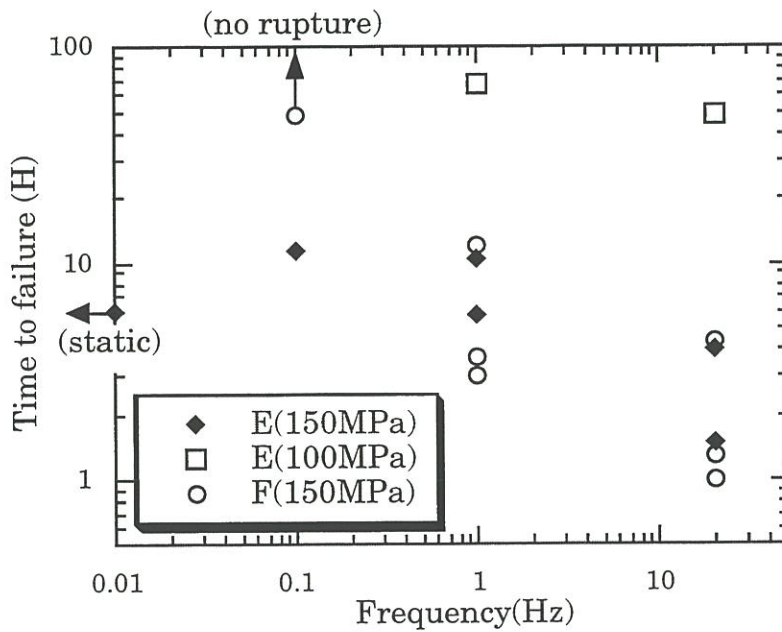


Figure 28 : Time to failure as a function of frequency in cyclic fatigue at 1200°C for the composites SiC/SiBC(E) and SiC/SiBC(F)

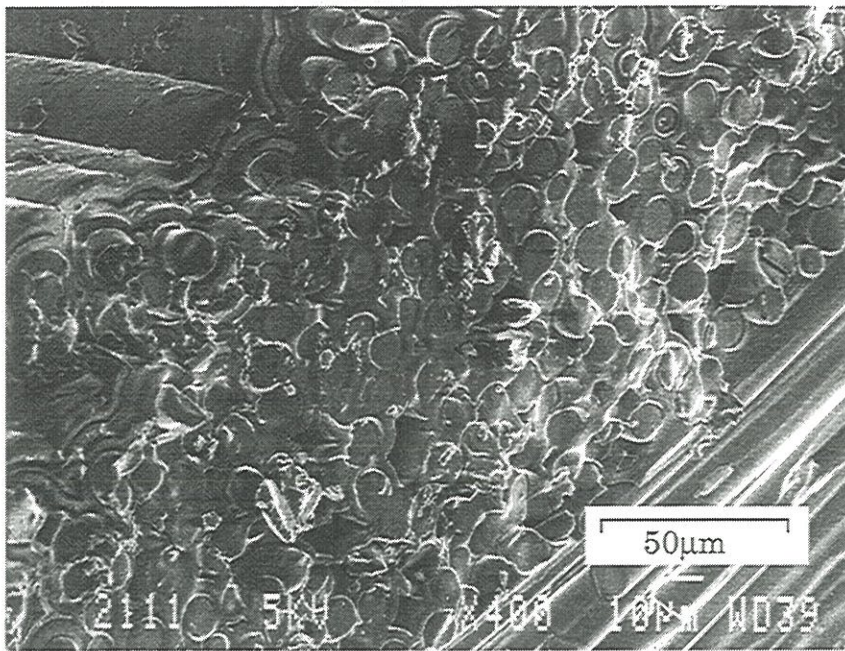


Figure 29 : Fracture surface of a SiC/SiBC(E) composite after cyclic fatigue at 1200°C : no fiber pullout

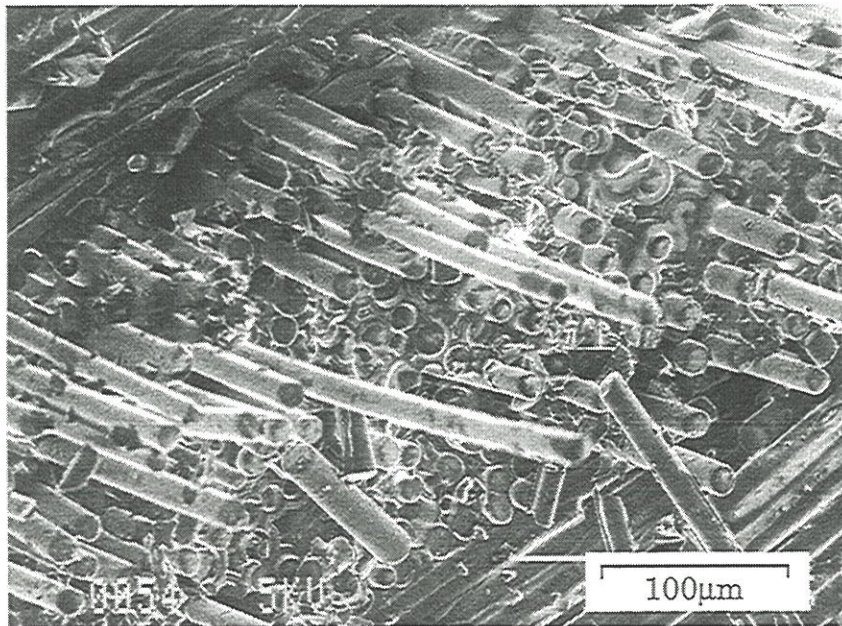


Figure 30 : Fracture surface of a SiC/SiBC(E) composite after cyclic fatigue at 1200°C : limited fiber pullout

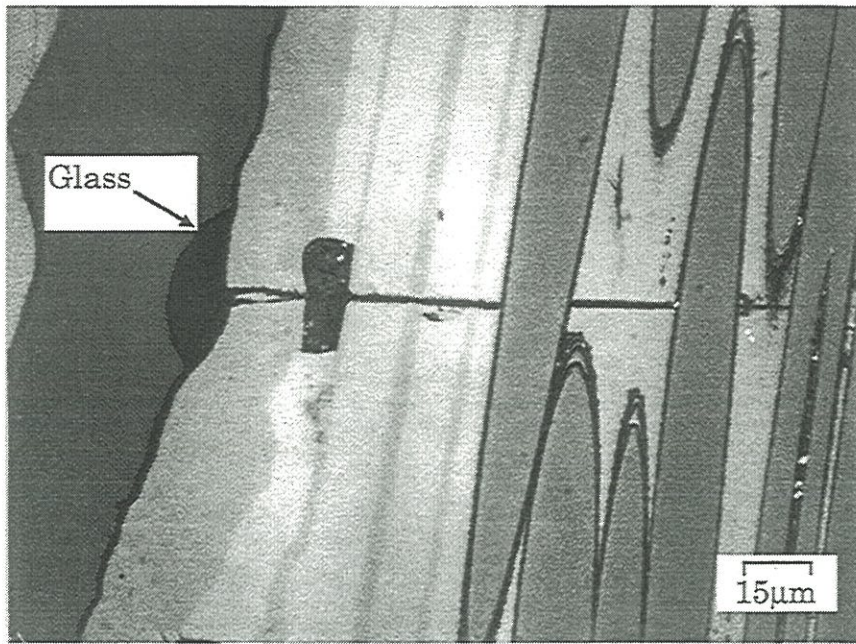


Figure 31 : Optical micrograph of a polished cross-section of a SiC/SiBC(E) composite after cyclic fatigue at 1200°C and under 20Hz

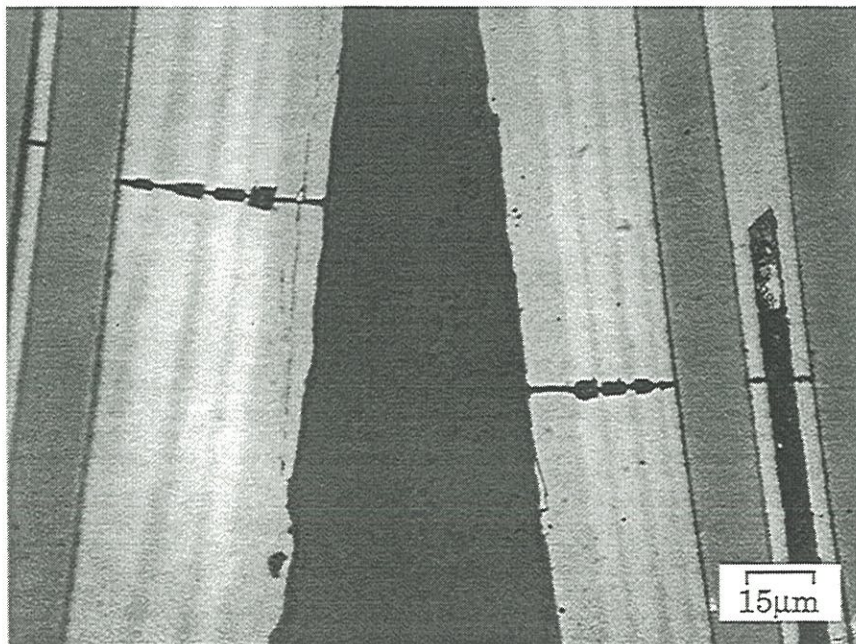


Figure 32 : Optical micrograph of a polished cross-section of a SiC/SiBC(E) composite after cyclic fatigue at 1200°C and under 0.1Hz

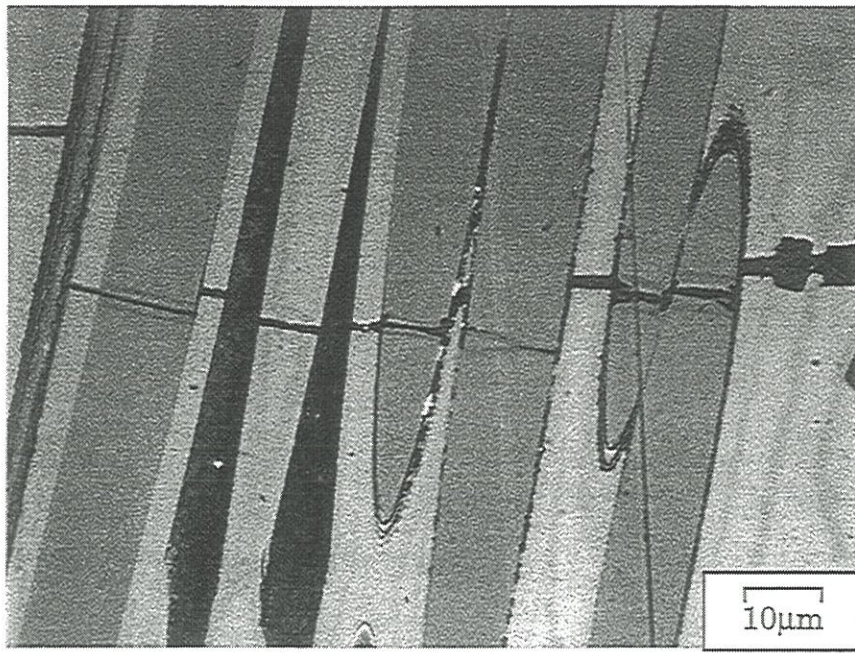


Figure 33 : Fibers failure in a SiC/SiBC(E) composite after a cyclic fatigue test at 1200°C interrupted after 24hours

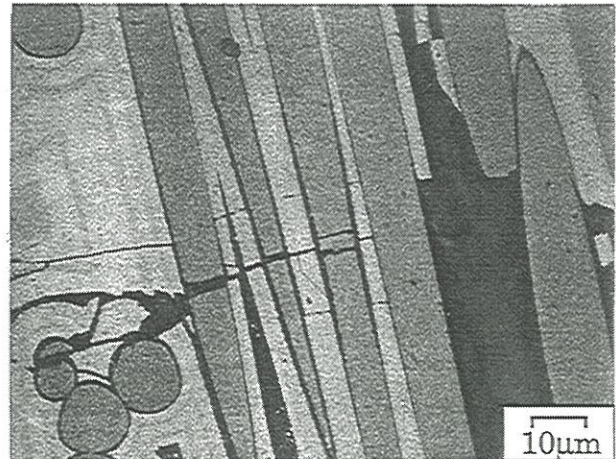
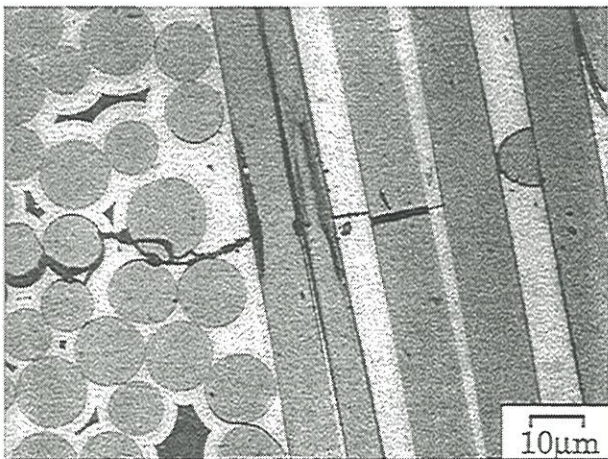


Figure 34 : Damaged fibers in a SiC/SiBC(E) composite after cyclic fatigue at 1200°C

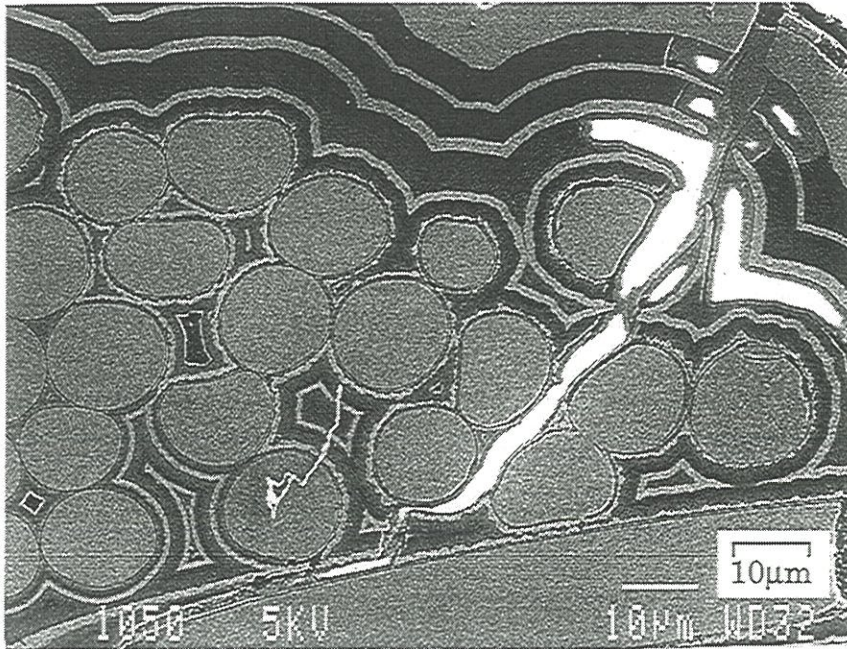


Figure 35 : SEM picture of a polished cross-section of a SiC/SiBC(E) composite after static fatigue at 150MPa and 1200°C showing glass in an intertow crack (analyzed by EPMA)

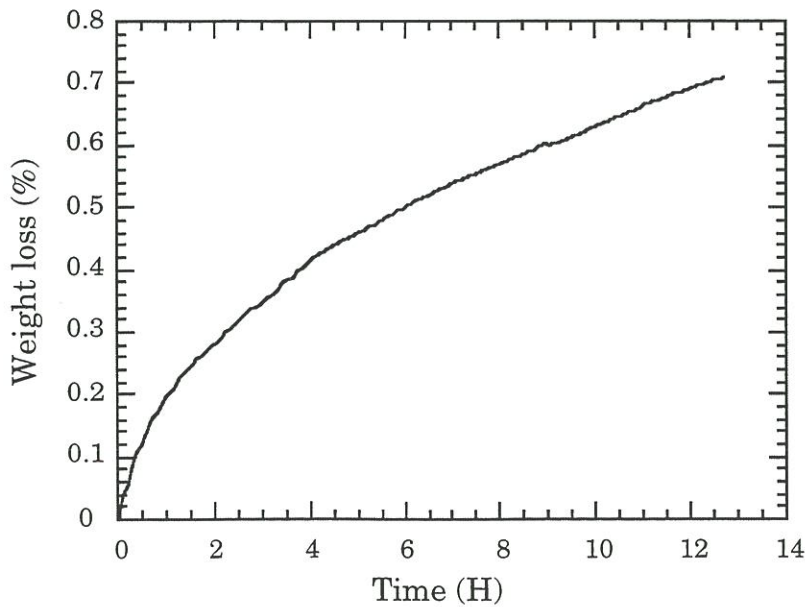


Figure 36 : Thermogravimetric analysis of a SiC/SiBC(E) composite at 1200°C under air

The glass composition seems independent of the loading frequency with twice as much silicon as boron. After static fatigue tests, the amounts of silicon and boron are similar (about 15 at%). The amount of oxygen, however remained the same (about 65 at%). In all the cases, these compositions are uniform in the samples volume.

To measure the composition of the glass in the intratow matrix, TEM observations combined with Electron Energy Loss Spectrometry were made on a sample that had been tested under 20Hz for 24H. The compositions found within two cracks are given in table 8:

Crack	Si (at%)	B (at%)	C (at%)	O (at%)	Ar (at%)	N (at%)
1	27	15	27	24	5	2
2	24	13	27	31	4	1

Table 8: Chemical composition of the glass formed at 1200°C in the intratow matrix cracks of a SiC/SiBC composite

This technique, recently developped by Tenailleau, is accurate with a spatial resolution inferior to 0.1µm but it is time consuming which does not allow numerous measurements.

The argon and nitrogen detected came from the sample preparation that uses ion thinning under argon.

IV.2.8 - Thermogravimetric analysis

Since data are not available on the oxidation of SiBC, one thermogravimetric analysis was performed : a slice of one sample was oxidized

at 1200°C under air during 12H. Two faces were machined, the other four faces being seal-coated. A parabolic curve was obtained which is typical of the oxidation of SiC in the passive regime (figure 36).

If the weight loss due to carbon oxidation is neglected (which is consistent with a rapid sealing of the annular porosity around the fibers) and if the weight gain due to the SiC oxidation is also neglected assuming that the oxidation of SiBC is quite faster), the parabolic constant K_p can be estimated.

The total area of the machined faces is $2 \times 3 \times 12 = 72 \text{mm}^2$. The volumic fraction of matrix is 0.5 and the SiBC represent about 50% of the matrix. The total surface of exposed SiBC is $0.25 \times 72 = 18 \text{mm}^2$. The following value is obtained for K_p :

$$K_p (\text{SiBC}) = 4 \mu\text{m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$$

By comparison, the K_p value for CVI SiC under air is [Filipuzzi,1991]:

$$K_p (\text{SiC}) = 1.6 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$$

$K_p (\text{SiBC})$ is several orders of magnitude larger than $K_p (\text{SiC})$ which validates the above approximations.

V - DISCUSSION

V.1 - Influence of the environment on the creep behavior

A previous study [Carrère 1996] has shown that the SiC/SiBC composite creeps at 1200°C under an inert atmosphere. Under an oxidizing atmosphere, the large irreversible deformations observed during the static and cyclic fatigue tests, confirmed the composite creeping.

However, the creep rate is higher under air than under an inert atmosphere which indicates a **creep activation** by the oxidation phenomena (figure 21).

Under an inert atmosphere, creep is mainly controlled by the **fibers** and the **degree of matrix damage** which dictates the fiber length subject to creep. Therefore, the activation of the composite creep under air may be caused either by the **oxidation of the fibers** that modifies their intrinsic properties and/or by the **oxidation of the interphase** that increases the degree of damage.

There was, in one hand, steady decrease of the modulus during the static fatigue static test under 150MPa. The modulus drops to 50GPa (figure 23 and table 5), which represents the elastic modulus of the composite with an initial damage created under $\varepsilon_0=0.5\%$. The modulus decrease, thus, reflects an increase in the length of the creeping fibers. Under 100MPa, on the other hand, the modulus remained constant. This results suggests that the creep of the fibers activated in air at 1200°C. This is consistent with the examination of the polished surface of specimens which detected the presence of damaged and shrunk fibers (figure 34).

However, previous studies on fibers creep did not mention any significant difference on the fibers creep rate under argon and under air [Simon 1984, Bodet 1993]. Boron diffusion in the fiber could be involved in creep activation although EPMA chemical analyses did not reveal the presence of boron in the fibers. Finally, the rupture mechanisms, much faster under air than under argon, could affect the creep behavior.

V.2 - Damage mechanisms

Chemical reactions and influence on the behavior

The SiC/PyC/SiBC composite is prone to several oxidation reactions. First of all, the **oxidation of carbon** results in the formation of carbon gaseous oxides and a degradation of the fiber/matrix bond:



At low temperatures, the carbon consumption is controlled by the **kinetics** of these reactions. At higher temperatures, it becomes controlled by the **diffusion** of oxygen through the cracks and the interfacial porosity created by the carbon gasification.

The second type of chemical reactions concerns the **passive oxidation of the matrix and of the fibers** :



(SiBC) refers to the matrix layers composed of Si, B and C and (SiBO) the glass produced by the oxidation of (SiBC). The first two reactions are known to be **rate limited by the oxygen solid diffusion** through the oxide layer and the oxide growth is generally described by a parabolic law :

$$de = \frac{K_p \cdot dt}{2e} \quad (5)$$

e is the oxide thickness, t the time and K_p the parabolic constant. The K_p values for CVI SiC and for the fiber are of the same order of magnitude [Filipuzzi 1991].

The TGA experiment made on the composite has shown that, in first approximation, the oxidation of SiBC was also parabolic but with a **parabolic constant far greater** than the one of SiC. Therefore, in the following, the oxidation of CVI SiC and of the fibers is neglected. This hypothesis is consistent with the microscopic observations showing large amounts of consumed SiBC layers whereas the SiC layers seemed to be kept intact (figure 31).

The (SiBO) glass may contribute to the **global rigidity** of the composite either by preventing the cracks closure or by bonding the fiber and the matrix. These two phenomena are strongly dependent on the **viscosity of the glass** : a fluid glass is likely to be drained off the cracks during unloading and to accumulate outside (figure 31) whereas a viscous glass may form a strong fiber/matrix bond. However, this viscosity is not known and depends not only on the temperature but also on the composition of the glass. So, it is not certain that the glass formed at a high temperature is much more fluid than the one formed at a lower temperature.

The variation of modulus is, thus, determined by the **amount of carbon consumed** (ΔE_{PyC}), the **amount and the viscosity of the glass formed** (ΔE_{glass}) and, in the end, by the **rupture phenomena** (ΔE_{rup}) :

$$E = E_1 + \Delta E_{\text{PyC}} + \Delta E_{\text{glass}} + \Delta E_{\text{rup}}$$

E_1 is the initial modulus of the damaged composite.

Behavior of SiC/SiC composites at low temperatures

At low temperatures, the chemical reaction (1) is slow enough to be **rate limiting** in the carbon oxidation. There is no oxygen diffusion phenomenon involved and the **concentration of oxygen is always constant** in the cracks and equal to the external concentration. The oxidation of a length y_c of pyrocarbon is responsible for a loss of modulus : ΔE_{PyC} . In the simple representation exposed at the figure 37, y_c and ΔE_{PyC} are **proportional**.

In the chemical regime, this modulus loss should be proportional to time until the carbon starts to run out : then, the modulus should tend to the modulus of the fibers.

This scheme agrees with the results of static fatigue tests in air on the SiC/SiC composites at 700°C (figure 7). The modulus **decreased linearly first** and then it tended to 33GPa (30GPa in the residual tensile behavior at room temperature). This value is slightly lower than the fiber bundles modulus- around 35GPa- which may indicate the occurrence of fiber failures.

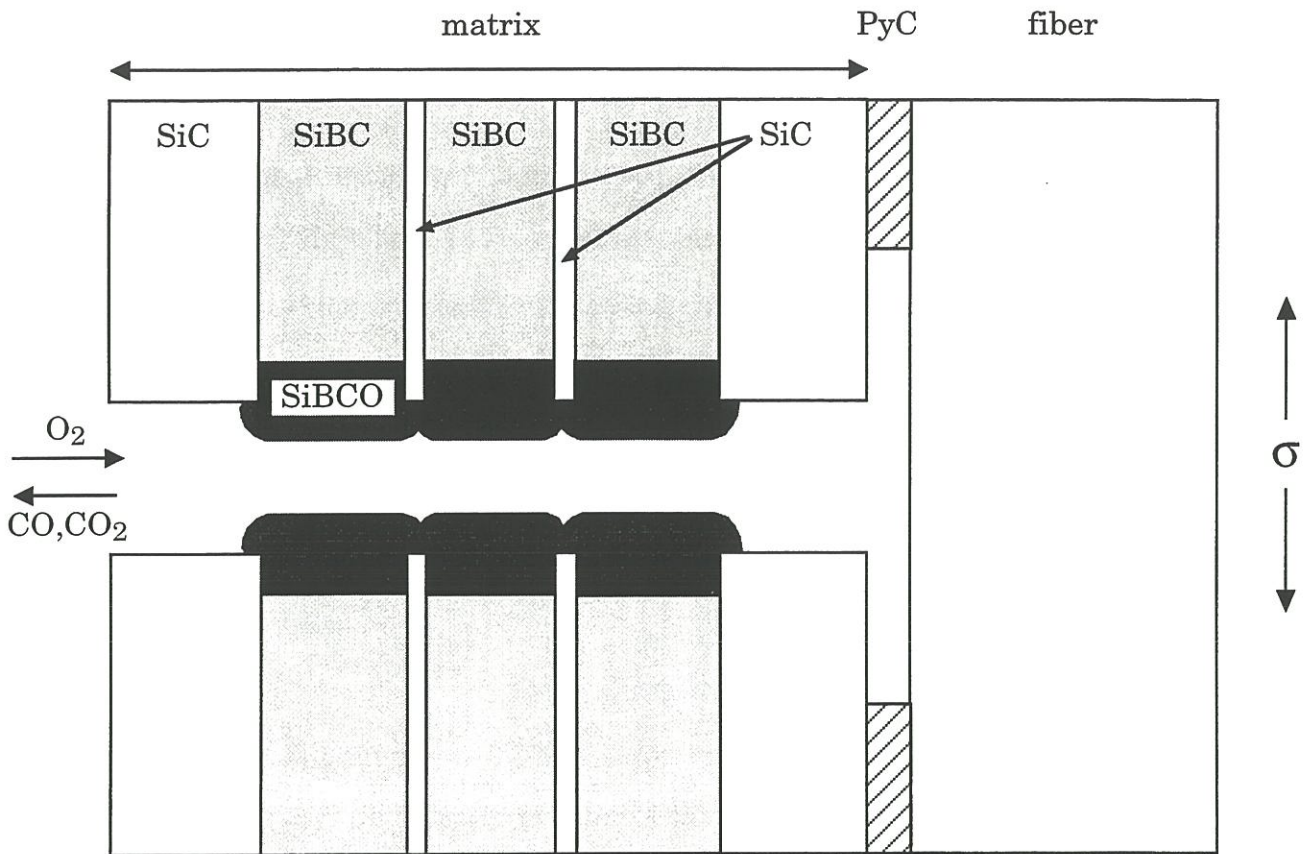


Figure 37 : Oxidation mechanisms in a SiC/SiBC composite under loading

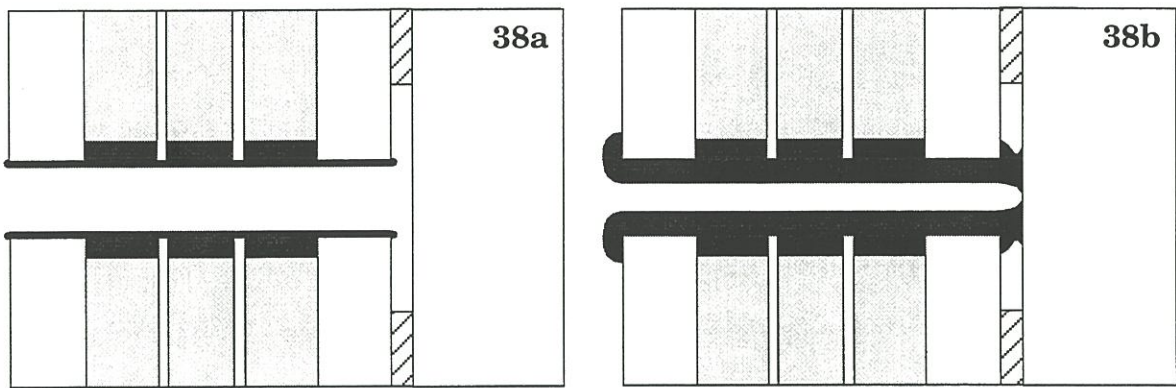


Figure 38 : Effect of a cyclic loading on the glass protection inside the cracks for a short (38a) and a long (38b) test duration

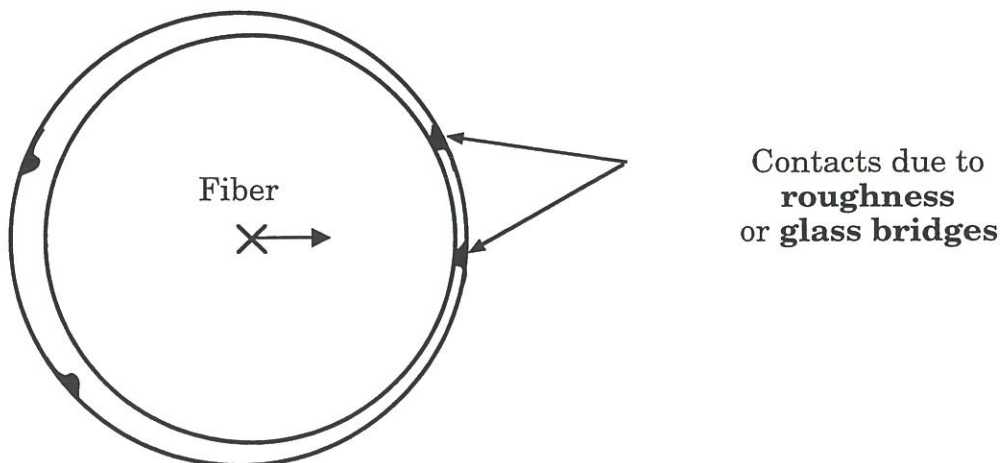


Figure 39 : Fiber/matrix contacts due to the fiber radial displacement resulting from the interphase oxidation

Moreover, the modulus loss **does not depend on the crack opening displacement** : the same variation was observed under different stress levels but for the same initial damage, confirming that **no gaseous diffusion is involved**. Conversely, it depends on the initial degree of damage which dictates the number of matrix cracks (figure 8). Finally, it is consistent with a previous TGA study on SiC/SiC composite oxidation [Filipuzzi 1991] which showed that the initial weight losses due to carbon oxidation were linear.

Behavior of SiC/SiBC composites

In the previous section, the matrix oxidation was assumed to be negligible and not to interfere with the carbon oxidation phenomenon. If the rate of matrix oxidation is rapid enough, **glass growth** on the crack walls will eventually **seal the access** to carbon and stop its gasification.

However, in the studied composites, the matrix cracks opening exhibit a certain scatter, as well as their closure time. Thus, for the SiC/SiBC at 700°C, the modulus loss caused by carbon oxidation was not linear (figures 5 et 6): it slows down as crack sealing proceeds. Indeed, the **consumption of SiBC layers is not uniform**, even in neighboring cracks which means that the amount of glass necessary to seal off every crack varies from crack to crack. The oxidation of carbon may eventually stop (figure 5) and the production of glass be responsible for a modulus increase.

The crack sealing phenomenon is particularly obvious on the tensile residual behavior at room temperature. After cyclic fatigue at 700°C, the composite behaves quite like the as-received composite(figure 11).

-influence of cyclic loading

The cracks closure during cyclic loading affects the glass inside the crack: glass layer is made even (figure 38a) and some glass may be **drained off the crack and into the interface** (figure 38b).

As a consequence, the glass production is increased with the loading frequency as evidence by the microscopic observations (figure 31) and reflected by the enhanced stiffening observed, particularly at low stresses (figure 5a and 24).

-influence of temperature

At 1200°C, the oxidation of both SiBC and PyC is activated. Filipuzzi showed that carbon oxidation is no longer dictated by the reaction kinetics but instead by the gaseous diffusion. The difference between the initial modulus loss measured at 700°C and 1200°C was actually not significant : It seemed slightly faster at 1200°C.

The sealing time, however, is expected to be much shorter at 1200°C which was not observed under 150MPa : the sealing time was around 30 minutes at 1Hz, both at 700°C and 1200°C. This is probably a **consequence of creep** that becomes quite significant at 1200°C. For instance, a creep strain of 0.4% and an external crack spacing distance of 250µm (typical data) led to an extra opening of 1µm for every crack. Thus, in static fatigue under 150MPa (the most critical loading condition investigated regarding to creep), the sealing time was identified after 4H at 700°C (figure 5a) while no plateau in modulus loss was observed at 1200°C (figure 23b).

Since the SiBC oxidation becomes faster in cyclic fatigue at 1200°C, a greater stiffening is expected. Indeed, under 100MPa, higher modulus increases were observed at 1200°C as shown in table 8:

	100MPa, 1Hz	100MPa, 20Hz
700°C	4	7
1200°C	20	30

Table 8 : Maximum modulus increases in cyclic fatigue (in %)

The tensile residual stress/strain behavior after oxidation at 1200°C exhibits also an initial modulus equal to the one of the as-received material (figure 26) which may be attributed to the crack sealing phenomenon. But it can be noticed from figure 26 that the non-linear behavior initiates at lower stresses, suggesting an earlier failure of the sealed matrix cracks and of the fiber/matrix bonds. This could be an effect of the **thermal residual stresses** that appear in the matrix and in the glass when the material is cooled down to the room temperature. These stresses are smaller after an exposure at 700°C causing the composite behavior to be almost identical to the one of the as-received material (figure 11).

-influence of stress

For a given degree of damage, the stress magnitude influences mainly the crack opening (the rupture mechanisms are not taken into account) : under lower stresses, the crack sealing should be faster. At 700°C and under 100MPa , the modulus losses are always lower than 5% (they can reach 10% under 150MPa). At 1200°C and under 100MPa, **no initial modulus loss** is observed

(figure 24) : the carbon oxidation seems impeded before the sealing is effective which could mean that all the oxygen in the crack is consumed by the matrix, the oxygen concentration at the crack tip being equal to zero.

-influence of the matrix damage created under load

The damage mechanisms in the SiC/SiC composites have been investigated at room temperature [Guillaumat, 1994]. Several families of cracks have been identified. The damage mechanisms in the SiC/SiBC composites have been found to be similar to those detected in SiC/SiC [Carrère 1996]. However, the following differences have been identified between both composites : (i) the thermally induced residual stresses are slightly larger in the SiC/SiBC composite and (ii) the matrix cracks that initiated at the macropores and in the transverse bundles **did not reach the fibers inside the longitudinal tows** : the incoming cracks are deviated into the porous SiBC layers located at the periphery of the tows [Ropert 1996]. This feature does not affect significantly the mechanical behavior at room temperature. But it is essential at high temperature under oxidizing atmosphere since, for low damage levels, the **main part of the longitudinal tows is not exposed to oxidation**. This appears clearly on the polished cross-sections of the SiC/SiBC composites after oxidation (figure 16) and also on the fracture surfaces showing that the pulled-out fibers located at the periphery of the tows are **still covered with the first layers of matrix** (figure 18).

-influence of the matrix

A modification of the composition of the SiBC layers influences the matrix oxidation kinetics and the glass composition as well. Thus, in the composite SiC/SiBC(F), the inner layers are composed of boron carbide which should oxidize earlier than SiBC and give a B₂O₃ glass. The viscosity of such a glass is known to be smaller than for a SiBO glass which may explain the **absence of stiffening** during the fatigue tests at 700°C and 1200°C (figures 6 and 25). Besides, glass accumulation outside the cracks was observed as soon as 700°C which was not the case for the composite SiC/SiBC(E). This means that the glass formed in the composite SiC/SiBC(F) is fluid enough at 700°C to be drained off the crack during cyclic fatigue.

Moreover, the sensibility to frequency in the studied range seems less important for the composite F : only the behavior at 20Hz appears different, the behaviors at 1Hz, 0.1Hz and in static loading being similar (figure 6). Further interpretation would require chemical analyses on this composite.

V.3 - Failure mechanisms

The times to failure appeared to be far shorter under air than under argon. This indicates the contribution of **specific rupture mechanisms** related to oxidation. At low temperature (700°C), the fibers are stable and resistant to oxidation : their intrinsic properties remain unchanged throughout the test.

Thus, for the SiC/SiC composites at 700°C, the ultimate failure was observed only during the phases of decreasing modulus : once the plateau in modulus has been reached, the rupture did not occur after a 24H test (figure 7).

Moreover, the presence of glass bridges was detected at the fiber/matrix interface (figure 20). The oxidation of the carbon interphase leaves an empty space so that the fiber can move radially (figures 19 and 39). The distance between the fiber and the matrix which was initially $0.1\mu\text{m}$, becomes **locally smaller** and fiber/matrix contacts or glass bridges are possible. The PyC interphase allows not only the load transfert but also the sliding. So, as the carbon interphase oxidation proceeds, the **fiber/matrix sliding becomes impeded by the contacts** which generates **stress concentrations** and **non-homogeneous state of stress** in the composite cross section (the fibers do not carry the same load) that may may cause fiber failure depending on the magnitude of applied stress. When all the carbon has been consumed, the material is in equilibrium, the fibers stress is homogeneous (from one fiber to the other) and the global strength of the material is stabilized. The fibers, broken during the test because of stress concentrations, present no pull-out and large mirror radii (figure 19).

In the case of a self-healing matrix, there is no extensive carbon oxidation (the modulus losses at 700°C are generally lower than 10%). However, the glass production is important and may contribute to some extent to the **reloading of the fibers** near the matrix cracks. No data are available on the viscosity and the composition of the glass produced at 700°C but it is likely to be quite viscous. Thus, the local oxidation of carbon associated with the production of viscous glass may either overload or weaken the fibers that begin to break after a certain time which is indicated by the intensification of acoustic emission (figure 10). The fibers located at the periphery of the tows and without pull-out probably break first (figure 17).

The same mechanisms are involved at 1200°C. However, at this temperature, the viscosity of the glass is probably lower than previously at 700°C. There may be some fiber oxidation (figure 34) but it is not clear yet whether this oxidation affects the fiber strength : previous studies on Nicalon fiber creep [Bodet 1993] showed **higher times to failure under air than under argon.**

The progressive overloading and weakening of the fibers result in a decay of the composite strength as shown by the tensile residual behavior (figures 12 and 27). This drop is fully dependent on the **airtightness of the protection** : for a given test condition, the samples showing the **smallest modulus loss also show the longest lifetime.** This also accounts for the scatter in the times to failure : for a given test condition, the samples exhibiting the highest modulus before oxidation (E1) exhibited the longest time to failure (samples E404 and E509 in the table 1, samples F103 and F202 in the table 6). However, local variations in matrix density may hide variations in the composition of the SiBC layers leading to different kinetics of oxidation. Thus, in the case of the composite F, the densities are more uniform but the times to failure are still dispersed.

In the same manner, the frequency is an important parameter for the time to rupture : the closing and opening of the cracks allow the ingress of oxygen. This phenomenon is more pronounced at higher frequencies. Thus, at 20Hz, it has been shown that the amount of glass was large (figure 31) whereas the times to rupture were the lowest (figures 13 and 28).

The viscosity of the protection probably affects its efficiency. Indeed, it seems that the frequency effect is more marked at low temperature (when the glass is more viscous) and particularly under low stresses. At higher stresses,

the creep phenomena become significant at 1200°C which explains that the times to rupture are comparable with the ones at 700°C under high stresses.

VI - CONCLUSION

The behavior of SiC/SiBC composites was investigated at high temperatures under oxidizing atmosphere. Static and cyclic fatigue tests were performed at 700°C and 1200°C.

The results demonstrated the role of the SiBC matrix which oxidizes from 700°C leaving the production of a glass that seals the cracks created by the mechanical loading. The glass formed at 1200°C was analyzed and revealed to be composed of Si, B and O with a significant amount of C, particularly in the intratow cracks.

Thanks to this protection, the rigidity losses due to carbon oxidation are considerably slowed down and the times to failure are enhanced compared to standard SiC/SiC composites.

The ultimate failures of composite were attributed to local bonding between the fiber and the matrix due to radial fiber displacement when the carbon interphase is oxidized and to the formation of glass bridges in the resulting contact zone. Above 1200°C, the failure mechanisms are activated by the creep of the fibers and the oxidation may enhance fiber weakening.

The loading frequency appeared to exert a significant influence on the lifetimes related to the viscous nature of the sealing glass : **at higher frequency, the efficiency of the protection is lower.**

This work provided a data base and the physical foundation for a comprehensive determination of the main mechanisms occurring at high temperature under air and mechanical loading. Associated with two previous studies on the influence of the temperature on damage and on the creep behavior [Carrère 1996], it concludes the characterization of the SiC/SiBC composite mechanical behavior at high temperature.

REFERENCES

[Bodet 1993]

Bodet R. "Comportement à la rupture à chaud et en fluage, évolution microstructurale de fibres issues de précurseurs organosiliciés", Thèse de Doctorat n°986, Université de Bordeaux I, 1993

[Carrère 1996]

Carrère P. "Caractérisation thermomécanique d'un composite de type SiC/SiC", Thèse de Doctorat n°1592, Université de Bordeaux I, to be published

[Cutard 1993]

Cutard T., Huger M., Fargeot D., Gault C., "Ultrasonic characterization at high temperature of damage in ceramic composites subjected to tensile stresses", Proc. of HT-CMC1, Eds. Naslain R., Lamon J., Doumeingts, Publis. Woodhead, 699-706 (1993)

[Filipuzzi 1991]

Filipuzzi L., "Oxydation des composites SiC/SiC et de leurs constituants : approche expérimentale, modélisation et influence sur le comportement mécanique", Thèse de Doctorat n°593, Université de Bordeaux I, 1991

[Fox 1995]

Fox S., Nguyen Q., "Oxidation kinetics of enhanced SiC/SiC", Proc. of 19 Ann. Conf. on Comp. and Adv. Mat., Cocoa Beach Florida, Am. Cer. Soc., 877-884 (1995)

[Goujard 1994]

Goujard S., Vandembulcke L., Tawil H., "Oxidation tests of carbonaceous composite materials protected by Si-B-C CVD coatings", Thin Solid Films, 245, 86-97 (1994)

[Guillaumat 1994]

Guillaumat L., "Microfissuration des CMC : relation avec la microstructure et le comportement mécanique", Thèse de Doctorat n°1056, Université de Bordeaux I, 1994

[Pluvinage 1993]

Pluvinage P., Parvizi-Majidi A., Chou T. W. "High temperature behavior of 2D-woven and 3D braided SiC/SiC composites", Proc. of HT-CMC1, Eds. Naslain R., Lamon J., Doumeingts, Publis. Woodhead, 675-682 (1993)

[Ropert 1996]

Ropert J., "Détermination des propriétés interfaciales et des effets de rugosité dans un composite de type SiC/PyC/SiC", Rapport de DEA, Université de Bordeaux I

[Simon 1984]

Simon G., Bundell A., "Creep behaviour and structural characterization at high temperatures of Nicalon SiC fibres" J. of Mat. Sci., 1984, 19, pp. 3658-3670

Résumé

Dans les composites SiC/PyC/SiC, initialement développés pour des applications structurales à hautes températures, l'interface de pyrocarbone est sensible à l'oxydation. L'addition de bore dans la matrice favorise la formation d'un verre qui permet la cicatrisation des fissures. Le comportement thermomécanique de ce matériau SiC/SiBC a donc été étudié à des températures comprises entre 700°C et 1200°C, sous atmosphère inerte ou oxydante en traction uniaxiale, en fatigue statique ou cyclique. Ce travail a permis de déterminer la contribution des contraintes résiduelles sur la fissuration matricielle, l'influence de l'état d'endommagement initial de la matrice sur la vitesse de fluage et enfin les mécanismes de comportement et de rupture à chaud sous air qui dépendent de la vitesse de mise en place de la protection vitreuse et de son étanchéité.

Mots clés : composites SiC/SiC et SiC/SiBC, endommagement, fluage, fatigue, haute température, essais thermomécaniques, oxydation.

Abstract

In SiC/PyC/SiC composites, initially developed for structural applications at high temperatures, the pyrocarbone interphase is highly sensitive to oxidation. In order to protect this interphase, boron is added to the matrix which allows the formation of a glass that seals the cracks. The thermomechanical behavior of these SiC/PyC/SiBC composites was therefore investigated at temperatures between 700°C and 1200°C, in inert or oxidizing atmosphere, under uniaxial tension, in static or cyclic fatigue. This work showed the contribution of thermal residual stresses on the matrix cracking, the influence of the initial matrix damage on the creep rate and, finally, the behavior and rupture mechanisms at high temperatures in air which depend on the sealing rate and on glass airtightness.

Keywords : SiC/SiC and SiC/SiBC composites, damage mechanisms, creep, fatigue, high temperature, thermomechanical testings, oxidation.