

N° d'ordre : 3484

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par **Mlle Emmanuelle GARITTE**

Ingénieur E.N.S.C.P.B.

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

Etude de l'oxydation/corrosion des composites céramiques

Soutenue le : 6 décembre 2007

Après avis de :

MM.	G. FANTOZZI	Professeur I.N.S.A. Lyon	Rapporteurs
	F. TEYSSANDIER	Directeur Recherche Perpignan	

Devant la commission d'examen formée de :

MM.	Y. LEPETITCORPS	Professeur Bordeaux I	Président
	C. LOUCHET	Ingénieur S.P.S.	
	G. FANTOZZI	Professeur I.N.S.A. Lyon	
	A. GUETTE	Professeur Bordeaux I	
	F. REBILLAT	Maître de conférences Bordeaux I	
	F. TEYSSANDIER	Directeur Recherche Perpignan	

A Dominique

Ton courage malgré les épreuves
M'a donné la force de me battre

Remerciements

Je tiens à remercier Monsieur Alain Guette, Directeur du L.C.T.S., de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et permis de réaliser ainsi ce travail de thèse.

Messieurs Alain Guette, Professeur à l'Université Bordeaux I, et Francis Rebillat, Maître de conférences à Université Bordeaux I, ont co-dirigé cette étude. Je tiens à leur exprimer toute ma gratitude pour leur disponibilité et leurs conseils avisés.

Messieurs Gilbert Fantozzi, Professeur à l'INSA de Lyon, et Francis Teyssandier, Directeur de recherche à Perpignan, m'ont fait l'honneur de juger cette thèse. Je leur adresse mes sincères remerciements pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail.

Monsieur Yann Le Petitcorps, Professeur à l'Université Bordeaux I, a bien voulu prendre part au jury de thèse. Je lui suis profondément reconnaissante d'avoir présidé ce jury.

Je remercie Caroline Louchet et Michel Cataldi, Ingénieurs à snecma Propulsion Solide, qui ont suivi avec attention mon travail et ont contribué par leurs discussions et précieux conseils à faire avancer cette étude.

J'exprime également mes sincères remerciements à Thierry Piquero, Ingénieur Chercheur au C.E.A., pour ses conseils avisés.

Ce travail s'est inscrit dans le cadre d'un Contrat Programme de Recherche (C.P.R.) « Modélisation-Extrapolation-Validation de la DDv des CMCs » regroupant la DGA, Snecma Propulsion Solide et différents laboratoires : MATEIS (INSA Lyon), PROMES (Perpignan), LMT (Cachan) et LCTS (Pessac). Je remercie toutes les personnes ayant participé à ce C.P.R. et plus particulièrement Sébastien Wéry (son étude thermodynamique m'a aidée à comprendre les mécanismes d'oxydation).

Au cours de cette étude, des collaborations externes ont vu le jour, en particulier avec le CECAMA pour les caractérisations physico-chimiques. Un grand merci à Christine Labrugère

et Michel Lahaye pour leur disponibilité en fin de thèse et leur aide précieuse dans l'analyse des couches d'oxydes.

Je remercie Mathieu Boyer, Delphine Mousset et Julien Basset pour avoir apporté lors de leurs stages ingénieurs des pierres à l'édifice. Merci pour leur minutie et leur sympathie.

Je tiens également à remercier Georges Saquet, François Mollet, Vincent Couronneau et Sébastien Couthures, Techniciens au LCTS, pour leur constante disponibilité et leurs conseils face aux aléas techniques.

Je salue tous les Permanents, Thésards, Post-doc et Stagiaires que j'ai croisé au cours de ces trois années passées au LCTS. Un merci particulier à Pascal, Nicolas, le petit ludo, Marie-Paule, Sébastien, Zélie, Nathalie, Laurence, Cécile, Jérôme et Jean-Marc pour leur amitié et leur soutien au cours de ces trois années. Grand merci à Christianne qui a été ma collègue de bureau pendant les deux dernières années de la thèse pour m'avoir soutenue et encouragée dans la phase de rédaction et bon courage pour la dernière ligne droite.

J'exprime toute ma reconnaissance et ma profonde gratitude à ma famille pour m'avoir soutenu et encouragé jusqu'au bout. Un merci particulier à Camille ma copine de toujours ainsi qu'à toute sa famille. Merci à Frédéric pour m'avoir accompagné jusqu'à l'aboutissement de mon doctorat.

SOMMAIRE

Nomenclature	9
--------------	---

Introduction Générale	11
-----------------------	----

Chapitre I : De l'intérêt d'utiliser des composites à matrice séquencée

I-1) Les composites à matrice céramique CMC type C/SiC ou SiC/SiC	17
I-2) Différents systèmes autocicatrisants basés sur la formation de borosilicates	20
I-3) Composites à matrice séquencée type Si-B-C	24
I-4) Prédiction de la durée de vie des CMC	33

Chapitre II : Procédure expérimentale

II-1) Les constituants du composite type A410	47
II-2) Présentation des matériaux de l'étude	48
II-3) Equipements de traitements thermiques	50
II-4) Différents modèles d'oxydation	52
II-5) Techniques de caractérisation	58

Chapitre III : Conditions de cicatrisation sous atmosphère sèche

III-1) Volatilisation de l'oxyde formé	65
III-2) Lois cinétiques d'oxydation de B ₄ C	69
III-3) Lois cinétiques d'oxydation de Si-B-C	75
III-4) Effets de synergie entre les constituants de la MAC	90
III-5) Prévion des conditions de cicatrisation de fissures modèles à partir des données obtenues sur dépôts plans	103
III-6) Conditions expérimentales de cicatrisation de fissures planes dans des composites réels	106
III-7) Bilan sur l'auto-cicatrisation des composites réels	111

Chapitre IV : Conditions de cicatrisation sous atmosphère humide

IV-1) Volatilisation de l'oxyde formé en présence de vapeur d'eau	117
IV-2) Lois cinétiques d'oxydation de B ₄ C en présence de vapeur d'eau	123
IV-3) Approche de l'oxydation de Si-B-C en présence de vapeur d'eau	130
IV-4) Prévion des conditions de cicatrisation de fissures modèles à partir des données obtenues sur dépôts plans de B ₄ C	133
IV-5) Conditions de cicatrisation de fissures modèles en présence de vapeur d'eau	137
III-6) Bilan sur l'auto-cicatrisation des composites réels	152
Conclusion Générale	159

Nomenclature

D	Diffusivité effective du gaz	cm ² /s
e	Ouverture de la fissure matricielle	μm
Ea	Energie d'activation	J/mol
k _i	Constante interfaciale en variation de masse	mg/cm ² .h
k _l	Constante linéaire de volatilisation en variation de masse	mg/cm ² .h
k' _l	Constante linéaire de volatilisation en épaisseur	μm ² /h
k _p	Constante parabolique d'oxydation en variation de masse	mg/cm ² .h
k' _p	Constante de vitesse parabolique d'oxydation en épaisseur	μm ² /h
kr	Constante de vitesse de récession	μm/h
L	Longueur de diffusion	μm
M	Masse molaire	g/mol
P	Pression	Pa
Q	Flux molaire	mol/m ² .h
R	Constante des gaz parfaits	J/mol.K
S	Largeur de la couche de B ₄ C dans la matrice	μm
T	Température	K
V	Vitesse des gaz en zone froide	m ² /s
V _m	Vitesse des gaz en zone chaude	m ² /s
x(B ₂ O ₃)	Epaisseur de B ₂ O ₃ formée	μm
x(B ₄ C)	Epaisseur de B ₄ C consommée	μm
x(fissure)	Epaisseur d'oxyde présente dans la fissure	μm
ρ	Masse volumique	g/cm ³

Introduction Générale

Le développement de matériaux composites est lié à l'évolution du cahier des charges des matériaux pour l'industrie aéronautique. En effet, pour limiter la consommation d'énergie, les matériaux doivent être plus légers et résistants aux hautes températures (supérieures à 1000°C) [Christin 2001]. Les superalliages à base de nickel ou de cobalt utilisés jusqu'alors en tant que matériaux de structure ne répondent pas à ces nouvelles attentes. Dans un premier temps, des céramiques monolithiques de SiC ont été utilisées car elles sont réfractaires, légères et rigides [Naslain 2003]. Toutefois, leur fragilité intrinsèque rend impossible l'utilisation de ces composés dans les moteurs d'avion. Afin de remédier à ce problème, des composites à matrice céramique (CMC) renforcée uni ou multidirectionnellement par des fibres céramiques ont été mis au point. En plus de conserver les propriétés intrinsèques des céramiques monolithiques, les CMC perdent leur fragilité de par la présence du renfort fibreux. Ainsi, l'industrie aéronautique et spatiale a utilisé des composites carbone/carbone pour des structures très chaudes comme par exemple les tuyères d'engins balistiques ou les fusées [Christin 2001].

Des études ont été menées sur les composites à matrice céramique de type C/C ou SiC/SiC afin d'évaluer leurs propriétés mécaniques et leur durée de vie dans des conditions environnementales sévères (type gaz de combustion dans des moteurs d'avion). Toutefois, une dégradation chimique a été mise en évidence sous atmosphère oxydante ou corrosive conduisant à une rupture prématurée du matériau [Lamouroux 2001]. Différents systèmes de protection ont été considérés comme l'utilisation de couches autocicatrisantes internes ou externes [Goujard 1994, Lamouroux 1999]. Snecma Propulsion Solide a élaboré une matrice céramique multiséquencée autocicatrisante par association de plusieurs céramiques dans le système (Si, B, C). L'introduction d'espèces borées dans la matrice permet d'abaisser la température d'autocicatrisation des composites. En effet, un oxyde de bore liquide est formé dès 460°C. Ces nouveaux matériaux doivent résister plusieurs centaines d'heures sous atmosphère oxydante pour des températures inférieures ou égales à 1100°C [Bouillon 2002].

Cependant, les atmosphères de combustion ne contiennent pas seulement de l'oxygène, nécessaire à la formation de l'oxyde cicatrisant, mais aussi de la vapeur d'eau, responsable de la volatilisation importante de l'oxyde de bore. Ce phénomène entraîne une limitation de la durée de vie des composites à matrice dite autocicatrisante (MAC).

Ce sujet de thèse (Oxydation/corrosion de composites céramiques) fait partie du Contrat Programme Recherche (CPR) Modélisation – Extrapolation – Validation de la DDv des CMCs regroupant la DGA, Snecma Propulsion Solide et différents laboratoires : PROMES (Perpignan), MATEIS (Insa Lyon), LMT (Cachan) et LCTS (Pessac). L'objectif de ce programme scientifique est **de disposer des connaissances et modèles nécessaires à l'établissement de diagrammes de durée de vie validés dans le cas de sollicitations simples**. Cette thèse concerne l'étude physico-chimique du comportement en oxydation des différents constituants de la matrice autocicatrisante (MAC). Ces données cinétiques seront ensuite utilisées par le LMT pour modéliser le comportement mécanique des composites à matrice MAC sous atmosphère oxydante afin de prévoir leur durée de vie.

Le but de cette étude est dans un premier temps d'étudier les mécanismes d'oxydation de chaque constituant des composites à matrice autocicatrisante sous atmosphère sèche et

humide (environnement gazeux proches des conditions d'utilisation). Puis, les lois cinétiques d'oxydation sont établies pour les différents constituants de la MAC sous ces divers environnements gazeux. Par ailleurs, la stabilité thermique et chimique de l'oxyde cicatrisant est abordée également sous ces deux atmosphères. De plus, l'oxyde formé in-situ peut s'écouler dans la fissure matricielle et entrer en contact avec les autres éléments de la MAC. Il est donc nécessaire d'étudier les effets d'interaction pouvant intervenir entre les constituants et leur impact sur la vitesse d'oxydation des matériaux en contact avec l'oxyde de bore. Ainsi, par comparaison des vitesses de formation de l'oxyde et celles de sa volatilisation, il est possible de prévoir les conditions de température et de composition de la phase gazeuse permettant la cicatrisation des fissures matricielles. Finalement, des essais de cicatrisation de fissures matricielles planes modèles au sein de composites à matrice auto cicatrisante sont effectués sous atmosphère sèche et humide afin de valider les conditions de cicatrisation (température, composition de la phase gazeuse, vitesse des gaz) prévues.

Ce mémoire est articulé autour de quatre chapitres synthétisant les principaux résultats. Trois articles et un projet de publication rédigés en anglais viennent compléter cette synthèse.

Le mémoire débute avec la description des composites à matrice céramique de type SiC/SiC. Les études menées sur leur résistance à l'oxydation ont mis en évidence la nécessité d'introduire des systèmes autocicatrisants pour une utilisation de ces derniers dans une large gamme de température. Un état de l'art est présenté sur différents systèmes de protection conduisant à la formation d'un borosilicate. Puis, le composite à matrice autocicatrisante est décrit. Un bilan des travaux portant sur la résistance à l'oxydation de ce type de composite est présenté en insistant sur le comportement des verres borosilicatés assurant le bouchage des fissures matricielles sous atmosphère oxydante.

Le deuxième chapitre commence avec la présentation des différents constituants des composites à matrice autocicatrisante (en terme de composition) ainsi que des matériaux de l'étude. Puis, les dispositifs de traitement thermiques permettant l'étude de l'oxydation des matériaux sous atmosphère contrôlée sont décrits. Les différents modèles nécessaires pour écrire les lois cinétiques d'oxydation sont détaillés ainsi que le modèle développé pour prévoir les conditions de bouchage d'une fissure matricielle à partir des lois cinétiques établies pour les différents constituants de la matrice autocicatrisante. Afin de valider les mécanismes d'oxydation mis en jeu dans une fissure matricielle, il est nécessaire de déterminer la composition de l'oxyde formé par des analyses physico-chimiques (telles que la microsonde électronique, la spectroscopie d'électrons Auger, la spectroscopie de photons X ou la microspectrométrie Raman). De plus, afin de localiser l'oxyde formé au sein de la fissure matricielle, des observations morphologiques sont faites (Microscopie électronique à balayage, microscope optique). Les caractéristiques de ces différentes techniques sont présentées.

Le troisième chapitre regroupe les résultats obtenus sous atmosphère sèche. Tout d'abord, les mécanismes d'oxydation des constituants de la MAC sont présentés. Nous nous sommes attachés à délimiter les domaines d'isomécanisme en terme de température et de pression partielle en oxygène. Pour chaque domaine identifié, l'énergie d'activation et l'ordre partiel associé à l'oxygène ont été déterminés afin d'établir les lois cinétiques d'oxydation. Puis, les effets d'interaction chimique entre l'oxyde formé par oxydation des différentes couches matricielles tel que le B_2O_3 et les constituants voisins tels que les fibres SiC ou la couche de Si-B-C sont étudiés. Les conditions de cicatrisation d'une fissure matricielle sont établies à partir des données cinétiques d'oxydation de B_4C en fonction de la température ou de la

composition de la phase gazeuse. Finalement, les résultats expérimentaux obtenus lors de l'oxydation de fissure matricielle plane modèle sont détaillés en terme de variation de masse et interprétés en se basant sur les observations morphologiques (pour mettre en évidence la présence du bouchon d'oxyde et sa localisation) et les analyses physico-chimiques. Les temps de cicatrisation expérimentaux sont comparés avec les temps estimés par le modèle.

Le quatrième chapitre regroupe les résultats obtenus sous atmosphère oxydante humide. La stabilité thermique et chimique des verres borosilicatés en présence de vapeur d'eau est évaluée. Puis, les mécanismes d'oxydation des constituants de la MAC ont été identifiés afin de définir les conditions environnementales (température, composition de la phase gazeuse et vitesse des gaz) conduisant à une oxydation passive (par formation d'une couche d'oxyde). L'effet des deux espèces oxydantes (O_2 et H_2O) est discuté afin d'établir leurs lois cinétiques d'oxydation. Les conditions de cicatrisation d'une fissure matricielle sont établies à partir des données cinétiques d'oxydation de B_4C en fonction de la température, de la composition de la phase gazeuse ou de la vitesse des gaz. Par ailleurs, l'effet du cyclage thermique sur le maintien du bouchon d'oxyde est abordé. Finalement, les résultats expérimentaux obtenus lors de l'oxydation de fissure matricielle plane modèle sont détaillés en terme de variation de masse, d'observations morphologiques (pour mettre en évidence la formation du bouchon d'oxyde) et d'analyses physico-chimiques. Les temps de cicatrisation expérimentaux sont comparés avec les temps estimés par le modèle.

BIBLIOGRAPHIE

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

[Christin 2001] F. Christin, Design, Fabrication and Application of C/C, C/Si and SiC/SiC composites, High temperature ceramic matrix composites, HT-CMC 4, éd par Krenkel W., Naslain R., Munich, Allemagne 731-743 (2001)

[Goujard 1994] S. Goujard, L. Vandenbulcke & H. Tawil, The oxidation behaviour of two- and three-dimensional C/SiC thermostructural materials protected by chemical-vapour deposition polylayers coatings, J. Materials Science **29** (1994) 6212-6220

[Lamouroux 1999] F. Lamouroux, S. Bertrand, R. Pailler, R. Naslain & M. Cataldi, Oxidation-resistant carbon-fiber-reinforced ceramic-matrix composites, Composites Science and Technology **59** (1999) 1073-1085

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

[Naslain 2003] R.R. Naslain, SiC matrix composites materials for advanced jet engines, MRS bulletin (septembre 2003) 654-658

Chapitre I : De l'intérêt d'utiliser des composites à matrice séquencée

Synthèse

Les composites à matrice céramique (CMC) remplacent progressivement les alliages métalliques notamment dans les parties chaudes des moteurs d'avions. En effet, ils permettent un gain de masse notable tout en conservant une bonne tenue en température. Après une brève description des CMC, leur tenue à l'oxydation est présentée. La formation de fissures matricielles ou encore le réseau poreux conduit à devoir utiliser des systèmes autocicatrisants. Différents systèmes ont été étudiés dans la littérature. Seuls les systèmes basés sur la formation de borosilicates seront présentés dans ce chapitre. Finalement, le système autocicatrisant utilisé dans cette étude est décrit.

I-1) Les composites à matrice céramique CMC type C/SiC ou SiC/SiC	17
I-1)-a. Description	17
I-1)-b. Tenue à l'oxydation et durée de vie	17
I-2) Différents systèmes autocicatrisants basés sur la formation de borosilicates	20
I-2)-a. Principe de l'autocicatrisation	20
I-2)-b. Ajout de couche d'oxyde dans la matrice	21
I-2)-c. Introduction de mélanges de céramiques dans la matrice conduisant à la formation d'oxydes in-situ	22
I-3) Composites à matrice séquencée type Si-B-C	24
I-3)-a. Description du matériau	24
I-3)-b. Tenue à l'oxydation des différents constituants	24
I-3)-c. Tenue à l'oxydation du composite à matrice Si-B-C	28
I-3)-d. Comportement des borosilicates sous atmosphères oxydantes	29
I-4) Prédiction de la durée de vie des CMC	33
I-4)-a. Composites C/SiC	33
I-4)-b. Composites SiC/Matrice Auto Cicatrisante (MAC)	34

Les composites à matrice céramique (CMC) tels que les C/SiC ou SiC/SiC sont couramment utilisés pour des applications dans les domaines de l'aéronautique et du spatial pour leurs bonnes propriétés thermomécaniques et pour leur résistance sous atmosphère oxydante et/ou corrosive [Lamouroux 1992, Filipuzzi 1994, Boitier 2002, Naslain 2003]. Toutefois, ces matériaux peuvent présenter des fissures matricielles (dus à leur élaboration ou à des sollicitations mécaniques) qui sont des chemins d'accès privilégiés pour les espèces oxydantes et corrosives. L'accès de l'oxygène sera limité si les fissures sont bouchées rapidement par l'oxyde formé par oxydation des constituants de la matrice. Cependant, la formation de la couche protectrice de silice (par oxydation directe du SiC) n'intervient que pour des températures supérieures ou égales à 1000°C [Filipuzzi 1994]. Afin de boucher ces fissures et ainsi augmenter la durée de vie de ces matériaux pour des températures comprises entre 600 et 1000°C, des composés susceptibles de produire un oxyde dans le domaine des basses températures ($T \geq 500^\circ\text{C}$) tels que les composés borés ont été introduits dans les composites soit en interphase [Jacques 1995, Sheldon 1996, Jacobson 1999], soit directement dans la matrice [Goujard 1994a, Goujard 1994b, Naslain 2004a]. L'introduction de bore dans les composites permet de former un oxyde de bore liquide dès 460°C [Piquero 1993]. Sa faible viscosité lui permet de boucher les fissures matricielles. La volatilisation de l'oxyde de bore peut être limitée par formation d'un borosilicate (réaction avec la silice formée in situ par oxydation du composite).

I-1) Les composites à matrice céramique CMC type C/SiC ou SiC/SiC

I-1)-a. Description des matériaux

Ces matériaux sont constitués de renforts fibreux (carbone ou SiC) dans une matrice de SiC obtenue soit par infiltration chimique en phase vapeur (CVI), soit par voie liquide, soit par voie céramique. Les avantages des céramiques non oxyde type SiC sont d'être réfractaires (résistant en température jusqu'à environ 2000°C), légers (masse volumique = 3,2g/cm³), résistant au fluage et à l'oxydation (par formation d'une couche de silice passivante) [Naslain 2003].

D'autre part, ces composites présentent un comportement tenace que n'ont pas les constituants pris séparément. Ceci est obtenu en optimisant l'interface fibre/matrice. Les matériaux d'interface, constituant l'interphase, sont caractérisés par une structure en feuillet avec une faible résistance au cisaillement afin de favoriser la déviation en mode II des fissures matricielles [Naslain 1998]. Les matériaux couramment utilisés comme interface sont le pyrocarbone (PyC) ou le nitrure de bore hexagonal (hex-BN). Les plans (002) de ces matériaux doivent se retrouver parallèles à l'axe de la fibre. La liaison fibre/interphase doit être ni trop faible (limiter la déliaison complète de la fibre sur une grande longueur) ni trop forte (les fissures initiées dans la matrice ne se propagent pas tel dans un matériau monolithique).

Sous charge, des microfissures et des déliaisons fibre/matrice se forment donnant au composite ses propriétés de rupture non fragile. Toutefois, ces dommages contribuent à haute température à une accélération de l'oxydation du composite en facilitant la diffusion de l'oxygène. La tenue à l'oxydation de ces matériaux est donc un paramètre important pour l'application de ces matériaux dans les parties chaudes des moteurs d'avion [Naslain 2004b].

I-1)-b. Tenue à l'oxydation

Dans les conditions d'application, la rupture du composite est liée à celle des fibres. La durée de vie de ces fibres dépend notamment de la température et de la quantité d'oxygène qui les atteint [Gauthier 2006]. Les fissures matricielles constituent autant de chemins d'accès pour l'oxygène vers l'interphase et les fibres [Filipuzzi 1994]. La résistance à l'oxydation d'un

matériau composite ne sera liée qu'à la capacité de la matrice à protéger les fibres en consommant l'oxygène lors de son oxydation et/ou en formant rapidement une couche d'oxyde capable de boucher ces fissures. La cicatrisation sera d'autant plus dure à atteindre qu'une charge mécanique appliquée maintiendra ces fissures ouvertes accélérant la dégradation des composites [Mei 2006].

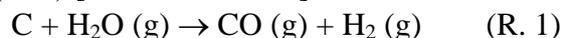
► Comportement des C/SiC

Les composites à renforts carbonés et matrice SiC infiltrée par CVI (Chemical Vapor Infiltration) sont initialement préfissurés, suite à l'étape de refroidissement dans le processus de fabrication [Lamouroux 1992, Cheng 2002, Zhang 2006]. Ces fissures matricielles résultent des différences de coefficient d'expansion thermique (CTE) entre la fibre et la matrice.

Afin de protéger ces matériaux fissurés et boucher les fissures matricielles, une couche externe ou seal-coat de carbure de silicium est déposée par CVD en surface du composite. Toutefois, cette couche externe se fissure aussi pour des températures inférieures à celle de dépôt de par la différence de CTE. Ces microfissures ainsi que les micropores présents (au sein du composite) sont des voies d'accès privilégiées pour les espèces oxydantes conduisant à une rapide oxydation des phases carbonées (fibre et interphase) [Vix-Guterl 2001, Pailler 2003, Wu 2006a].

Sous oxygène sec, seules des pertes de masse sont enregistrées lors d'essais d'oxydation sur des composites 3D C/PyC/SiC pour des températures comprises entre 600 et 1200°C [Lamouroux 1992, Wu 2006a].

En présence de vapeur d'eau seule, aucune perte de masse n'est observée pour des températures inférieures ou égales à 900°C [Yin 2003]. En effet, d'une part, la réaction entre le carbone et la vapeur d'eau conduit à la formation de CO et H₂ qui sont des inhibiteurs d'oxydation du carbone (R. 1) [Vix-Guterl 2001].



D'autre part, la vapeur d'eau peut être adsorbée sur les sites actifs des fibres de carbone, bloquant ainsi leur oxydation par l'oxygène [Vix-Guterl 2003, Avril 2005a].

Par contre, la combinaison de l'oxygène à de la vapeur d'eau conduit à des pertes de masse non négligeables pour des températures inférieures à 900°C (équivalentes à celles mesurées sous oxygène sec) [Yin 2003]. A partir de 1200°C, les pertes de masse diminuent notamment par formation d'une couche de silice, accélérée en présence de vapeur d'eau.

Ces matériaux composites, bien que prometteurs pour des applications de type aérospatial, sont trop sensibles à l'oxydation et la protection par ajout d'une couche de seal-coat de SiC est insuffisante dans le domaine des températures inférieures à 1200°C. La forte dégradation de ces composites à plus basse température est liée à une oxydation catastrophique des fibres de carbone. Il paraît logique de remplacer ces fibres par des fibres SiC afin de pallier à ce problème.

► Comportement des SiC/SiC

Les différents types de SiC constituant le composite présentent des CTE proches (fibre Hi-Nicalon : $3,6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$; matrice SiC CVD : $4,6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [Yang 2002]) limitant ainsi la formation de microfissures matricielles. La matrice SiC peut être élaborée par CVI ou par MI (Melt Infiltration). Le composite à matrice SiC, obtenue par CVI, est poreux (entre 5 et 15%) alors que celle (Si+SiC) obtenue par MI est quasi dense [More 2001]. En effet, la structure fibreuse du composite limitant l'accès des gaz réactifs vers le cœur du composite, des macroporosités sont présentes. Le comportement en oxydation de ces matériaux va dépendre notamment de la nature de l'interphase.

Dans le cas de composites SiC/PyC/SiC, les différences de CTE entre les fibres SiC et l'interphase et entre la matrice et l'interphase conduisent à des délaiisons locales [Wu 2006]. Ces délaiisons ainsi que les microfissures matricielles ouvrant l'accès aux espèces oxydantes, la couche de PyC s'oxyde et des pores annulaires se forment autour des fibres [Filipuzzi 1994, Kleykamp 1995]. L'espèce oxydante doit alors diffuser dans le pore pour poursuivre l'oxydation du PyC (Figure I-1). Toutefois, l'oxygène peut également réagir avec le SiC qui constitue les parois du pore. Il y a donc compétition entre la diffusion des espèces oxydantes dans le pore et leurs réactions avec le SiC (fibre ou matrice). La formation de silice (de par son expansion volumique) peut entraîner le bouchage des pores suivant la température.

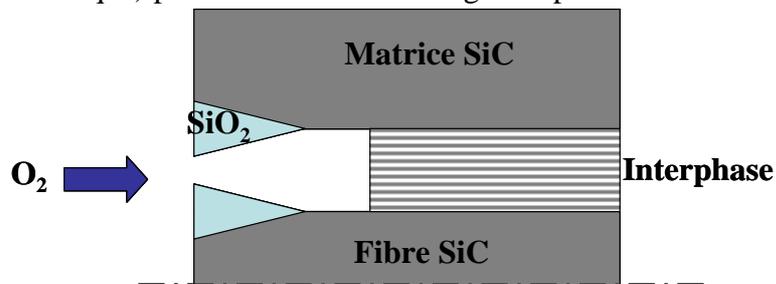


Figure I-1 : Mécanisme d'oxydation d'un composite SiC/PyC/SiC

Sous oxygène sec, pour des températures inférieures à 1100°C, seules des pertes de masse sont observées, liées à l'oxydation préférentielle du carbone de l'interphase. La cicatrisation par oxydation de la matrice est inefficace dans cette gamme de température. Par contre, pour des températures supérieures à 1100°C, un gain de masse est observé. Ce gain de masse est lié à la formation de silice par oxydation du SiC et une faible consommation de l'interphase de carbone. Cette couche de silice étant peu perméable à l'oxygène, sa vitesse de croissance (liée à la diffusion de O₂ dans SiO₂) diminue au cours du temps [Wu 2006b].

L'utilisation d'une interphase en nitrure de bore dans les composites SiC/SiC leur confère une meilleure résistance à l'oxydation sous air sec pour des températures modérées (environ 600°C) [Jacques 2000, Leparoux 1998, Naslain 2004].

L'oxydation de l'interphase en BN conduit à la formation de B₂O₃ liquide dès 460°C. La silice est formée par oxydation du SiC (fibre ou matrice) dès 900°C [Jacobson 1999]. Dans un composite, un verre borosilicate cicatrisant peut se former puisque l'oxyde de bore est un fondant et peut dissoudre la silice formée. La proportion de silice dissoute est déterminée à partir du diagramme de phase du système SiO₂-B₂O₃ (Figure I-2) [Rockett 1965].

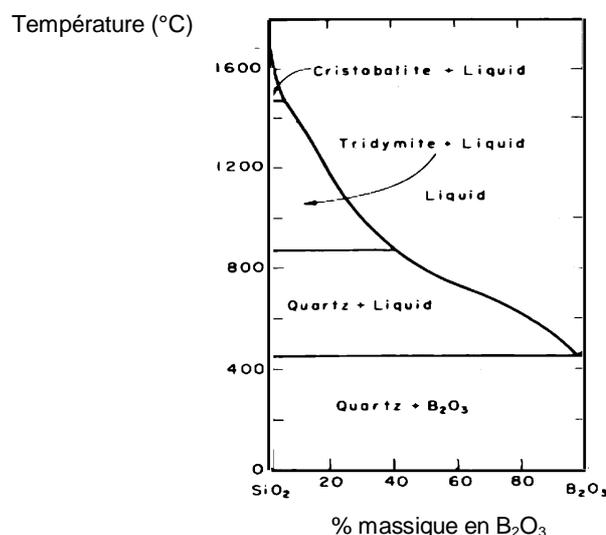
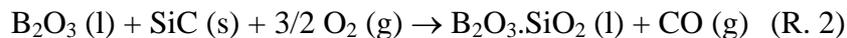


Figure I-2 : Diagramme de phases B₂O₃-SiO₂ [Rockett 1965]

En plus de dissoudre la silice, il est avancé que l'oxyde de bore peut réagir directement avec les fibres SiC pour former un borosilicate à 800°C sous air contenant 30 à 90% d'eau (R. 2) [Ogbuji 1998].



Par ailleurs, le B_2O_3 s'hydrolyse rapidement conduisant à la formation d'espèces $\text{H}_x\text{B}_y\text{O}_z$ (g) dont les plus stables thermodynamiquement sont HBO_2 , H_3BO_3 et $\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_6$ [Jacobson 2005]. La volatilisation du B_2O_3 dans un borosilicate conduit à un enrichissement progressif en silice de l'oxyde jusqu'à l'obtention d'une phase solide constituée uniquement de silice.

Le composite à matrice SiC CVI a une porosité importante et interconnectée ce qui facilite la diffusion des espèces gazeuses oxydantes, les dégradations du composite SiC/BN/SiC sont plus importantes.

Finalement, de par leurs propriétés, les composites SiC/SiC sont intéressants pour être utilisés comme composants thermostructuraux dans les parties chaudes des moteurs d'avion [Christin 2002]. Toutefois, ils peuvent présenter des résistances à l'oxydation insuffisantes notamment pour des températures inférieures à 1100°C [Wu 2006b]. Il est donc nécessaire d'améliorer la capacité du matériau à s'autoprotéger afin d'augmenter sa durée de vie. La voie privilégiée consiste à introduire dans la matrice ou en surface des éléments permettant de produire par oxydation des quantités plus importantes d'oxyde condensé dans une plus large gamme de température en accord avec celles d'utilisation.

I-2) Différents systèmes autocicatrisants

Afin d'apporter une protection (auto-cicatrisation) à ces matériaux, une couche de matériaux capable de produire un oxyde condensé en grande quantité dans un domaine de température fixé est introduite au sein de l'architecture de ces matériaux. Avant de décrire les principaux systèmes autocicatrisants mentionnés dans la littérature, les propriétés requises pour ces systèmes vont être présentées.

I-2)-a. Principe de l'autocicatrisation

Que cette couche soit externe (en plus de la matrice) ou interne, les propriétés requises pour être un système auto-cicatrisant sont identiques (Figure I-3) [Westwood 1996, Jacobson 2001] :

- Isolation de l'interphase PyC et du renfort fibreux

La couche doit être résistante à l'environnement chimique et particulièrement à la vapeur d'eau et présenter une faible perméabilité à l'oxygène.

- Auto-cicatrisation des fissures

Dans le cas où des fissures matricielles sont présentes, la couche doit pouvoir produire un oxyde ou être constituée d'oxyde de faible viscosité capable de boucher les fissures, éventuellement par écoulement.

- Compatibilité mécanique

La couche doit également présenter un coefficient d'expansion thermique (CTE) proche de celui du composite afin d'éviter la formation de fissures matricielles (réouvrant des chemins d'accès aux espèces oxydantes et corrosives).

- Compatibilité chimique

La couche doit être stable en température, c'est-à-dire ne pas subir de changement de phase résultant en une modification de volume et ne doit pas réagir avec les autres espèces constituant le matériau. De plus, afin que la couche soit capable de supporter les contraintes générées à la surface du matériau, elle doit avoir un faible module d'Young.

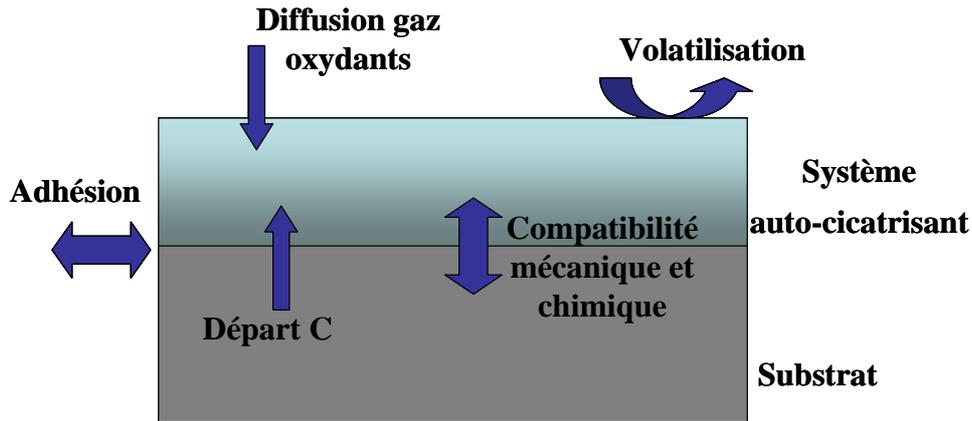


Figure I-3 : Propriétés d'un système auto-cicatrisant

Toutefois, à l'heure actuelle aucun matériau ne présente l'ensemble de ces propriétés. C'est pourquoi des systèmes multicouches sont utilisés, où chacune de ces couches remplit une ou plusieurs de ces conditions.

I-2)-b. Ajout de couche d'oxyde dans la matrice

Le mode de protection externe de type oxyde a d'abord été utilisé sur les composites carbone/carbone recouverts ou non par une couche externe de SiC [Mc Kee 1987, Gee 1991, Buchanan 1993, Hatta 2003]. Par la suite, ce type de protection a également été appliqué aux composites C/SiC [Cheng 2001] et SiC/SiC [Ferraris 2000].

L'ajout d'une couche externe d'oxyde de bore sur un composite C/C ne permet de le protéger contre l'oxydation sous air sec que pour des températures inférieures ou égales à 650°C [Gee 1991]. En combinant une couche externe de carbure de silicium (CVD) et une couche d'oxyde, les composites C/C sont protégés de l'oxydation pour des températures inférieures ou égales à 1000°C sous air sec [Mc Kee 1987, Gee 1991]. En effet, la couche de SiC joue le rôle de barrière de diffusion entre le verre et le substrat C/C et la mouillabilité de l'oxyde sur le SiC est meilleure que sur le carbone [Cheng 2001].

La limitation en température de la protection par une couche de B₂O₃ est due d'une part à sa capacité à absorber de l'eau à température ambiante et à se volatiliser à haute température sous air sec et d'autre part à sa viscosité qui diminue trop rapidement quand la température augmente [Cheng 2001].

Afin d'améliorer la stabilité en température de l'oxyde de bore, celui-ci est combiné à un autre oxyde tel que la silice. La capacité de bouchage de l'oxyde, fonction de sa volatilité et de sa capacité à mouiller le substrat, dépend de la composition en SiO₂ et B₂O₃ de ce dernier et de l'atmosphère gazeuse présente. L'oxyde optimal doit être riche en SiO₂ puisque la volatilisation de l'oxyde est d'autant plus importante que celui-ci est riche en B₂O₃ et le mouillage de l'oxyde sur la couche externe de SiC s'améliore avec l'augmentation de la teneur en SiO₂ [Buchanan 1993].

La stabilité thermique du B₂O₃ et/ou d'un borosilicate peut encore être améliorée en ajoutant notamment de l'aluminium [Bertrand 2004]. Gogotsi et al. ont ainsi mis au point une nouvelle interface contenant du bore, de l'aluminium et de l'azote (BAN) [Gogotsi 2005]. Sous atmosphère oxydante, il y a formation notamment de Al₁₈B₄O₃₃, stable jusqu'à 1900°C, et une phase liquide, dont la composition varie avec la température, capable de boucher les fissures matricielles. D'autre part, l'application d'une couche de SABB (mélange de SiO₂, Al₂O₃, B₂O₃, BaO) à la surface d'un composite SiC Nicalon/SiC lui apporte une résistance à l'oxydation lors d'une exposition de 100h sous air sec à 1200°C [Ferraris 2000].

Ces études mettent en évidence la résistance à l'oxydation apportée par une couche d'oxyde à la surface du matériau. Toutefois, cet oxyde pouvant se volatiliser et suivant sa viscosité, son épaisseur va varier au cours de son utilisation en température sous un environnement oxydant. L'introduction dans l'architecture du matériau de céramiques capables en s'oxydant de former un oxyde in-situ permettrait de fournir un oxyde en quantité suffisante et de composition adéquate au cours du temps.

I-2)-c. Introduction de mélanges de céramiques dans la matrice conduisant à la formation d'oxyde in-situ

Plusieurs types de céramiques peuvent être introduits dans la matrice afin de produire un oxyde comme les borures (B_4C , TiB_2 , SiB_x , ...), des nitrures (Si_3N_4 , ...) ou des carbures (SiC , ...). Trois systèmes ont été plus particulièrement étudiés dans la littérature : $HfB_2 - SiC$, $ZrB_2 - SiC$ et $B_4C - SiC$. La résistance à l'oxydation de ces systèmes est détaillée dans les paragraphes suivants.

► Système $HfB_2 - SiC$ ou $ZrB_2 - SiC$

Les diborures d'éléments métalliques tels que HfB_2 ou ZrB_2 ont l'avantage d'être stables jusqu'aux hautes températures. Ils présentent également des points de fusion très élevés (environ $3300^\circ C$ pour HfB_2 [Gasch 2004] et environ $3200^\circ C$ pour ZrB_2 [Handbook]). De plus, HfB_2 présente un CTE compris entre $5,3 \cdot 10^{-6}$ et $7,69 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, qui est assez proche de celui des fibres et de la matrice SiC .

La réaction d'oxydation de ces diborures peut s'écrire ainsi avec $Me = Hf$ ou Zr (R. 3).



Ces diborures s'oxydent de façon non significative pour des températures inférieures ou égales à $1200^\circ C$ avec notamment la formation de $B_2O_3 (l)$. Toutefois, pour des températures supérieures ou égales $1200^\circ C$, le B_2O_3 se volatilise rapidement et ne protège plus le matériau [Opeka 1999, Richet 2003].

Afin d'améliorer la résistance à l'oxydation de ces diborures, du carbure de silicium est introduit. En effet, la silice obtenue par oxydation du SiC est une barrière de diffusion efficace pour l'oxygène.

Le comportement en oxydation de ces mélanges diborures- SiC a été étudié sous air pour des températures inférieures à $1700^\circ C$. Tripp et al. ont montré que la teneur en SiC conduisant à la meilleure résistance à l'oxydation est de 20% volumique [Tripp 1973]. Cette composition permet de former la silice en plus grande quantité pour des températures supérieures à $1300^\circ C$. Toutefois, l'effet de l'ajout de SiC à ces diborures n'est bénéfique que si l'oxydation du SiC est passive (pression partielle en oxygène suffisante).

Le comportement de ces systèmes est également fonction de leur procédé d'élaboration [Richet 2003]. Ainsi, les essais d'oxydation menés sur des composites HfB_2-SiC , fabriqués par frittage sous charge, mettent en évidence qu'en dessous de $1350^\circ C$ leur comportement est proche de celui du diborure pur. L'oxydation du SiC n'intervient, ici de façon significative, que pour des températures supérieures ou égales à $1350^\circ C$ [Tripp 1973]. Par ailleurs, les échantillons obtenus par infiltration réactive de silicium liquide sur des préformes $HfB_2 + C$ sont composés de grains de HfB_2 entourés par une phase $Hf/B/Si/O$ [Richet 2003]. Un borosilicate est alors formé dès $800^\circ C$ pour ces échantillons par oxydation de la phase $Hf/B/Si/O$. La volatilisation du B_2O_3 est décalée vers les plus hautes températures et la résistance à l'oxydation est améliorée sur une plus large gamme de température. La dissolution de HfO_2 dans le borosilicate, bien que facilitée par la présence de B_2O_3 , n'intervient qu'à partir de $1600^\circ C$ [Davis 2003, Richet 2003].

Richet et al. ont classés les diborures selon leur résistance à l'oxydation [Richet 2003].



En effet, HfB_2 présente la meilleure résistance à l'oxydation car sa transition de phase n'intervient qu'à 1700°C alors qu'elle se produit dès 1100°C pour ZrB_2 .

► Système B_4C - SiC

Ce système a été plus particulièrement utilisé en tant que protection contre l'oxydation pour les composites C/C. Afin d'étudier la résistance en oxydation de ce système, des mélanges de poudres sont utilisés : coke, B_4C et SiC [Ogawa 1988] ou coke, B_4C et Si (SiC formé in situ) [Guo 1999, Fan 2003a, Fan 2003b, Raman 2005].

La résistance à l'oxydation de ces systèmes va être fonction de l'homogénéité du mélange. Ainsi, Fan et al. ont montré que le mélange des poudres (10% massique de B_4C + 8% massique de Si mis en solution dans du tétra hydrofurane) dans un broyeur à bille permettait d'avoir un matériau finement divisé homogène [Fan 2003a]. Ce principe de protection confère une très bonne résistance à l'oxydation du carbone pour des températures comprises entre 800 et 1400°C par formation d'une couche de borosilicate uniforme et continue pour des temps inférieurs ou égaux à 10h.

D'autre part, la résistance à l'oxydation de ces composites va également dépendre des proportions en SiC et B_4C . Pour un taux de coke constant égal à 70% massique (masse du composite $\approx 1,2\text{g}$), si le composite est riche en B_4C , le matériau est protégé pour des températures de l'ordre de 800°C [Raman 2005]. Pour les températures plus élevées, l'oxyde de bore étant très volatile, la protection ne sera plus assurée. L'augmentation de la teneur en SiC (jusqu'à 15% massique), pour un taux de coke = 70% massique, apporte une protection pour les températures supérieures à 1000°C par diminution de la volatilité de l'oxyde et en abaissant sa perméabilité à l'oxygène [Fan 2003b].

Le système SiC - B_4C conduit à la formation d'un borosilicate par dissolution de SiO_2 dans le B_2O_3 en accord avec le diagramme binaire (Fig. I-1-2) (à 1073K, dissolution jusqu'à 60% molaire de SiO_2 dans B_2O_3) [Ogawa 1988, Narushima 2003].

Ces systèmes ont également été utilisés en tant que revêtement protecteur pour des composites C/C [Piquero 1993]. Deux types de revêtement ont été étudiés : B_4C + SiC (dépôt obtenu par RCVD d'une couche mixte) ou B_4C - SiC (dépôt par RCVD de la couche de SiC sur celle de B_4C). Ces revêtements assurent la résistance à l'oxydation de substrats carbonés pour des températures inférieures à 800°C. Piquero et al. ont également montré qu'un revêtement constitué par une couche mixte était plus efficace que les systèmes à double couche notamment pour des températures plus élevées. En effet, l'oxydation d'une couche mixte conduit à la formation rapide d'un borosilicate protecteur, ce qui n'est favorisé dans le cas des doubles couches.

Sous air humide, la protection apportée par ces systèmes est quasi inexistante pour des températures comprises entre 700 et 1000°C et ce d'autant plus que le taux de B_4C est faible [Kobayashi 1995]. Les pertes de masse observées sont liées à la formation de H_3BO_3 (g) par réaction entre le B_2O_3 et H_2O . Pour les températures supérieures à 1100°C, ce mode de protection est plus efficace par formation d'une couche d'oxyde dense et homogène riche en silice. Par exemple, une couche d'oxyde formée à 1200°C pendant 10h sous air sec pour le ratio $\text{B}_4\text{C}/\text{SiC}$ le plus élevé conserve son pouvoir protecteur lors d'un essai ultérieur à 900°C sous air humide sur de longues durées ($\leq 100\text{h}$).

La formation in-situ d'une couche de borosilicate conduit à une bonne protection des substrats carbonés sur une large gamme de température (en jouant sur le ratio B_4C/SiC). Toutefois, la volatilisation importante du B_2O_3 sous air humide entraîne un fort abaissement du potentiel d'autocicatrisation de ces systèmes. Le couplage de plusieurs couches à l'intérieur de la matrice apportant chacune une protection sur des gammes de température différentes permettrait d'augmenter la résistance à l'oxydation des composites à matrices céramiques.

I-3) Composites à matrice séquencée type Si-B-C

Une nouvelle matrice constituée par un empilement de couches de carbures capables de former un borosilicate a été développée [Goujard 1994a, Goujard 1994b, Lamouroux 1999]. Après une brève description du matériau, le comportement en oxydation de chaque élément est présenté. Finalement, la résistance à l'oxydation de ce nouveau composite sous atmosphère oxydante ou corrosive est détaillée.

I-3)-a. Description du matériau

Ce composite à matrice séquencée type Si-B-C est actuellement élaboré par Snecma Propulsion Solide (SPS). Les fibres Hi-Nicalon (Nippon Carbon, Japan) sont regroupées sous forme de fils (contenant 500 fibres unitaires) tissés entre eux afin d'obtenir la préforme fibreuse. Une fine interphase de pyrocarbone est déposée par infiltration chimique en phase vapeur (CVI). La matrice est constituée d'un empilement de couches de B_4C , SiC, et Si-B-C (mélange de B_4C et SiC) déposée par des infiltrations chimiques en phase vapeur (CVI) successives sur la préforme fibreuse au cours de deux cycles d'infiltration distincts. Le matériau ainsi obtenu présente une porosité de 10 à 15%, distribuée en deux catégories : les macropores (pores entre les strates fibreuse infiltrées) et les micropores (à l'intérieur du fil) (Figure I-4).

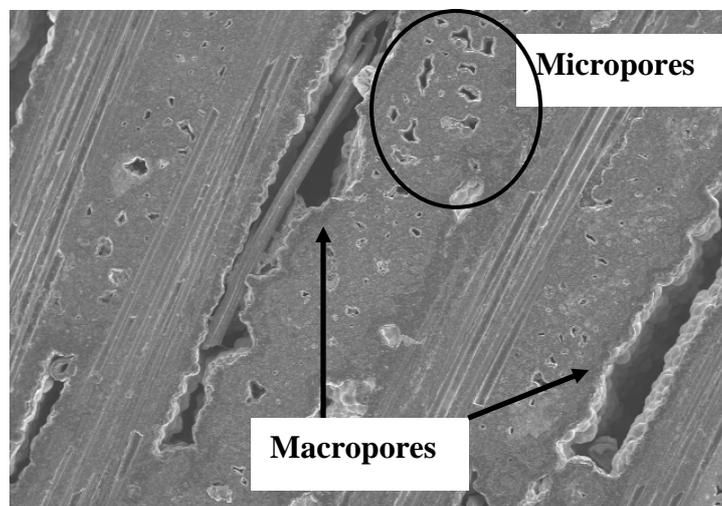


Figure I-4 : Micrographie MEB du composite SiC/Si-B-C à faible grossissement

I-3)-b. Tenue à l'oxydation des différents constituants

Afin de mieux appréhender le comportement du composite réel en oxydation, la tenue à l'oxydation de chacun des constituants est présentée.

a) Couche de SiC

La tenue en oxydation du SiC dépend fortement de l'atmosphère gazeuse dans laquelle ils sont placés et du mode d'élaboration du matériau (pureté et degré de cristallisation). Dans la matrice autocicatrisante, le SiC a été déposé par CVI. Afin de se rapprocher du comportement

du matériau réel, seule la réactivité du SiC de type (CVI / CVD) de haute pureté et proche de la stoechiométrie sous atmosphère oxydante sera abordée.

► Comportement sous atmosphère sèche

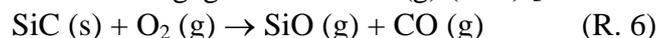
Ainsi, sous air ou sous oxygène sec, si la pression partielle en oxygène est suffisante (supérieure à 100 Pa pour des températures comprises entre 800 et 1200°C), une couche protectrice de silice est formée à la surface du matériau (R. 4, R. 5) [Viricelle 1997].



La réaction d'oxydation passive du SiC est contrôlée par la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde [Motzfeldt 1964, Deal 1965]. La diffusion des espèces gazeuses produites (CO, CO₂) peut être considérée comme très rapide par rapport à celle de O₂ [Zheng 1990a, Zheng 1990b].

D'autre part, en fonction de la température, deux énergies d'activation peuvent être déterminées pour l'oxydation de SiC, la température de transition étant de l'ordre de 1350°C, liée à la cristallisation de SiO₂ [Zheng 1990a, Louchet 2001, Le Gallet 2003, Avril 2005b]. Ce changement de mécanisme mis en évidence par le changement d'énergie d'activation est lié à une modification de l'état de l'espèce diffusante. Pour des températures inférieures à 1350°C, l'oxygène diffuse sous forme moléculaire et sous forme ionique pour les températures plus élevées [Costello 1984].

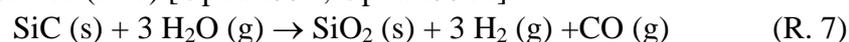
Par contre, si la pression partielle en oxygène est trop faible, l'oxydation du SiC à haute température devient active avec dégagement de SiO (g) (R. 6) [Schneider 1995].



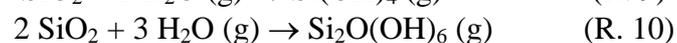
La température de transition entre une oxydation passive et active du SiC est fonction de sa microstructure (taille des grains), des impuretés et de l'atmosphère gazeuse (pression partielle en oxygène). De même, pour une température donnée, la transition entre un régime d'oxydation actif et passif va être définie en terme de pression partielle d'oxygène.

► Comportement sous atmosphère humide

Sous air humide ou en présence d'humidité, la formation d'une couche passivante de SiO₂ est également observée (R. 7) [Opila 1994, Opila 1997a].



Toutefois, la silice peut également réagir avec l'eau pour former des espèces hydroxyde ou oxyhydroxide gazeuses (R. 8-10) [Opila 1997a, Opila 1997b].



Ces réactions de volatilisation ont été mises en évidence de façon significative à partir de 1200°C sous 50% O₂ / 50% H₂O à pression atmosphérique pour une vitesse des gaz en zone froide de 4,4 cm/s [Opila 1997a]. Par contre, sous faible pression partielle en eau (inférieure à 10%) et pour des vitesses des gaz en zone froide plus faible (de l'ordre de 0,4 cm/s), la volatilisation de la silice n'est pas observée [Opila 1994].

D'autre part, la vapeur d'eau va conduire, au sein de la couche de SiO₂ protectrice, à la formation de liaisons Si-OH, associée à la rupture de liaisons Si-O-Si [Hetherington 1964]. La modification du réseau de la silice entraîne une augmentation de sa perméabilité à l'oxygène.

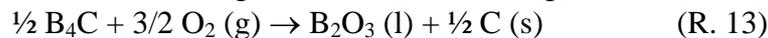
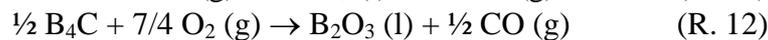
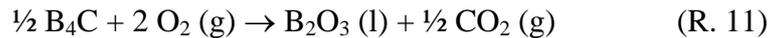
b) Couche de B₄C

La capacité d'autoprotection apportée par l'introduction du carbure de bore dans la matrice va dépendre de son aptitude à former et maintenir une couche d'oxyde de bore à la surface du

composite. La tenue à l'oxydation du B₄C est fonction de la température ou de l'atmosphère gazeuse, la volatilisation du B₂O₃ formé dépendant fortement de ces deux paramètres.

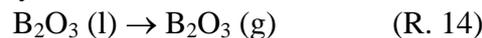
► Comportement sous atmosphère sèche

En présence d'oxygène sec, le carbure de bore s'oxyde en formant du B₂O₃ (liquide au dessus de 460°C) (R. 11-13). Le carbone peut être dégagé sous la forme CO_x ou resté à l'état solide en fonction de la pression partielle en oxygène présente à l'interface B₂O₃/B₄C, en accord avec les équilibres thermodynamiques dans le système (B₄C-C-B₂O₃-O₂) [Piquero 1993, Martin 2003]. Si la pression partielle en oxygène devient trop faible (cas d'une interface où l'oxyde limite la diffusion de O₂), la réaction d'oxydation conduit à favoriser la formation de carbone solide.



La présence de carbone solide a été observée par analyse de la couche d'oxyde formé par oxydation de B₄C à 600 et 800°C sous 20kPa d'oxygène [Martin 2003]. Ce phénomène a également été observé lors de l'oxydation d'autres carbures tels que SiC, ZrC et HfC [Hijikata 2001, Shimada 2001, Bellucci 2005].

Toutefois, pour des températures supérieures ou égales à 900°C, l'oxyde de bore formé est susceptible de se volatiliser significativement (R. 14) [Lavrenko 1976, Piquero 1995, Martin 2003, Fahrenholtz 2005, Wéry 2006].



L'oxydation sous atmosphère sèche du carbure de bore reste limitée par la diffusion de l'oxygène au travers de la couche d'oxyde tant que la variation de masse est d'allure parabolique, c'est-à-dire tant que la volatilisation de B₂O₃ reste négligeable (Rel. I-1) [Viricelle 2001a, Martin 2003].

$$k_1 (\text{mg} / \text{cm}^2 \cdot \text{h}) \approx 3.1 \cdot 10^6 \times \exp\left(\frac{-178000}{R \times T}\right) \quad (\text{Rel. I-1})$$

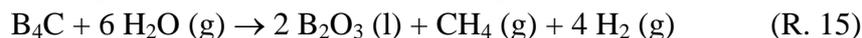
Litz et al. ont établi une loi cinétique globale pour l'oxydation d'une poudre de carbure de bore pour des températures comprises entre 500 et 750°C sous air sec (Rel. I-2) [Litz 1963].

$$k (\text{g} / \text{m}^2 \cdot \text{h}) = 1.36 \cdot 10^9 \times \exp\left(-\frac{188000 (\text{J} / \text{mol})}{R \times T}\right) \quad (\text{Rel. I-2})$$

Toutefois, cette loi cinétique d'oxydation globale n'est valable que pour ce type de matériau, avec sa composition dans le large domaine d'existence associé à B₄C et son degré de cristallisation.

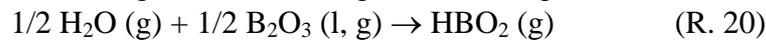
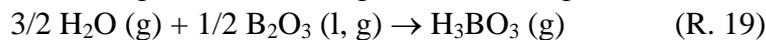
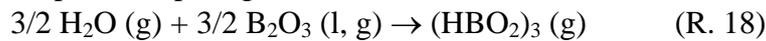
► Comportement sous atmosphère humide

La vapeur d'eau peut également agir en tant qu'oxydant du carbure de bore selon la réaction (R. 15) pour des températures inférieures à 900°C ou (R. 16, R. 17) pour des températures supérieures à 900°C [Martin 2003, Steinbrück 2005].



Toutefois, dès qu'une couche de B₂O₃ uniforme et épaisse s'est formée à la surface de l'échantillon, elle inhibe la réaction d'oxydation par l'eau [Litz 1963, Woodley 1969, Fujii 1992, Ehrburger 1986]. De ce fait, en présence d'air humide, l'oxygène reste l'espèce oxydante principale tant qu'une couche de B₂O₃ est maintenue en surface.

Cependant, cet oxyde, de par sa sensibilité à l'humidité, va réagir avec la vapeur d'eau pour former des espèces $H_xB_yO_z(g)$ très volatiles et ce dès les basses températures (R. 18-20) diminuant ainsi son aptitude à protéger le matériau [Jacobson 2005].



Pour des températures inférieures ou égales à 900°C, les réactions 18 et 19 sont prépondérantes. Par contre, au-delà de 900°C, c'est la réaction 20 qui devient majoritaire [Piquero 1993, Martin 2003].

Ainsi, le comportement en oxydation du B_4C sous atmosphère humide résulte de la compétition entre la formation de B_2O_3 par oxydation du B_4C (conduisant à un gain de masse) et le dégagement du carbone et la volatilisation du B_2O_3 (responsable d'une perte de masse) [Viricelle 2001a]. Ces phénomènes conduisent à devoir considérer l'existence d'une transition du régime d'oxydation d'actif à passif vers les hautes températures pour décrire le comportement en oxydation du B_4C sous atmosphère humide [Martin 2003].

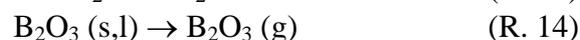
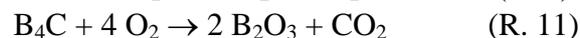
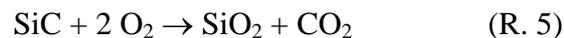
c) Couche de Si-B-C

Le matériau Si-B-C a été défini afin de conduire lors de son oxydation à un oxyde passivant, stable chimiquement et thermiquement, à plus basse température lors du processus de cicatrisation pour des composites SiC/SiC ou C/SiC [Goujard 1994c]. L'introduction de bore en complément du SiC permet, de par l'augmentation de la vitesse d'oxydation, de boucher les fissures matricielles dès les basses températures.

Le comportement du composé ternaire Si-B-C a été très peu étudié dans la littérature. Par contre, des systèmes de type SiC/ B_4C ont été utilisés en tant que protection de composites carboné (étude présentée en I-2)-c.). Ce dépôt Si-B-C est constitué par des cristallites de SiC entourées d'une phase amorphe de $B_4C + C$ [Carrere 1996, Viricelle 1997, Farizy 2002].

► Comportement sous atmosphère sèche

L'oxydation de ce composé ternaire sous atmosphère sèche (20kPa O_2) conduit à la formation d'un borosilicate dès les basses températures de l'ordre de 600°C [Viricelle 2001b, Martin 2003]. Les réactions principales globales avancées intervenant dans l'oxydation de Si-B-C sont : R. 5, R. 11, R. 21 et R. 14



Si la formation de silice par oxydation du SiC sous atmosphère sèche n'est observée de façon significative en principe que pour des températures supérieures ou égales à 1000°C [Filipuzzi 1994], sa formation par oxydation de Si-B-C dès les basses températures est liée à la faible taille des cristallites de SiC dont la réactivité en présence d'espèces oxydantes est exacerbée (vitesse d'oxydation $\propto 1/r^2$) [Zhang 1998]. La composition du borosilicate formé va dépendre des conditions d'oxydation (atmosphère gazeuse, température, durée).

► Comportement sous atmosphère humide

Sous atmosphère humide, le comportement en oxydation de Si-B-C devient plus complexe. En effet, le B_2O_3 contenu dans l'oxyde formé est sensible à la volatilisation par réaction chimique avec $H_2O (g)$ dès les basses températures (R. 15, R. 16 et R. 17). Les espèces $H_xB_yO_z$ résultantes étant très volatiles, la composition de l'oxyde va donc varier au cours du

temps pour s'enrichir en silice. L'oxyde devenant moins perméable à l'oxygène, la vitesse d'oxydation de Si-B-C suit une évolution complexe au cours du temps [Martin 2003].

I-3)-c. Tenue à l'oxydation du composite à matrice Si-B-C

A partir des études sur la résistance à l'oxydation des différents constituants de la matrice autocicatrisante, l'étude du comportement du composite réel sous atmosphère sèche ou humide va permettre de déterminer le scénario de cicatrisation et mettre en évidence les effets de synergie pouvant intervenir entre les différents constituants de la matrice et les oxydes formés par oxydation.

Plusieurs types de multicouche ont été utilisés en tant que protection des composites C/C, C/SiC ou SiC/SiC comme SiC/B₄C/SiC, SiC/Si-B-C/SiC ou un assemblage de ces deux systèmes [Goujard 1994a, Goujard 1994b, Viricelle 2001, Martin 2003]. Le système d'autoprotection doit être constitué d'au moins trois couches ayant chacune une fonction bien spécifique. La couche intermédiaire conduit à la formation d'oxyde protecteur in-situ, la couche de SiC externe sert à limiter la formation d'oxyde et éviter ainsi une consommation trop rapide de la couche intermédiaire et la couche de SiC interne permet d'éviter le contact entre l'oxyde et les phases carbonées du composite (fibres, interphase). Le comportement de ces différents systèmes est présenté.

► Comportement sous atmosphère sèche

Le système SiC/B₄C/SiC a été utilisé comme protection pour des composites C/C et C/SiC [Goujard 1994a, Goujard 1994b, Lamouroux 1999]. Le phénomène d'autocicatrisation est fonction d'une part de l'épaisseur totale des trois couches et de l'épaisseur de la couche de bore ou de carbure de bore introduite. L'épaisseur totale doit être comprise entre 160 et 200µm afin d'assurer une bonne protection du composite. Par contre, une épaisseur supérieure à 200µm entraînerait des délaminages entre les différentes couches, réduisant ainsi fortement l'effet protecteur. Ce système permet de protéger correctement ces composites sur une large gamme de température allant de 450 à 1500°C sur des temps supérieurs à 50h. A partir de 1300°C, ce sont les couches de SiC qui vont assurer la protection du composite par formation de silice, l'oxyde de bore étant très volatile dans cette gamme de température.

Les composites C/C ont également été protégés par des systèmes à trois couches SiC/Si-B-C/SiC [Goujard 1994b]. Pour ce système, en plus de l'épaisseur totale, la teneur en bore de la couche intermédiaire va fortement influencer sur la température minimale d'efficacité à protéger des composites C/C ou C/SiC. Si la couche intermédiaire contient 20% atomique de bore, la protection ne sera apportée que pour des températures supérieures ou égales à 1000°C. Par contre, si la composition en bore de la couche Si-B-C atteint 50% atomique, ces tricouches sont opérationnelles dès 800°C. Si l'épaisseur totale est supérieure à 160µm, les multicouches SiC/Si-B-C/SiC apportent une protection pour les composites C/C à 1500°C durant quelques heures.

Afin d'optimiser ces protections multicouches, ces deux systèmes peuvent être assemblés afin que le B₄C apporte une protection à basse température et les couches à base de SiC à haute température. Viricelle et al. ont étudié la protection apportée par un tel assemblage en tant que matrice dans le cas de composites à fibres SiC [Viricelle 2001, Martin 2003].

A 600°C, l'effet protecteur est apporté par oxydation des couches de B₄C au sein de la matrice. Les couches à base de SiC ne commencent à intervenir que pour des températures supérieures à 900°C par formation d'un borosilicate. La volatilisation de l'oxyde de bore semble être limitée par la formation d'un borosilicate sous atmosphère sèche.

► Comportement sous atmosphère humide

Ce même composite à matrice dite autocicatrisante a été utilisé sous atmosphère humide [Viricelle 2001, Martin 2003]. De par la forte affinité chimique entre l'oxyde de bore et la vapeur d'eau, responsable de la volatilisation du B_2O_3 sous la forme d'espèces $H_xB_yO_z$ dès les basses températures, la protection apportée par les couches de type B_4C n'interviendrait qu'à partir de $800^\circ C$. Respectivement, l'oxydation du SiC (fibre ou couche matricielle) ne débiterait que pour des températures supérieures ou égales à $1000^\circ C$. L'oxydation des couches de Si-B-C reste faible sur toute la gamme de température comprise entre 600 et $1200^\circ C$.

Cette étude montre que, lors de l'élaboration de composites à matrice autocicatrisante, plusieurs paramètres (épaisseur totale des couches, composition de la couche de SiBC, l'ordre de superposition des couches) vont gouverner l'efficacité de la matrice à colmater par oxydation les fissures matricielles et ainsi augmenter la durée de vie de ces composites. Cette partie a mis en évidence la capacité de ces matériaux à former un oxyde protecteur de type borosilicate sur une large gamme de température. Toutefois, il est nécessaire de considérer également le vieillissement de cet oxyde au cours du temps afin de prévoir le devenir du bouchon cicatrisant.

I-3)-d. Comportement des borosilicates sous atmosphères oxydantes

Dans le composite SiC / Si-B-C, le cicatrisant est un borosilicate formé par oxydation des différentes couches matricielles. Afin de prévoir la durée de vie du matériau, il est nécessaire de connaître les propriétés chimiques et rhéologiques de cet oxyde. Celles ci vont varier notamment avec sa composition et la température rencontrée. De plus, la stabilité thermique et chimique de cet oxyde et sa perméabilité aux espèces oxydantes telles que O_2 et H_2O vont également être fonction de sa composition. Dans ce paragraphe sont reportées les données bibliographiques sur la structure et la viscosité des borosilicates en fonction de leur composition.

► Structure

Bien qu'un verre soit un matériau amorphe, il peut être vu comme un réseau de polyèdres liés entre eux par le sommet ordonnés seulement à courte distance [Paul 1982]. L'oxyde de bore et la silice sont deux oxydes formateurs de verres, c'est-à-dire qu'ils peuvent former seuls un verre. Le réseau B_2O_3 est formé par des polyèdres de coordinence 3 ou 4 (BO_3 ou BO_4) [Kumar 1963]. La silice vitreuse est formée de tétraèdres SiO_4 [Kumar 1963].

Bien que les réseaux d'oxyde présentent une coordinence différente, plusieurs études ont mis en évidence le mélange de ces deux réseaux [Martens 2000, Van Wüllen 2002]. Le mélange de ces deux oxydes formateurs va être limité car le bore et le silicium présentent des coordinences différentes [Van Wüllen 2002]. Au sein d'un borosilicate binaire (sans ajout de modificateur alcalin tels que Na_2O), l'élément bore n'est présent que sous la forme BO_3 [Martens 2000, Van Wüllen 2002]. La formation de liaisons Si-O-B (signe du mélange des 2 réseaux) a été observée par spectroscopie Infra-Rouge ou par Résonance Magnétique Nucléaire ^{17}O [Wang 1998, Martens 2000].

Riebling a mis en évidence les évolutions structurales du réseau vitreux en fonction de la quantité de silice ajoutée pour des températures supérieures à $1100^\circ C$ [Riebling 1964]. Pour des teneurs en SiO_2 inférieures ou égales à 10-20% molaire, le réseau boré est peu modifié, les atomes de silicium ou des groupements SiO_2 sont répartis aléatoirement dans le réseau. Pour des teneurs en SiO_2 comprises entre 10-20 et 60% molaire, certaines liaisons B-O-B sont rompues et des microagrégats de SiO_2 se forment. Au-delà de 60% molaire de SiO_2 ajouté, une séparation partielle des réseaux est observée. Ainsi, Martens et al. ont montré que dans le

cas d'un borosilicate de composition 5 B₂O₃- 95 SiO₂, seulement 66% des espèces BO₃ étaient liées aux tétraèdres de silice, le reste formant un réseau boré [Martens 2000]. Cette limite d'accommodation des espèces BO₃ par le réseau de silice a également été mentionnée par Van Wüllen [Van Wüllen 2002].

► Viscosité

La viscosité des oxydes est fonction du taux d'humidité qu'ils contiennent. En effet, l'adsorption d'eau entraîne la rupture des liaisons du réseau pour former des liaisons telles que SiOH dans le cas de la silice.

Ce phénomène est responsable des disparités relevées dans la littérature notamment pour la détermination de la viscosité de l'oxyde de bore pur. La viscosité du B₂O₃ déshydraté varie entre 10¹⁰ poises à 318°C et 20 poises à 1400°C [Napolitano 1965]. Pour des températures supérieures ou égales à 800°C, la viscosité du B₂O₃ déshydraté suit une loi d'Arrhénius caractérisée par une énergie d'activation de 71,9 kJ/mol (Rel. I-3).

$$\eta(\text{poise}) = 210 \times \exp\left(-\frac{71900(J/mol)}{R \times T}\right) \quad (\text{Rel. I-3})$$

De même la viscosité de la silice est fonction de la teneur en groupement OH qu'elle contient. Hetherington et al. ont étudié l'effet de la présence d'eau ou d'impuretés métalliques (telles que Al et Na) sur la viscosité de la silice vitreuse entre 900 et 1400°C [Hetherington 1964]. Il a ainsi déterminé des lois de viscosité type Arrhénius pour chaque type de silice considéré. Pour le Spectrosil, silice commerciale contenant 0,12% massique de groupement OH et quasiment pas d'impuretés métalliques, l'énergie d'activation associée est de 510 kJ/mol (Rel. I-4).

$$\eta(\text{poise}) = 1.9 \cdot 10^{-7} \times \exp\left(-\frac{510000(J/mol)}{R \times T}\right) \quad (\text{Rel. I-4})$$

Au bilan, Riebling a mesuré la viscosité de mélanges de B₂O₃ et SiO₂ pour des températures comprises entre 500 et 800°C [Riebling 1964]. Cette étude a permis d'écrire des lois d'évolution de la viscosité en fonction de la température pour plusieurs compositions de mélanges. Brückner a également mesuré la viscosité des borosilicates de plusieurs compositions en fonction de la température [Brückner 1966].

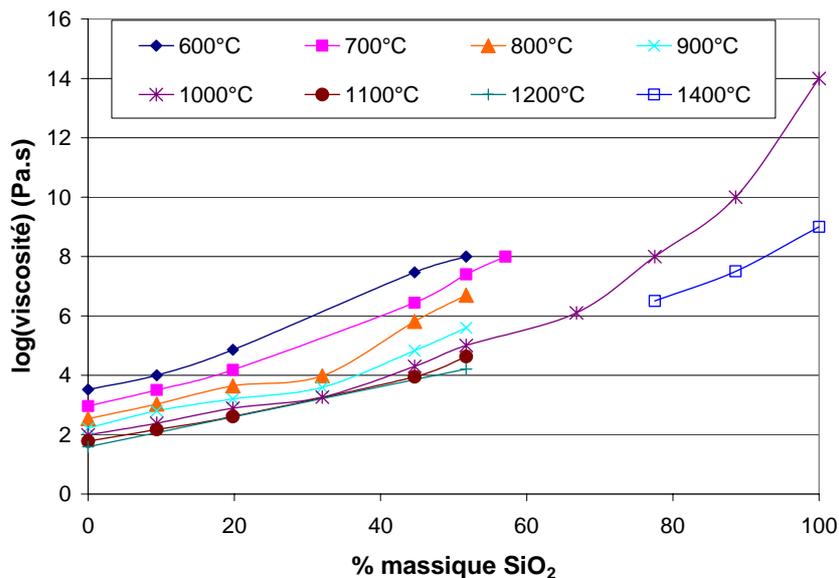


Figure I-5 : Evolution de la viscosité (η) d'un borosilicate en fonction de la teneur en SiO₂ et de la température [Riebling 1964, Napolitano 1965, Brückner 1966, Yoshimi 2002]

La viscosité d'un borosilicate de composition fixée diminue quand la température augmente (Figure I-5). Par contre, pour une température donnée, la viscosité augmente avec la teneur en silice du borosilicate. Ceci est en accord avec les viscosités intrinsèques du B_2O_3 et de SiO_2 .

► Diffusion de O_2 dans un verre

La vitesse d'oxydation d'un carbure par exemple est limitée par la diffusion des espèces oxydantes au travers de la couche d'oxyde qu'il peut former pour se protéger. Ce phénomène est directement corrélé au coefficient de diffusion de ces espèces dans la couche d'oxyde.

Ce coefficient de diffusion dépend fortement de la nature de l'oxyde et de son état. Ainsi, la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde de bore, liquide dès $460^\circ C$, est beaucoup plus rapide que dans la silice amorphe, oxyde relativement dense et homogène, (Figure I-6) [Schlichting 1982, McKee 2000].

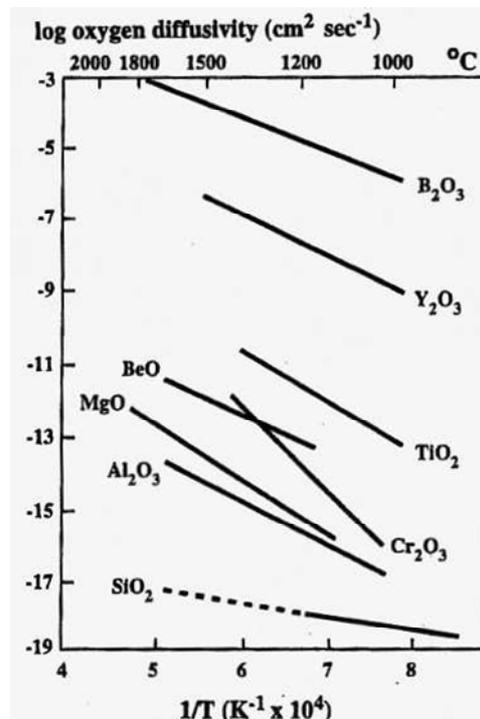


Figure I-6 : Variation du coefficient de diffusion de l'oxygène dans divers oxydes en fonction de la température [McKee 2000]

- Diffusion de O_2 dans du B_2O_3

Tokuda et al. ont mesuré le coefficient de diffusion de l'oxygène au travers d'une couche de B_2O_3 par échange isotopique ($C^{18}O^{16}O$) pour des températures comprises entre 351 et $650^\circ C$ [Tokuda 1971]. Ils ont ainsi pu écrire une loi de dépendance en température du coefficient de diffusion de type Arrhénius (Rel. I-5).

$$D(cm^2 / s) = 2.49 \cdot 10^{-2} \times \exp\left(-\frac{137000(J / mol)}{R \times T}\right) \quad (\text{Rel. I-5})$$

Ce coefficient de diffusion est lié à la diffusion de l'oxygène appartenant au réseau boré suite à des ruptures de liaison lors de l'échange isotopique. Ce coefficient de diffusion (autodiffusion) est très supérieur à celui de diffusion moléculaire de l'oxygène ambiant à travers les nanoporosités d'une couche amorphe de B_2O_3 .

Ceci est vérifié en comparant cette loi aux coefficients de diffusion de l'oxygène moléculaire dans l'oxyde de bore mesurés par Grigorev pour des températures comprises entre 710 et $1200K$ [Grigorev 1973]. La valeur de l'énergie d'activation est fortement abaissée, en accord avec les moindres interactions chimiques entre l'oxygène et le B_2O_3 . Il a ainsi pu établir une

relation de dépendance en température du coefficient de diffusion de type Arrhénius (Rel. I-6).

$$D(\text{cm}^2/\text{s}) = 3.10^{-5} \times \exp\left(-\frac{36400(\text{J}/\text{mol})}{R \times T}\right) \quad (\text{Rel. I-6})$$

- Diffusion de O₂ dans SiO₂

L'oxydation du silicium est due à la diffusion moléculaire de l'oxygène à travers la couche croissante de silice tant que celle-ci est amorphe. En effet, Ramberg et al. ont mis en évidence un changement de mécanisme de diffusion de l'oxygène dans la silice avec sa cristallisation autour de 1350°C (à partir des vitesses d'oxydation du SiC) [Ramberg 2001]. Respectivement, en dessous de 1350°C, l'énergie d'activation associée au mécanisme de diffusion moléculaire est de 106 kJ/mol, ce qui est très proche de celle déterminée par Norton (113 kJ/mol) [Norton 1961]. Pour des températures plus élevées, la diffusion de l'oxygène se fait sous forme d'ions avec une énergie d'activation plus élevée de l'ordre de 361 kJ/mol [Ramberg 2001]. La cristallisation de la silice sous la forme cristobalite entraîne donc une diminution de la diffusion de l'oxygène au travers d'un réseau mieux organisé. Cette cristallisation peut débuter à des températures inférieures à 1350°C en présence de vapeur d'eau et/ou de traces d'éléments alcalins.

Sucov a établi une relation de dépendance en température du coefficient de diffusion de l'oxygène dans la silice vitreuse de type Arrhénius pour des températures comprises entre 925 et 1225°C (Rel. I-7) [Sucov 1963].

$$D(\text{cm}^2/\text{s}) = 1.5.10^{-2} \times \exp\left(-\frac{297000(\text{J}/\text{mol})}{R \times T}\right) \quad (\text{Rel. I-7})$$

- Diffusion de O₂ dans un borosilicate

Schlichting a déterminé, à partir des vitesses d'oxydation du silicium recouvert par une couche d'oxyde, le coefficient de diffusion de l'oxygène dans des borosilicates contenant entre 1 et 30% molaire de B₂O₃ [Schlichting 1984]. Ces derniers avaient été obtenus sous forme de gel et déposé sur un substrat de silicium pour des températures comprises entre 700 et 800°C. Ainsi, à 750°C, le coefficient de diffusion de l'oxygène augmente avec la teneur en B₂O₃ passant de environ 10⁻¹⁴ cm²/s pour de la silice pure à 10⁻⁹ cm²/s pour un borosilicate contenant 30% molaire de B₂O₃ (Figure I-7).

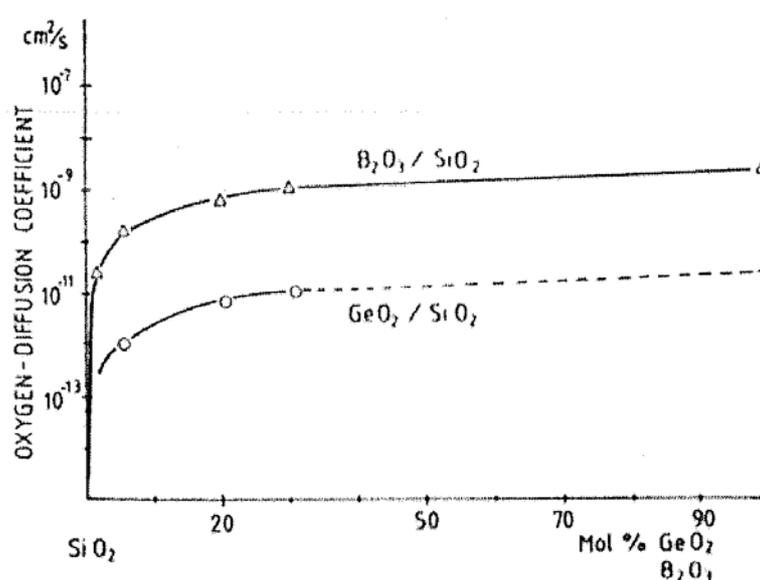


Figure I-7 : Effet de la concentration en B₂O₃ de verres borosilicatés sur le coefficient de diffusion de l'oxygène à 750°C [Schlichting 1984]

La diffusion de l'oxygène au sein d'un borosilicate va donc dépendre de sa composition et de sa structure. Ainsi, la formation de larges anneaux de B_5O_6 au sein du réseau de la silice facilite la diffusion de l'oxygène.

► Diffusion de H_2O dans un verre

- Diffusion de H_2O dans du B_2O_3

La diffusion de l'eau dans l'oxyde de bore est donc restreinte, puisqu'elle est principalement consommée par réaction avec le B_2O_3 au niveau de sa surface (réaction principalement interfaciale) [Woodley 1969].

- Diffusion de H_2O dans SiO_2

Par contre, pour la silice, l'eau diffuse dans le réseau de silice en brisant des liaisons Si-O-Si, ce qui modifie fortement les propriétés de la silice [Moulson 1961, Doremus 1995, Oehler 2004]. Il s'agit d'un procédé de diffusion-réaction : dès que les molécules d'eau pénètrent dans le réseau de la silice, elles se dissocient sous la forme H^+/OH^- qui en réagissant avec les groupements SiO_2 forme deux groupements hydroxyle.

A basse température (inférieure à $500^\circ C$), la concentration en groupement hydroxyle est supérieure à celle d'eau moléculaire [Oehler 2004]. Par contre, pour des températures comprises entre 700 et $900^\circ C$, les groupements SiOH peuvent réagir entre eux pour reformer de l'eau. Plus la température augmente, plus la mobilité des groupements SiOH augmente, facilitant la réaction entre les groupements SiOH [Doremus 1995].

La diffusion de l'eau va dépendre de la température, de la cristallinité et de la pureté de la silice (en accord avec les modifications de viscosité de la silice, explicitées dans le même paragraphe).

Doremus a établi une loi de dépendance en température du coefficient de diffusion de l'eau dans un verre silicié valable pour des températures comprises entre 150 et $1200^\circ C$ (Rel. I-8) [Doremus 2004].

$$D(cm^2 / s) = 1.85.10^{-4} \times \exp\left(-\frac{73000(J / mol)}{R \times T}\right) \quad (\text{Rel. I-8})$$

- Diffusion de H_2O dans un borosilicate

Tomozawa a étudié la diffusion de l'eau dans un borosilicate commercial entre 200 et $500^\circ C$ par spectrométrie Infra-Rouge [Tomozawa 1989]. Il a ainsi établi une relation de dépendance en température du coefficient de diffusion de l'eau dans un borosilicate (Rel. I-9).

$$D(cm^2 / s) = 2.8.10^{-7} \times \exp\left(-\frac{52000(J / mol)}{R \times T}\right) \quad (\text{Rel. I-9})$$

Il apparaît que la diffusion de l'eau est moins rapide dans un borosilicate que dans un verre silicié du fait de l'effet « barrière de diffusion » apporté par l'oxyde de bore.

I-4) Prédiction de la durée de vie des CMC

Afin de prédire la durée de vie de ces composites à matrice céramique, la vitesse de cicatrisation d'une fissure matricielle et la quantité d'oxygène atteignant les fibres et l'interphase doivent être modélisées.

I-4)-a. Composites C/SiC

Afin de mettre en évidence l'ensemble des phénomènes pouvant intervenir dans un composite réel, le comportement thermomécanique de minicomposites 1D C/SiC (un fil unidirectionnel de carbone avec une matrice SiC) est étudié dans un premier temps avant de considérer le composite réel.

► Composite modèle

Ce modèle associe l'approche de l'endommagement mécanique de la matrice et de la rupture des fibres à une approche physico-chimique des phénomènes d'oxydation [Pailler 2003]. La première permet de connaître le réseau de fissuration et ainsi estimer la quantité d'oxygène qui pénètre dans le matériau. Connaissant la quantité d'oxygène présente dans la fissure, il est possible de calculer le volume de fibre oxydé au droit de la fissure, c'est-à-dire la taille du défaut généré en surface de la fibre (qui va initier la rupture). Ce modèle utilise des données expérimentales obtenues indépendamment.

► Composite réel

Halbig et al. ont proposés des méthodes permettant de prévoir la distribution de la concentration locale en oxygène de l'extérieur vers l'intérieur d'une fissure rectiligne perpendiculaire à des fibres de carbone pontant deux blocs de matrice monolithique [Halbig 2000, Halbig 2004]. Cette étude permet également de différencier les régimes d'oxydation contrôlés par la diffusion (apport en oxygène insuffisant par rapport à la vitesse de consommation conduisant à une attaque des fibres de carbone en périphérie du composite) ou par la réaction (oxydation homogène des fibres de carbone le long de la fissure).

I-4)-b. Composites SiC/Matrice Auto-Cicatrisante (MAC)

Afin de prévoir la durée de vie de ces composites SiC/MAC, plusieurs approches ont été utilisées. Dans un premier temps, il est possible de pondérer les comportements observés dans le cas des SiC/PyC/SiC pour prendre en compte les effets bénéfiques de l'oxyde cicatrisant. Une solution plus complexe consiste à considérer le comportement en oxydation de chaque couche matricielle le long d'une fissure.

► Pondération du comportement des SiC/PyC/SiC [Casas 2003]

Dans ce modèle, la consommation de l'interphase de PyC est considérée comme étant le phénomène conduisant à la ruine du matériau en bloquant le report des charges entre les fibres et la matrice. La prévision de la consommation de l'interphase de carbone est faite à partir des lois cinétiques obtenues dans le cas des composites SiC/PyC/SiC [Filipuzzi 1993]. Les variations de masse expérimentales mesurées pour des composites SiC/MAC sont lissées en introduisant les lois cinétiques précédentes auquel est associé un facteur ralentisseur. Ce facteur permet d'introduire la limitation de la diffusion de l'oxygène au travers d'un borosilicate formé par oxydation de la matrice MAC.

► Prise en compte de l'architecture des SiC/MAC

Pour prendre en compte l'architecture multicouche des matrices et la réactivité des différentes couches le long d'une fissure, des modèles 1D simulant l'oxydation d'une fissure modèle dans un composite réel ont été développés [Letombe 2003, Rebillat 2004]. Ces modèles permettent de :

- calculer les quantités de B_4C consommé et B_2O_3 formé
- prendre en compte la modification des coefficients de diffusion lors de la cicatrisation (air/liquide)
- introduire les variations des coefficients de diffusion liée à l'enrichissement en silice du borosilicate
- calculer la concentration en oxygène en front de fissure nécessaire au calcul de la longueur d'interphase consommée ainsi que le volume de fibre consommé

Ce sujet de thèse (Oxydation/corrosion de composites céramiques) fait partie du CPR Modélisation – Extrapolation – Validation de la DDv des CMCs. L'objectif de ce programme

scientifique est **de disposer des connaissances et modèles nécessaires à l'établissement de diagrammes de durée de vie validés dans le cas de sollicitations simples**. Afin de modéliser le plus fidèlement le comportement des composites à matrice autocicatrisante, il est nécessaire de connaître le comportement en oxydation de chaque couche sous atmosphère sèche ou humide. Cette thèse doit permettre d'établir les lois cinétiques d'oxydation des différents constituants de la MAC et mettre en évidence les effets de synergie pouvant intervenir entre les constituants. Des essais sur composite devront permettre de déterminer les conditions de cicatrisation d'une fissure modèle rectiligne (température, composition de la phase gazeuse).

BIBLIOGRAPHIE

- [Avril 2005a] L. Avril & F. Rebillat, Réactivité chimique sous atmosphère oxydante et/ou corrosive de fibres carbone ex-PAN, Journées du Groupement Français des Céramiques (GFC) mars 2005 Paris (sans publication)
- [Avril 2005b] L. Avril, F. Rebillat, S. Le Gallet, C. Louchet, A. Guette & R. Naslain, Oxidation kinetics of silicon carbide fibers, à soumettre à J. Eur. Ceram. Soc. (2005)
- [Bellucci 2005] A. Bellucci, D. Gozzi, T. Kimura, T. Noda & S. Otani, Zirconia growth on zirconium carbide single crystals by oxidation, Surface & Coatings Technology **197** (2005) 294-302
- [Bertrand 2004] S. Bertrand, K. Grente, F. Rebillat, F. Langlais & F. Lamouroux, Réalisation de matériaux composites à matrice céramique ayant une tenue améliorée à haute température sous atmosphère corrosive, Brevet France n° 04 11262, 22 octobre 2004.
- [Boitier 2002] G. Boitier & J.L. Chermant, Les composites à matrices céramiques, Lettres des Sciences Chimiques du CNRS mars 2002 (2002) 23-28
- [Brückner 1966] V.R. Brückner, Physikalisch-chemische untersuchungen im system $B_2O_3-SiO_2$, Glastechn. Ber. **39** (1966) 283-293
- [Buchanan 1993] F.J. Buchanan & J.A. Little, Glass sealants for carbon-carbon composites, J. Materials Science **28** (1993) 2324-2330
- [Carrere 1996] P. Carrere, Comportement thermomécanique d'un composite de type SiCf/SiCm, Thèse de l'Université Bordeaux I, (1996), n° ordre 1592
- [Casas 2003] L. Casas & J.M. Martinez-Esnaola, Modelling the effect of oxidation on the creep behaviour of fibre-reinforced ceramic matrix composites, Acta Materiala **51** (2003) 3745-3757
- [Cheng 2001] L. Cheng, Y. Xu, L. Zhang & D. Wang, Effect of glass sealing on the oxidation behavior of three dimensional C/SiC composites in air, Carbon **39** (2001) 1127-1133
- [Cheng 2002] L. Cheng, Thermal expansion and oxidation of 3D C/SiC composites with different coatings from room temperature to 1400°C, Sc. And Eng. of Composite Materials **10** [5] (2002) 377-382
- [Christin 2002] F. Christin, Design, fabrication and application of thermostructural composites (TSC) like C/C, C/SiC and SiC/SiC composites, Advanced Engineering Materials **4** [12] (2002) 903-912

- [Costello 1984] J.A. Costello, Isotope labelling studies of the oxidation of silicon at 1000°C and 1300°C, *J. Electrochem. Soc.* **131** [8] (1984) 1944-1947
- [Davis 2003] L.L. Davis, Hafnium in peralkaline and peraluminous boro-aluminosilicate glass and glass sub-components: a solubility study, *J. Non-Crystalline Solids* **328** (2003) 102-122
- [Deal 1965] B.E. Deal & A.S. Grove, General relationship for the thermal oxidation of silicon, *J. of Applied Physics* **36** [12] (1965) 3770-3778
- [Doremus 1995] R.H. Doremus, Diffusion of water in silica glass, *J. Mater. Res.* **10** [9] (1995) 2379-2389
- [Doremus 2004] R.H. Doremus, Transport of oxygen in silicate glasses, *J. of Non-Crystalline Solids* **349** (2004) 242-247
- [Ehrburger 1986] P. Ehrburger, P. Baranne & J. Lahaye, Inhibition of the oxidation of carbon-carbon composite by boron oxide, *Carbon* **24** [4] (1986) 495-499
- [Fahrenholtz 2005] W.G. Fahrenholtz, The ZrB₂ volatility diagram, *J. Am. Ceram. Soc.* **88** [12] (2005) 3509-3512
- [Fan 2003a] Z. Fan, T. Wei, J. Shi, G. Zai, J. Song, L. Liu, J. Li & J. Chen, New route for preparation of SiC-B₄C/C composite with excellent oxidation resistance up to 1400°C, *J. Materials Science Letters* **22** (2003) 213-215
- [Fan 2003b] Z. Fan, Y. Song, J. Li, L. Liu, J. Song, J. Chen, G. Zhai & J. Shi, Oxidation behavior of fine-grained SiC-B₄C/C composites up to 1400°C, *Carbon* **41** (2003) 429-436
- [Farizy 2002] G. Farizy, Mécanisme de fluage sous air de composites SiC_f-SiBC, à matrice auto-cicatrisante, Thèse de l'Université de Caen, (2002)
- [Ferraris 2000] M. Ferraris, Glass coating for SiC_f/SiC composites for high-temperature application, *Acta Mater.* **48** (2000) 4721-4724
- [Filipuzzi 1994] L. Filipuzzi, G. Camus & R. Naslain, Oxidation mechanisms and kinetics of 1D-SiC/C/SiC composite materials: I An experimental approach, *J. Am. Ceram. Soc.* **77** [2] (1994) 459-466
- [Fujii 1992] K. Fujii, S. Nomura, H. Imai & M. Shindo, Oxidation behavior of boronated graphite in helium, containing water vapor, *J. of Nuclear Materials* **187** (1992) 32-38
- [Gasch 2004] M. Gasch, Processing, properties and arc jet oxidation of hafnium diboride/silicon carbide ultra high temperature ceramics, *J. Materials Science* **39** (2004) 5925-5937
- [Gauthier 2006] W. Gauthier & J. Lamon, Model of lifetime prediction at intermediate temperatures (500-800°C) in air for silicon carbide fibres, *Acte de congrès ECCM12* (2006) Biarritz

- [Gee 1991] S.M. Gee, Oxidation behaviour and protection of carbon/carbon composites, *J. Materials Science* **26** (1991) 1093-1100
- [Gogotsi 2005] Y. Gogotsi & M.J. Mcnallan, Boron nitride-aluminum (BAN) interfaces and coatings and methods for their production and use, Brevet n° WO 2005/092610 A1 (2005)
- [Goujard 1994a] S. Goujard, L. Vandenbulcke & H. Tawil, Oxidation behavior of 2D and 3D carbon/carbon thermostructural materials protected by CVD polylayer coatings, *Thin Solid Films* **252** (1994) 120-130
- [Goujard 1994b] S. Goujard, L. Vandenbulcke & H. Tawil, The oxidation behaviour of two- and three-dimensional C/SiC thermostructural materials protected by chemical-vapour deposition polylayers coatings, *J. Materials Science* **29** (1994) 6212-6220
- [Goujard 1994c] S. Goujard, L. Vandenbulcke & H. Tawil, Oxidation tests of carbonaceous composite materials protected by Si-B-C coatings, *Thin Solid Films* **245** (1994) 86-97
- [Grigorev 1973] A.I. Grigorev & D.I. Polishchuk, Determination of the coefficient of oxygen diffusion in boron oxide and its dependence on temperature, *Fiz. Aerodisp. Sist.* **8** (1973) 87
- [Guo 1999] Q. Guo, J. Song, L. Liu & B. Zhang, Relationship between oxidation resistance and structure of B₄C-SiC/C composites with self-healing properties, *Carbon* **37** (1999) 33-40
- [Halbig 2000] M.C. Halbig & J.D. Cawley, Modeling the environmental effects on carbon fibers in a ceramic matrix at oxidizing conditions, *Ceramic Engineering & Science Proceedings*, Ed. T. Jessen & E. Ustundag **21** [3] (2000) 219-226
- [Halbig 2002] M.C. Halbig, Oxidation kinetics and strength degradation of carbon fibers in a cracked ceramic matrix composite, *Ceramic Engineering & Science Proceedings*, Ed. E. Lara-Curzio & M.J. Readey **25** [4] (2004) 137-146
- [Handbook] Handbook of Chemistry and Physics, David R. Lide (1990-1991) CRC Press
- [Hatta 2003] H. Hatta, High temperature crack sealant based on SiO₂-B₂O₃ for SiC coating on carbon-carbon composites, *Adv. Composite Mater.* **12** [2-3] (2003) 93-106
- [Hetherington 1964] G. Hetherington, The viscosity of vitreous silica, *Phys. Chem. Glasses* **5** [5] (1964) 130-136
- [Hijikata 2001] Y. Hijikata, H. Yaguchi, M. Yoshikawa & S. Yoshida, Composition analysis of SiO₂/SiC interfaces by electron spectroscopic measurements using slope-shaped oxide films, *Applied Surface Science* **184** (2001) 161-166
- [Jacobson 1999] N.S. Jacobson, High-temperature oxidation of boron nitride: II, Boron nitride layers in composites, *J. Am. Ceram. Soc.* **82** [6] (1999) 1473-1482

- [Jacobson 2005] N. Jacobson, D. Myers, E. Opila & E. Copland, Interactions of water vapor with oxides at elevated temperatures, *J. of Physics and Chemistry of Solids* **66** (2005) 471-478
- [Jacques 1995] S. Jacques, Elaboration et caractérisation de matériaux C(B) – Application en tant qu'interphases dans les composites SiC/SiC, Thèse de l'Université Bordeaux 1 (1995)
- [Jacques 2000] S. Jacques, SiC/SiC minicomposites with structure-graded BN interphases, *J. of European Ceram. Soc.* **20** (2000) 1929-1938
- [Kleykamp 1995] H. Kleykamp, Oxidation behaviour of SiC fibre reinforced SiC, *J. of Nuclear Materials* **227** (1995) 130-137
- [Kobayashi 1995] K. Kobayashi, K. Maeda, H. Sano & Y. Uchiyama, Formation and oxidation resistance of the coating formed on carbon material composed of B₄C-SiC powders, *Carbon* **33** [4] (1995) 397-403
- [Kumar 1963] S. Kumar, Viscosity and free volume of fused borates and silicates, *Physics and Chemistry of Glasses* **4** [3] (1963) 106-111
- [Lamouroux 1992] F. Lamouroux, Etude du comportement en environnement oxydant des matériaux composites 2D C/SiC, Thèse de l'Université Bordeaux 1, n° ordre (1992)
- [Lamouroux 1999] F. Lamouroux, S. Bertrand, R. Pailler, R. Naslain & M. Cataldi, Oxidation-resistant carbon-fiber-reinforced ceramic-matrix composites, *Composites Science and Technology* **59** (1999) 1073-1085
- [Lavrenko 1976] V.A. Lavrenko, A.P. Pomytkin, P.S. Kislyj & B.L. Grabchuk, Kinetics of high-temperature oxidation of boron carbide in oxygen, *Oxidation of Metals* **10** [2] (1976) 85-95
- [Le Gallet 2003] S. Le Gallet, Travaux non publiés LCTS (2003)
- [Leparoux 1998] M. Leparoux, Oxidizing environment influence on the mechanical properties and microstructure of 2D-SiC/BN/SiC composites processed by ICVI, *J. of European Ceram. Soc.* **18** (1998) 715-723
- [Letombe 2003] S. Letombe, C. Cluzel & P. Ladevèze, Un modèle macroscopique prenant en compte le couplage oxydation/endommagement dans les CMC, JNC 13 publiés dans *Matériaux Composites* **2** (2003) 713-722
- [Louchet 2001] C. Louchet, Travaux non publiés LCTS (2001)
- [Martens 2000] R. Martens & W. Müller-Warmuth, Structural groups and their mixing in borosilicate glasses of various compositions – an NMR study, *J. Non-Crystalline Solids* **265** (2000) 167-175

- [Martin 2003] X. Martin, Oxydation/corrosion de matériaux composites ($\text{SiC}_f/\text{SiBC}_m$) à matrice autocicatrisante, Thèse de l'Université Bordeaux I, (2003), n° ordre 2749
- [McKee 1987] D.W. McKee, Oxidation behavior and protection of carbon/carbon composites, *Carbon* **25** [4] (1987) 551-557
- [McKee 2000] D.W. McKee, Oxidation protection of carbon materials, *Science of Carbon Materials* Chap. 12 (2000)
- [Mei 2006] H. Mei, Behavior of 2-D C/SiC composites subjected to thermal cycling in controlled environments, *Carbon* **44** (2006) 121-127
- [More 2001] K.L. More, Effects of high water vapour pressures on the oxidation of SiC-based fiber-reinforced composites, *Materials Science Forum* **369-372** (2001) 385-393
- [Motzfeldt 1964] K. Motzfeldt, On the rates of oxidation of silicon and of silicon carbide in oxygen, and correlation with permeability of silica glass, *Acta Chem. Scand.* **18** [7] (1964) 1596-1606
- [Moulson 1961] A.J. Moulson & J.P. Roberts, Water in silica glass, *Trans. Faraday Soc.* **57** (1961) 1208-1216
- [Napolitano 1965] A. Napolitano, P.B. Macedo & E.G. Hawkins, Viscosity and density of boron trioxide, *J. Am. Ceram. Soc.* **48** [12] (1965) 613-616
- [Narushima 2003] T. Narushima, T. Goto, M. Maruyama, H. Arashi & Y. Iguchi, Oxidation of boron carbide-silicon carbide at 1073 to 1773K, *Materials Transactions* **44** [3] (2003) 401-406
- [Naslain 1998] R.R. Naslain, The design of the fibre-matrix interfacial zone in ceramic matrix composites, *Composites Part A* **29A** (1998) 1145-1155
- [Naslain 2003] R.R. Naslain, SiC matrix composites materials for advanced jet engines, *MRS bulletin* (septembre 2003) 654-658
- [Naslain 2004a] R. Naslain, A. Guette, F. Rebillat, R. Pailler, F. Langlais & X. Bourrat, Boron-bearing species in ceramic matrix composites for long-term aerospace applications, *J. Solid State Chem.* **177** (2004) 449-456
- [Naslain 2004b] R. Naslain, Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview, *Composites Science and Technology* **64** (2004) 155-170
- [Norton 1961] F.J. Norton, Permeation of gaseous oxygen through vitreous silica, *Nature* **171** (1961) 701

- [Oehler 2004] A. Oehler & M. Tomozawa, Water diffusion into silica glass at a low temperature under high water vapour pressure, *J. of Non-Crystalline Solids* **347** (2004) 211-219
- [Ogawa 1988] I. Ogawa, K. Kobayashi & S. Nishikawa, Oxidation resistance of carbon-ceramics composite materials sintered from ground powder mixtures of raw coke and ceramics, *J. Materials Science* **23** (1988) 1363-1367
- [Ogbuji 1998] L.U.J.T. Ogbuji, A pervasive mode of oxidative degradation in a SiC-SiC composite, *J. Am. Ceram. Soc.* **81** [11] (1998) 2777-2784
- [Opeka 1999] M.M. Opeka, Mechanical, thermal, and oxidation properties of refractory hafnium and zirconium compounds, *J. European Ceram. Soc.* **19** (1999) 2405-2414
- [Opila 1994] E.J. Opila, Oxidation kinetics of chemically vapour-deposited silicon carbide in wet oxygen, *J. Am. Ceram. Soc.* **77** [3] (1994) 730-736
- [Opila 1997a] E.J. Opila & R.E. Hann Jr, Paralinear oxidation of CVD SiC in water vapor, *J. Am. Ceram. Soc.* **80** [1] (1997) 197-205
- [Opila 1997b] E.J. Opila, D.S. Fox & N.S. Jacobson, Mass spectrometric identification of Si-O-H(g) species from the reaction of silica with water vapor at atmospheric pressure, *J. Am. Ceram. Soc.* **80** [4] (1997) 1009-1012
- [Pailler 2003] F. Pailler, J. Lamon & F. Rebillat, Modèle mécanique/chimique de la fatigue statique à haute température de minicomposites C/SiC, acte de congrès JNC 13 (2003) Strasbourg paru dans *Matériaux Composites Volume 2* Ed. Y. Rémond & J. Lamon
- [Paul 1982] A. Paul, *Chemistry of glasses* (1982) Ed Chapman and Hall
- [Piquero 1993] T. Piquero, Revêtements multicouches de fibres de carbone par R.C.V.D. en vue de l'élaboration de composites à matrice métallique, Thèse de l'Université Claude Bernard Lyon I, n°292-93 (1993)
- [Piquero 1995] T. Piquero, H. Vincent, C. Vincent & J. Bouix, Influence of carbide coatings on the oxidation behavior of carbon fibers, *Carbon* **33** [4] (1995) 455-467
- [Raman 2005] V. Raman, G. Bhatia, A. Mishra, P.R. Sengupta, M. Saha & Rashmi, Development of carbon-ceramic composites, *Materials Science and Engineering A* **412** (2005) 31-36
- [Ramberg 2001] C.E. Ramberg & W.L. Worrell, Oxygen transport in silica at high temperatures: Implications of oxidation kinetics, *J. Am. Ceram. Soc.* **84** [11] (2001) 2607-2616
- [Rebillat 2004] F. Rebillat, Original 1D oxidation modeling of composites with complex architectures, acte de congrès HTCMC5 (2004) Seattle

- [Richet 2003] N. Richet, Elaboration et caractérisation d'une protection anti-oxydation pour matériaux carbonés: Le système $\text{HfB}_2\text{-SiC}$, Thèse de l'Université de Limoges (2003)
- [Riebling 1964] E.F. Riebling, Structure of borosilicate and borogermanate melts at 1300°C; a viscosity and density study, *J. Am. Ceram. Soc.* **47** [10] (1964) 478-483
- [Rockett 1965] T.J. Rockett, Phase relations in the system boron oxide-silica, *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, [7] (1999) 1817-1825.
- [Schlichting 1982] J. Schlichting, Oxygen transport through silica surface layers on silicon-containing ceramic materials, *High Temperatures-High Pressures* **14** (1982) 717-724
- [Schlichting 1984] J. Schlichting, Oxygen transport through glass layers formed by a gel process, *J. of Non-Crystalline Solids* **63** (1984) 173-181
- [Schneider 1995] B. Schneider, Sur l'oxydation active des céramiques à base de carbure de silicium, Thèse de l'Université Bordeaux 1 (1995)
- [Sheldon 1996] B.W. Sheldon, Oxidation of BN-coated SiC fibers in ceramic matrix composites, *J. Am. Ceram. Soc.* **79** [2] (1996) 539-543
- [Shimada 2001] S. Shimada, Interfacial reaction on oxidation of carbides with formation of carbon, *Solid State Ionics* **141-142** (2001) 99-104
- [Sucov 1963] E.W. Sucov, Diffusion of oxygen in vitreous silica, *J. Am. Ceram. Soc.* **46** [1] (1963) 14-20
- [Tokuda 1971] T. Tokuda, T. Ito & T. Yamaguchi, Self diffusion in a glassformer melt oxygen transport in boron trioxide, *Z. Naturforsch.* **26** (1971) 2058-2060
- [Tomozawa 1989] H. Tomozawa & M. Tomozawa, Diffusion of water into a borosilicate glass, *J. of Non-Crystalline Solids* **109** [2-3] (1989) 311-317
- [Tripp 1973] W.C. Tripp, Effect of an SiC addition on the oxidation of ZrB_2 , *Am. Ceram. Soc. Bull.* **52** (1973) 612-616
- [Van Wüllen 2002] L. Van Wüllen & G. Schwering, ^{11}B -MQMAS and ^{29}Si - $\{^{11}\text{B}\}$ double-resonance NMR studies on the structure of binary $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **21** (2002) 134-144
- [Viricelle 1997] J.P. Viricelle, Study of the oxidation behaviour, Brite-Euram Contract BE-5462, Université de Limoges
- [Viricelle 2001a] J.P. Viricelle, P. Goursat & D. Bahloul-Hourlier, Oxidation behaviour of a boron carbide based material in dry and wet oxygen, *J. of Thermal Analysis and Calorimetry* **63** (2001) 507-515

- [Viricelle 2001b] J.P. Viricelle, P. Goursat & D. Bahloul-Hourlier, Oxidation behaviour of a multi-layered ceramic-matrix composite (SiC)_f/C/(SiBC)_m, *Composites Science and Technology* **61** (2001) 607-614
- [Vix-Guterl 2001] C. Vix-Guterl, Reactivity of C/SiC composites in water vapour, *J. of European Ceram. Soc.* **21** (2001) 315-323
- [Vix-Guterl 2003] C. Vix-Guterl, Reactivity in wet air of carbon-carbon composites with treated pitches, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **67** (2003) 341-357
- [Wang 1998] S. Wang & J.F. Stebbins, On the structure of borosilicate glasses: a triple-quantum magic-angle spinning ¹⁷O nuclear magnetic resonance study, *J. Non-Crystalline Solids* **231** (1998) 286-290
- [Wery 2006] S. Wery, F. Teyssandier, Etude thermodynamique des systèmes B-H-O et B-Si-H-O: modélisation de la vaporisation de B₂O₃ (c), *Acte de Congrès Matériaux 2006* 13-17 Novembre 2006 à Dijon
- [Woodley 1969] R.E. Woodley, The reaction of boronated graphite with water vapour, *Carbon* **7** (1969) 609-613
- [Wu 2006a] S. Wu, Comparison of oxidation behaviors of 3D C/PyC/SiC and SiC/PyC/SiC composites in an O₂-Ar atmosphere, *Materials Science and Engineering* **B130** (2006) 215-219
- [Wu 2006b] S. Wu, Oxidation behavior of 3D Hi-Nicalon/SiC composite, *Materials Letters* **60** (2006) 3197-3201
- [Yang 2002] W. Yang, Interfacial characterization of CVI-SiC/SiC composites, *J. of Nuclear Materials* **307-311** (2002) 1088-1092
- [Yin 2003] X. Yin, Oxidation behaviors of C/SiC in the oxidizing environments containing water vapor, *Materials Science and Engineering* **A348** (2003) 47-53
- [Yoshimi 2002] K. Yoshimi, S. Nakatani, T. Suda, S. Hanada & H. Habazaki, Oxidation behavior of Mo₅SiB₂-based alloy at elevated temperatures, *Intermetallics* **10** (2002) 407-414
- [Zhang 2006] Q. Zhang, L. Cheng, L. Zhang & Y. Xu, Thermal expansion behavior of carbon fiber reinforced chemical-vapor-infiltrated silicon carbide composites from room temperature to 1400°C, *Materials Letters* **60** [27] (2006) 3245-3247
- [Zheng 1990a] Z. Zheng, R.E. Tessler & K.E. Spear, Oxidation of single-crystal silicon carbide, Part I. Experimental studies, *J. Electrochem. Soc.* **137** [3] (1990) 854-858
- [Zheng 1990b] Z. Zheng, R.E. Tessler & K.E. Spear, Oxidation of single-crystal silicon carbide, Part II. Kinetics model, *J. Electrochem. Soc.* **137** [9] (1990) 2812-2816

Chapitre II : Procédure expérimentale

Synthèse

Les géométries des différents types d'échantillons utilisés sont présentées. Le principe de fonctionnement des dispositifs de traitements thermiques ayant permis d'effectuer les essais d'oxydation (ATG et fours tubulaires) et d'élaborer des verres (four à sole mobile) sont décrits. Les matériaux oxydés sont caractérisés par leurs variations de masse, dont l'allure peut être décrite par des lois cinétiques d'oxydation parabolique, linéaire ou paralinéaire suivant les mécanismes mis en jeu. Les observations en microscopie électronique à balayage permettent de mesurer les épaisseurs d'oxyde formé et de céramique consommée. La composition atomique des matériaux et des oxydes formés est déterminée à partir d'analyses XPS, EPMA et AES.

II-1) Les constituants du composite type A410	47
II-1)-a. Carbure de bore, B ₄ C	47
II-1)-b. Carbure de silicium, SiC	47
II-1)-c. Système ternaire Si-B-C	48
II-1)-d. Fibres SiC Hi-Nicalon	48
II-2) Présentation des matériaux de l'étude	48
II-2)-a. Dépôts plans	48
II-2)-b. Verres à base de B ₂ O ₃	48
II-2)-c. Composites modèles	49
II-2)-d. Effets de synergie entre les constituants	50
II-3) Equipements de traitements thermiques	50
II-3)-a. Analyse thermogravimétrique (ATG)	51
II-3)-b. Fours d'oxydation tubulaires	51
II-3)-c. Four à sole mobile	52
II-4) Différents modèles d'oxydation	52
II-4)-a. Modèle linéaire	52
II-4)-b. Modèle parabolique	53
II-4)-c. Modèle paralinéaire	53
II-4)-d. Lois cinétiques	54
II-4)-d. Etablissement d'un modèle de cicatrisation	54
II-5) Techniques de caractérisation	58
II-5)-a. Caractérisations morphologiques	58
II-5)-b. Caractérisations physico-chimiques	58

Dans ce chapitre, les matériaux étudiés sont présentés ainsi que les différents dispositifs de traitements thermiques d'oxydation. Les différents modèles appliqués couramment au traitement des essais d'oxydation sont abordés. Un modèle de prévision de cicatrization de fissures matricielles par oxydation des couches de B_4C est mis au point. Différentes techniques d'analyse morphologique et physico-chimique sont utilisées pour caractériser les matériaux oxydés en terme d'épaisseur de matériau consommé, d'oxyde formé ou encore de composition chimique (matériaux bruts et oxydés).

II-1) Les constituants du composite

Dans des composites MAC, la matrice est constituée d'une succession de différentes couches de matériaux de type B_4C et SiC . Dans un premier temps, les sections de matériau poli des différents constituants ont été analysées par microsonde de Castaing (CAMECA SX) afin de déterminer leurs compositions atomiques.

II-1)-a. Carbure de bore, B_4C

Le dépôt de « B_4C » présente un excès de carbone, c'est-à-dire que la composition du dépôt se situe dans le diagramme d'équilibre au sein du domaine biphasé entre le carbone et B_4C (figure II-1). T (K)

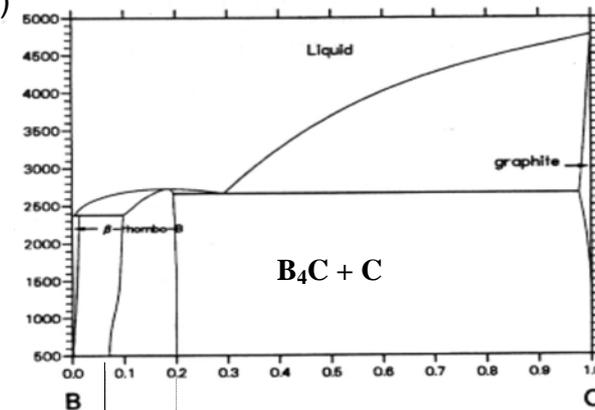


Figure II-1 : Diagramme binaire B-C [Okamoto 1992]

II-1)-b. Carbure de silicium, SiC

Le dépôt de « SiC » obtenu par CVD présente quasiment la composition atomique du composé stoechiométrique (Figure II-2).

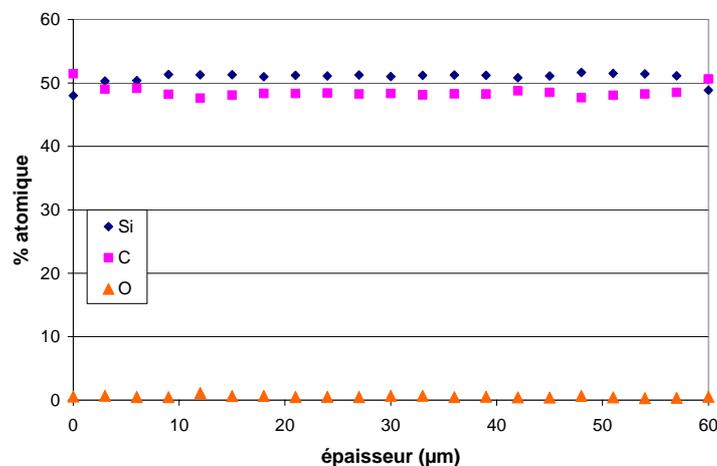


Figure II-2 : Profil en ligne sur la section polie du dépôt de SiC CVD donnant la composition atomique par microsonde de Castaing

II-1)-c. Système ternaire, Si-B-C

Le dépôt de Si-B-C présente un rapport B/Si supérieur à 1. Ce dépôt peut être vu comme des nanocristaux de β -SiC dans une matrice de B_4C contenant du carbone libre [Carrere 1996, Farizy 2002].

II-1)-d. Fibres SiC Hi-Nicalon

Les fibres de SiC Hi-Nicalon sont obtenues par irradiation ou bombardement électronique de fibres de polycarbosilane suivi d'une pyrolyse (Nippon Carbon Corporation, Yokohama, Japon). Elles sont constituées de cristaux de SiC- β dont le diamètre varie de 2 à 15 nm, de carbone libre turbostratique (environ 17%) et d'oxygène (moins de 1%) [Bunsell 1999].

II-2) Description des échantillons

Afin de mieux comprendre les phénomènes survenant lors de l'oxydation des composites à matrice Si-B-C, plusieurs types d'échantillons vont être étudiés : dépôts plans des matériaux monolithiques ou composites fissurés. Les lois cinétiques seront établies sur des dépôts plans de chaque constituant de la matrice. D'autre part, la volatilisation des oxydes formés est également étudiée sur des verres élaborés au laboratoire. Des essais sur des composites présentant des fissures modèles permettront de vérifier que ces lois cinétiques d'oxydation sont transposables à un milieu confiné (dans la fissure, $v(\text{gaz}) \approx 0$ cm/s).

II-2)-a. Les dépôts plans

Les dépôts plans de céramique (B_4C , Si-B-C et SiC) sont obtenus par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) à Snecma Propulsion Solide sur des substrats de SiC fritté (BOOSTEC) de 8mm de diamètre et de hauteur moyenne ($0,8 \pm 0,2$) mm. Ces substrats sont exempts d'impuretés (99,7%) pouvant interagir ou diffuser dans le dépôt céramique. L'épaisseur moyenne des dépôts de B_4C , SiC et Si-B-C est en moyenne de (33 ± 7) μm , (37 ± 10) μm , (31 ± 3) μm respectivement. Afin de limiter la réaction d'oxydation à une seule face du dépôt (horizontale face au flux), les pastilles sont découpées à mi-hauteur pour donner un substrat quasi plan (figure II-3). Ainsi, la surface moyenne de contact avec l'atmosphère gazeuse est d'environ ($0,6 \pm 0,1$) cm^2 .



Figure II-3 : Schéma des dépôts plans

L'étude du comportement en oxydation des céramiques borées telles que B_4C et Si-B-C sous atmosphère sèche et humide est menée à pression atmosphérique pour des températures comprises entre 460 et 1000°C et pour des pressions partielles en oxygène allant de 2 à 80 kPa. Ceci doit permettre de déterminer les mécanismes d'oxydation et d'écrire les lois cinétiques d'oxydation correspondantes. Afin de valider ces lois cinétiques d'oxydation, les épaisseurs d'oxyde formé et de céramique consommé sont mesurées sur des sections non polies (le polissage arrachant l'oxyde très fragile) des dépôts oxydés par microscopie électronique à balayage (MEB).

II-1)-b. Les verres

L'oxyde formé à la surface des dépôts oxydés pouvant être instable dans les conditions expérimentales utilisées, afin de découpler les différents phénomènes, il est nécessaire

d'étudier séparément la stabilité thermique et chimique de l'oxyde à base de B_2O_3 . Pour cela, des verres borosilicates sont fabriqués au laboratoire à partir des poudres de B_2O_3 (Chempur, 99%, amorphe) et de SiO_2 (Chempur, 99,9%, quartz α) dans un four à moufle à sole mobile. Le cycle thermique présente des vitesses de montée en température très lente avec un palier intermédiaire de 3 heures à $300^\circ C$ afin de permettre l'évaporation de l'eau absorbée par les poudres sans départ de l'oxyde [Grente 2004]. Les compositions des verres élaborés sont fixées à partir du diagramme binaire de phase B_2O_3 - SiO_2 (Figure I-2) [Rockett 1965]. A une température donnée, trois types de composition pourront être considérées :

- une phase liquide homogène obtenue pour un fort taux en B_2O_3 (effet de la silice dissoute dans B_2O_3)
- sur la courbe du liquidus, la composition d'équilibre entre B_2O_3 et la silice solide (sous différentes formes cristallographiques)
- un système diphasique avec saturation et précipitation de la silice

Des essais de volatilisation ont été réalisés sur des borosilicates sous atmosphère sèche et humide pour des températures comprises entre 460 et $900^\circ C$, pour des pressions partielles en oxygène fixées à 20 kPa et des pressions partielles en eau comprises entre 0 et 3 kPa. Ces données viendront compléter les résultats obtenus précédemment pour des températures supérieures à $900^\circ C$ et des pressions partielles en eau supérieures ou égales à 5 kPa [Martin 2003]. Ces essais mettront en évidence notamment la limitation de la volatilisation du B_2O_3 en présence de SiO_2 par formation de liaisons Si-O-B [Martens 2000, Van Wüllen 2002].

II-2)-c. Les fissures modèles dans un composite réel

Afin de transposer les données de cinétiques d'oxydation obtenues sur des dépôts plans dans un espace confiné, l'oxydation au sein d'une fissure modèle plane, de largeur contrôlée, perpendiculaire à l'axe des strates et traversant l'ensemble du composite réel est étudiée. Pour réaliser ces fissures, des parallélépipèdes de composite type A410 (SiC/MAC avec un seal-coat autocicatrisant sur toutes les faces après leur usinage), obtenus par CVI, sont fournis par Snecma Propulsion Solide. Les dimensions de ces matériaux sont $L \approx 10$ mm ; $l \approx 0,4$ mm ; $h \approx 0,7$ mm (Figure II-5).

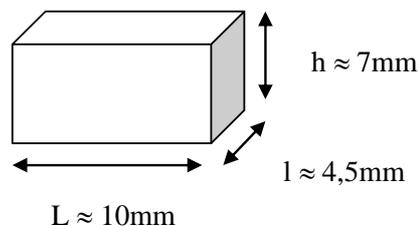


Figure II-5 : Dimensions des composites modèles

La fissure traversante est obtenue en découpant le composite perpendiculairement aux strates, en polissant les deux surfaces de découpe afin d'éliminer la rugosité générée par la coupe et en les réajustant en vis-à-vis (Figure II-6). L'ensemble est maintenu par deux fils de platine. L'ouverture de fissure (mesurée au MEB), e , est variable, avec un minimum de $5\mu m$ environ.

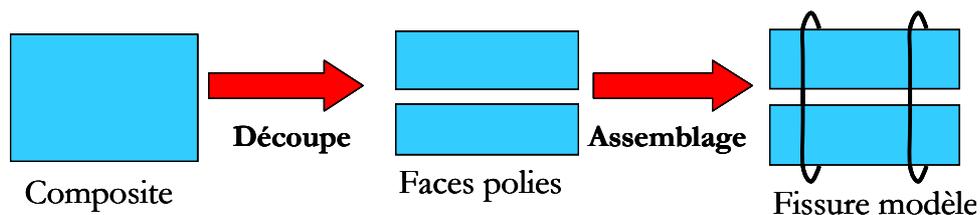


Figure II-6 : Schéma des fissures modèles

Ces fissures modèles sont oxydées à pression atmosphérique sous atmosphère sèche ou humide pour des températures comprises entre 460 et 800°C, pour des pressions partielles en oxygène fixées à 20kPa et des pressions partielles en eau comprises entre 0 et 3kPa. L'effet de la vitesse des gaz sur la capacité du matériau à s'autoprotéger à une température donnée sera également pris en compte (§ II-3-b).

Afin de mettre en évidence la cicatrization totale ou partielle des fissures modèles, plusieurs analyses physico-chimiques et observations morphologiques vont être faites. Pour cela, les fissures modèles oxydées sont ensuite préenrobées sur une moitié afin de maintenir les deux faces en vis-à-vis avant la découpe (Figure II-7).

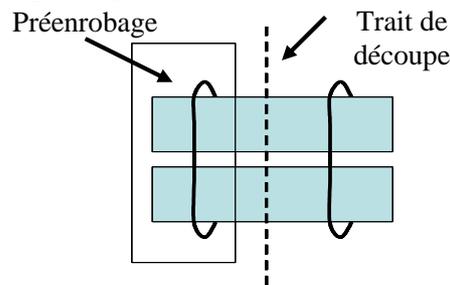


Figure II-7 : Schéma de découpe du composite

La première moitié (préenrobée) va être réenrobée au gabarit classique et polie afin d'être observée par microscopie électronique à balayage (MEB) et caractérisée par microsonde de castaing. Les surfaces de l'autre moitié vont être séparées et chaque face observée au MEB afin de mettre en évidence la répartition de l'oxyde le long de la surface et caractérisée la composition de l'oxyde par spectroscopie de photons X (XPS) ou par spectroscopie d'électrons Auger (AES).

II-2)-d. Effets de synergie entre les constituants

L'oxyde cicatrisant, principalement constitué de B_2O_3 , est un agent accélérateur de l'oxydation du SiC (le mécanisme d'oxydation reste à clarifier). Tant que le SiC oxydé est emprunté à la matrice, l'oxyde formé se stabilise thermiquement et chimiquement par formation d'un borosilicate. Dès lors que l'oxyde de bore vient au contact des fibres, ces dernières s'oxydent d'autant plus rapidement. Cette dégradation chimique des fibres SiC conduit à l'abaissement de leurs propriétés mécaniques. La durée de vie du matériau composite en est alors considérablement diminuée.

Ces effets de synergie sont plus particulièrement étudiés dans le cas du dépôt de Si-B-C (élément de la matrice MAC) et des fibres SiC Hi-Nicalon en menant des tests d'oxydation sur ces matériaux mis en contact avec du B_2O_3 . Ces essais d'oxydation sont menés à pression atmosphérique sous air sec pour des températures comprises entre 600 et 1000°C. L'effet de plusieurs paramètres tels que la quantité de B_2O_3 introduite, la pression partielle en oxygène, la température sont abordés.

Les matériaux oxydés sont ensuite caractérisés par microscopie électronique à balayage afin de mesurer les épaisseurs de céramique consommé et d'oxyde formé. Des analyses par XPS sont menées ponctuellement afin de déterminer la composition de l'oxyde formé.

II-3) Dispositifs de traitement thermique

Des essais d'oxydation sont menés dans des fours de géométrie différente (diamètre de tube (ie volume de la phase gazeuse) et orientation du four) avec des vitesses des gaz similaires afin de vérifier que les conditions de travail se situent toujours dans un domaine limité par les réactions de surface (et non par la diffusion des espèces gazeuses dans le four).

II-3)-a. L'analyse thermogravimétrique (ATG)

Le suivi de la variation de masse en fonction du temps (avec une précision inférieure à 5 µg) est effectuée par analyse thermogravimétrique (ATG Setsys 1600, Setaram).

Les tests d'oxydation sont menés à pression atmosphérique sous atmosphère sèche ou humide jusqu'à 1600°C. La pression partielle en oxygène applicable est comprise entre 0 et 100 kPa tandis que celle de l'eau est comprise entre 0 et 20 kPa. L'atmosphère gazeuse est complétée par de l'azote. Le débit gazeux total est ainsi maintenu constant à 2 l/h et la vitesse des gaz est de 0,2 cm/s en zone froide.

L'air humide est généré en faisant barboter de l'air (dont la pression partielle en O₂ et N₂ a été ajustée à l'aide des débitmètres massiques) dans un flacon laveur plongé dans un bain thermostaté. La pression partielle en eau (pression de vapeur à saturation) est fixée par la température du bain en accord avec les données thermodynamiques d'équilibre entre H₂O (l) et H₂O (g). La vitesse des gaz est suffisamment faible pour que les pressions de vapeur en eau puisse être maintenue en surface (les pressions partielles en eau sont recalculées par pesée des pertes en eau des flacons). Par exemple, pour une pression partielle en eau de 1,5kPa, la température du bain est fixée à 13°C.

L'introduction des gaz oxydants (sec ou humide) se fait par le bas du four tandis que la microbalance est protégée des gaz oxydants par un balayage continu d'hélium. Le suscepteur graphite est protégé des gaz oxydants par un balayage d'argon entre le tube d'alumine vertical (diamètre interne du tube = 17,8 mm) et la résistance graphite. L'échantillon, placé dans un creuset en silice (si T ≤ 1000°C) ou en platine, est amené dans la zone chaude au moyen de suspensions en platine. L'ensemble du système est refroidi par un circuit d'eau (chauffé à une température supérieure d'environ 20°C à celle de génération de la vapeur d'eau pour éviter d'éventuelles recondensations au contact des pièces froides) (Figure II-8).

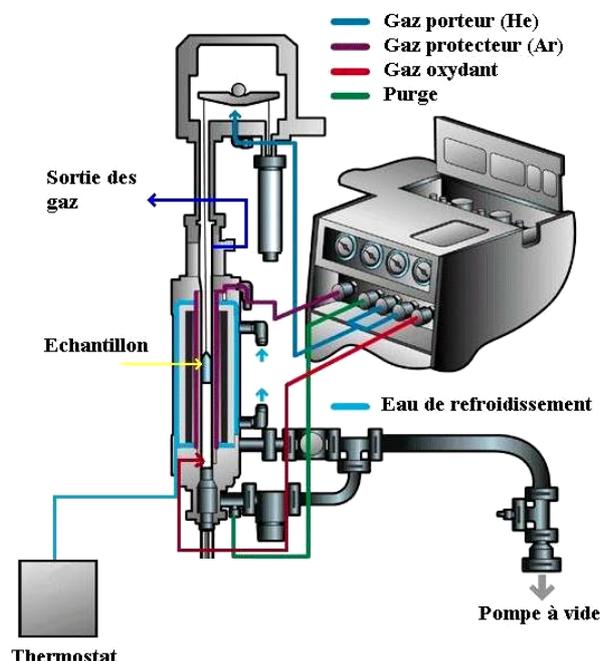


Figure II-8 : Schéma de principe de l'ATG

II-3)-b. Les fours tubulaires

Des essais sont également menés dans des fours tubulaires sous atmosphère sèche ou humide afin de mettre en évidence les effets de la vitesse des gaz et de la géométrie du four (diamètre interne du tube en alumine) sur les vitesses d'oxydation.

Les variations de masse sont suivies par des pesées régulières (de 30 minutes à quelques heures pour les systèmes peu réactifs) des échantillons. L'entrée et la sortie des échantillons se fait directement du four maintenu en température sous atmosphère contrôlée. De plus, compte tenu de la sensibilité de l'oxyde de bore en présence d'eau, la phase de pesée de l'échantillon (sortie du four) doit être la plus courte possible [Jacobson 2005].

- Effet de la vitesse des gaz

Les essais d'oxydation sont menés dans des fours dont le diamètre est du même ordre de grandeur (17,8 mm pour l'ATG et 14,5 mm pour le four tubulaire) avec une vitesse des gaz en zone froide augmentée d'un facteur 10 (0,2 cm/s dans l'ATG et 2 cm/s dans le four tubulaire).

- Effet du débit gazeux autour de l'échantillon

Les essais d'oxydation sont menés dans des fours de diamètres différents (0,50 cm³/s dans l'ATG et 1,38 cm³/s dans le four tubulaire : correspondant respectivement à un volume de gaz oxydant autour de l'échantillon d'autant plus important) pour une vitesse des gaz en zone froide constante avec un débit gazeux autour de l'échantillon augmenté d'un facteur 3 (en accord avec les différences de sections).

- Effet de la convection naturelle

Afin de simuler les conditions environnementales présentes lors des essais mécaniques, des essais sont réalisés dans un four tubulaire horizontal (diamètre = 58 mm) sous convection libre d'air ambiant (pression partielle en eau imposée par l'hygrométrie de la pièce) en laissant une extrémité ouverte. La vitesse des gaz est quasi nulle. Toutefois, une modélisation du four a permis de vérifier que la diffusion des espèces oxydantes (O₂ ou H₂O) entre l'entrée du four et l'échantillon n'est pas limitante.

II-3)-c. Le four à sole mobile

Afin d'étudier la stabilité thermique et chimique des verres, il est nécessaire de fabriquer des borosilicates (§ II-1-b). Leur fabrication préalable à cette étude permet de limiter leur teneur en eau par rapport à celle des poudres initiales. L'avantage de ce dispositif est de pouvoir faire des trempes rapides à partir de la température de fabrication permettant ainsi de figer l'état vitreux.

II-4) Modèles d'oxydation

Suivant les conditions environnementales, le comportement en oxydation des matériaux peut être complexe. Afin d'extraire des variations de masse expérimentale les constantes cinétiques d'oxydation, plusieurs modèles des phénomènes d'oxydation sont couramment utilisés tels que le modèle linéaire, parabolique et le paralinéaire. Dans un premier temps, la détermination des lois cinétiques est détaillée. D'autre part, à partir des lois cinétiques d'oxydation, un modèle de prévision de la cicatrisation est présenté.

II-4)-a. Le modèle linéaire

Ce comportement est associé aux réactions interfaciales entre le dépôt non oxydé (gain de masse lié à l'initiation de l'oxydation, caractérisé par une vitesse interfaciale d'oxydation k_i) ou l'oxyde (perte de masse liée à sa volatilisation, caractérisé par une vitesse de volatilisation k_v) et l'atmosphère gazeuse. Ces phénomènes sont mis en évidence par une variation de masse linéaire avec le temps (positive ou négative). Ces constantes sont alors déterminées à partir des pentes des droites obtenues en reportant la variation de masse ramenée à la surface de l'échantillon en fonction du temps.

Ces constantes cinétiques s'expriment soit en variation de masse de l'échantillon (mg/cm².h), soit en épaisseur d'oxyde ou de céramique consommée (k'₁ en µm/h). k₁ et k'₁ sont liées par la masse volumique du matériau éliminé (Rel. II-1).

$$k'_1 = \frac{k_1}{\rho(\text{matériau})} \quad (\text{Rel. II-1})$$

Ce type de loi est également rencontré dans le cas de la diffusion d'oxygène au travers d'une couche d'oxyde d'épaisseur constante (perte de masse relative à la récession stable du dépôt céramique, k_r). Ce phénomène sera détaillé ultérieurement dans le paragraphe relatif au modèle paralinéaire (II-4)-c).

II-4)-b. Le modèle parabolique

Quand la croissance de la couche d'oxyde est limitée par la diffusion des espèces oxydantes (O₂ ou H₂O) au travers de celle-ci, la variation de masse associée suit une loi parabolique [Deal 1965, Nickel 1994]. La constante de vitesse parabolique (en variation de masse globale), k_p (mg²/cm⁴.h), est déterminée à partir de la pente de la droite obtenue en reportant le carré de la variation de masse globale ramenée à la surface du dépôt ((Δm/S)²) en fonction du temps.

Il est également possible d'exprimer ces constantes cinétiques en épaisseur d'oxyde formé AO ou en épaisseur de céramique consommée AC (k'_p en µm²/h) à partir de la relation Rel. II-2 et Rel. II-2bis.

$$k'_p(\text{oxyde}) = \frac{k_p}{(\rho(\text{oxyde}) \times \alpha(\text{oxyde}))^2} \quad (\text{Rel. II-2})$$

$$k'_p(\text{carbure}) = \frac{k_p}{(\rho(\text{carbure}) \times \alpha(\text{carbure}))^2} \quad (\text{Rel. II-2bis})$$

avec, pour une réaction générale d'oxydation d'un carbure

$$A_c C_b (s) + (a/2 + b) O_2 (g) \rightarrow c AO_a (s) + b CO_2 (g)$$

$$\alpha(\text{oxyde}) = \frac{a \times M(O_2) - b \times M(C)}{c \times M(AO)} \quad \alpha(\text{carbure}) = \frac{a \times M(O_2) - b \times M(C)}{M(AC)}$$

II-4)-c. Le modèle paralinéaire

Lorsque l'oxyde formé se volatilise, la croissance de la couche d'oxyde protectrice est limitée. Ce phénomène met en compétition deux processus élémentaires, décrits précédemment par un modèle linéaire (volatilisation de l'oxyde) et par un modèle parabolique (croissance de l'oxyde) [Tedmon 1966, Opila 1995, Jacobson 1999]. L'évolution de la couche d'oxyde au cours du temps s'écrit comme la somme de ces deux contributions (Rel. II-3).

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k'_p}{2 \times x} - k'_l \quad (\text{Rel. II-3})$$

L'intégration de cette relation, en supposant qu'il n'y a pas d'oxyde formé au temps t=0, conduit à la relation (Rel. II-4).

$$t = \frac{k'_p}{2 \times k'_l{}^2} \times \left(-\frac{2 \times k'_l \times x}{k'_p} - \ln\left(1 - \frac{2 \times k'_l \times x}{k'_p}\right) \right) \quad (\text{Rel. II-4})$$

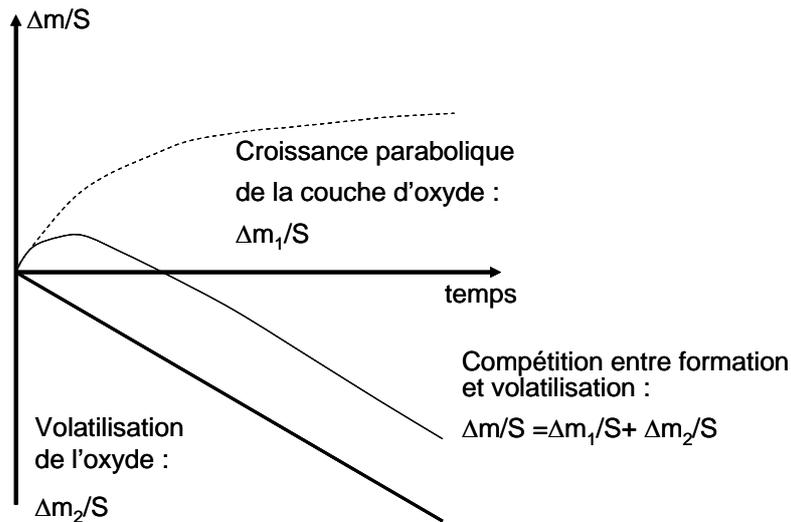


Figure II-9 : Variation de masse pour le modèle paralinéaire

La vitesse de croissance de la couche d'oxyde (dépendant de la vitesse de diffusion de l'oxygène à travers l'oxyde) diminue au fur et à mesure que la couche d'oxyde croît. La vitesse de croissance de la couche d'oxyde égale celle de sa volatilisation quand la couche d'oxyde atteint une épaisseur limite notée x_f . Une récession stable du dépôt céramique, caractérisée par une perte de masse linéaire avec le temps, est ensuite observée (Figure II-9).

II-4)-d. Lois cinétiques d'oxydation

L'oxydation étant un phénomène thermoactivé, elle suit une loi de type Arrhénius (Rel. II-5).

$$k = k_0 \times \exp\left(\frac{-E_a}{R \times T}\right) \times P^n(O_2) \times P^m(H_2O) \quad (\text{Rel. II-5})$$

La diffusion des espèces gazeuses produites (CO ou CO_2) dans la couche limite étant très rapide par rapport à celle de O_2 , seule la diffusion des espèces oxydantes est considérée comme le facteur limitant [Zheng 1990].

En reportant le logarithme de la constante de vitesse en fonction de l'inverse de la température, pour une composition donnée de la phase gazeuse, l'énergie d'activation, E_a (kJ/mol) peut être obtenue.

Les ordres partiels n et m associés aux deux espèces oxydantes sont obtenus en reportant le logarithme de la constante de vitesse en fonction de la pression partielle de l'une des deux espèces oxydantes en maintenant l'autre pression partielle constante pour une température donnée.

II-4)-e. Modèle de prévision de cicatrisation

La finalité de ce travail est de prévoir les conditions de cicatrisation de fissures matricielles modèles. La cicatrisation d'une fissure est liée à la rapidité de formation d'une quantité d'oxyde suffisamment importante pour boucher les fissures. Ce bouchon d'oxyde limite alors la quantité d'oxygène et/ou de vapeur d'eau atteignant le cœur du composite. Sous air sec ou humide, le processus d'autocicatrisation sera limité par la volatilisation du B_2O_3 , respectivement par formation d'espèces $B_2O_3(g)$ ou $H_xB_yO_z(g)$.

Les lois cinétiques précédentes permettent de déterminer les quantités d'oxyde formé par oxydation et/ou celle d'oxyde se volatilisant en fonction de l'atmosphère gazeuse de travail.

Plusieurs hypothèses sont faites pour mettre en place ce modèle de prévision de cicatrisation d'une fissure matricielle dans les composites à matrice autocicatrisante :

- Seule la couche de B_4C participe activement à la formation du bouchon d'oxyde
- Les couches type SiC ou Si-B-C n'interviennent que sur la composition du bouchon d'oxyde au cours du temps
- La fissure considérée traverse la matrice en mode I, c'est-à-dire sans être déviée. Ainsi, l'ouverture mécanique de la fissure est constante.
- La pression partielle en oxygène est constante tout au long de la fissure et est égale à celle contrôlée dans le milieu oxydant (introduite dans le four)
- La concentration ou la pression partielle des espèces $H_xB_yO_z$ est donnée par les calculs thermodynamiques des pressions à l'équilibre entre $B_2O_3(l)$ et $H_xB_yO_z$ pour la température et la pression partielle en eau de travail

La géométrie considérée dans cette modélisation se simplifie en une fissure matricielle « modèle » linéaire traversant une matrice multicouche, comprenant une seule couche de B_4C . Les surfaces principalement réactives des faces de cette fissure se limitent alors aux sections des deux couches de B_4C en vis-à-vis (Figure II-10).

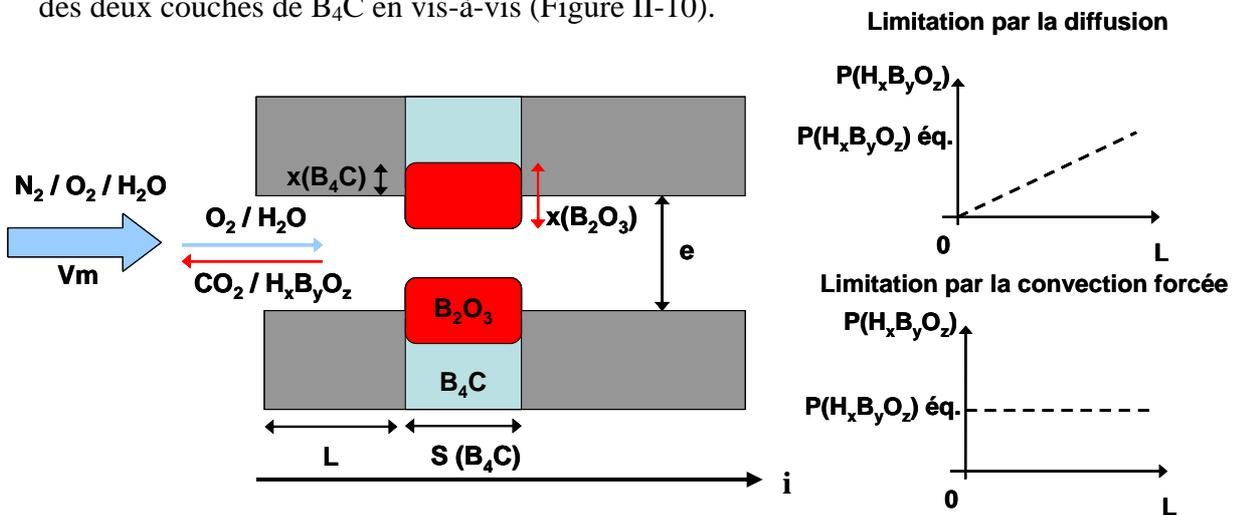


Figure II-10 : Schéma d'une fissure matricielle modèle (largeur=une unité) et des limitations de l'écoulement gazeux (0 = l'extérieur de la fissure, L = début couche B_4C)

Il est nécessaire de déterminer le phénomène limitant la volatilisation du B_2O_3 pour cette géométrie de fissure. Il peut s'agir de la diffusion des espèces $H_xB_yO_z$ le long de la microfissure (qui est fonction de la longueur de diffusion notée L et du coefficient de diffusion de chacune des espèces $H_xB_yO_z$ (Fig.II-10)). L'autre phénomène limitant est la convection forcée imposée par la vitesse des gaz oxydants/corrosifs (caractérisé par la grandeur V_m), entraînant des espèces $H_xB_yO_z$ hors de la fissure. Lorsque le flux convectif ($V_m \times 1 \times 1 \times C(H_xB_yO_z)$) via la section de la fissure vers l'extérieur est très inférieur au flux de diffusion ($D(H_xB_yO_z) \times (C(H_xB_yO_z)/L) \times e \times 1$) à travers une fissure de même section ($e \times 1$), seule l'évacuation des espèces hors de la fissure limite la volatilisation. La relation Rel. II-6 est alors vérifiée.

$$\frac{V_m \times L}{D(H_xB_yO_z)} < 1 \quad (\text{Rel. II-6})$$

La vitesse des gaz à la température de l'essai, V_m (m/s), est déterminée à partir de Rel. II-7.

$$Vm(m/s) = \frac{V \times T(essai)}{Tamb} \quad (\text{Rel. II-7})$$

Compte tenu de la géométrie, le coefficient de diffusion des diverses espèces $H_xB_yO_z$ ne dépend que de la contribution moléculaire (Rel. II-8).

$$D(H_xB_yO_z)(cm^2/s) = \frac{0,001853 \times T^{3/2}}{P \times (\sigma(O_2 - H_xB_yO_z))^2 \times \Omega(O_2 - H_xB_yO_z)} \times \left(\frac{1}{M(O_2)} + \frac{1}{M(H_xB_yO_z)} \right) \quad (\text{Rel. II-8})$$

avec $\sigma(O_2-H_xB_yO_z)$ le diamètre moyen de collision, $\Omega(O_2-H_xB_yO_z)$ l'intégrale de collision
 Dans les conditions expérimentales choisies (pression atmosphérique, $v(\text{gaz}) = 0,2$ ou 2cm/s), quelle que soit la température, le phénomène de volatilisation du B_2O_3 dans la fissure est limité par l'évacuation par convection forcée des espèces $H_xB_yO_z$ hors de la fissure.

- Calcul du temps de bouchage d'une fissure matricielle d'ouverture fixée

Afin d'estimer le temps de bouchage d'une fissure matricielle, il faut comparer les flux molaires de formation de B_2O_3 par oxydation de B_4C (estimés à partir de k'_p ($\mu\text{m}^2 (B_2O_3)/\text{h}$) mesurée pour les dépôts plans sous air sec, en tenant compte des deux sections de B_4C en vis-à-vis S) et de volatilisation du B_2O_3 (déterminée à partir de k_l ($\mu\text{m} (B_2O_3)/\text{h}$) mesurée pour du B_2O_3 pur sous air humide) à partir des relations Rel. II-9 et Rel. II-10 respectivement.

$$Q(B_2O_3(form))(mol/cm.h) = \frac{S \times \rho(B_2O_3) \times k'_p}{M(B_2O_3) \times x(B_2O_3)} \quad (\text{Rel. II-9})$$

Respectivement le flux de volatilisation de B_2O_3 hors de la fissure doit tenir compte de la vitesse des gaz dans le four :

- en atmosphère convective (vitesse des gaz = Vm)

$$Q(B_2O_3(volat))(mol/cm.h) = \frac{e \times Vm \times \sum a(H_xB_yO_z) \times P(H_xB_yO_z)}{R \times T} \quad (\text{Rel. II-10})$$

avec $a(H_xB_yO_z)$ le coefficient stoechiométrique dépendant de l'espèce $H_xB_yO_z$ mise en jeu dans la réaction de volatilisation ($a=1,5$ pour $H_3B_3O_6$; $a=0,5$ pour H_3BO_3), $P(H_xB_yO_z)$ la pression à l'équilibre thermodynamique des espèces $H_xB_yO_z$

- en atmosphère statique avec élimination des gaz par diffusion naturelle (en supposant que l'évacuation est proportionnelle à la surface d'échange avec le milieu)

$$Q(B_2O_3(volat))(mol/cm.h) = \frac{e \times k_l}{M(B_2O_3)} \quad (\text{Rel. II-11})$$

A partir de ces flux, les incréments d'épaisseur d'oxyde formée et de céramique consommée à chaque instant peuvent être calculés au cours du temps à partir des relations Rel. II-12 et Rel. II-13 respectivement.

$$x(B_2O_3)(t + \Delta t) = \frac{(Q(B_2O_3(form)) - Q(B_2O_3(volat))) \times M(B_2O_3) \times \Delta t}{2 \times S \times \rho(B_2O_3)} + x(B_2O_3)(t) \quad (\text{Rel. II-12})$$

$$x(B_4C)(t + \Delta t) = \frac{(Q(B_2O_3(form)) + Q(B_2O_3(volat))) \times M(B_4C) \times \Delta t}{2 \times 2 \times S \times \rho(B_4C)} + x(B_4C)(t) \quad (\text{Rel. II-13})$$

Finalement, l'épaisseur d'oxyde présente dans la fissure est obtenue par différence entre l'épaisseur d'oxyde formée et l'épaisseur de céramique consommée.

Il n'y aura cicatrisation que si l'épaisseur de B_2O_3 bouchant la fissure égale la demi ouverture de fissure (système symétrique présentant 2 surfaces identiques s'oxydant simultanément en vis-à-vis) (Rel. II-14).

$$x(\text{fissure}) = x(B_2O_3) - x(B_4C) > e/2 \quad (\text{Rel. II-14})$$

- Estimation du temps critique de cicatrisation

Une trop grande consommation de l'interphase par oxydation va entraîner une absence de report des charges entre les fibres et la matrice (rupture « prématurée » du matériau). Ainsi, un temps critique de cicatrisation doit être défini en accord avec les contraintes mécaniques subies par le composite. Ainsi, en considérant qu'une consommation d'environ $20\mu\text{m}$ de l'interphase de carbone (environ 10% d'un demi pas de fissuration au niveau du seal-coat) est dommageable aux propriétés mécaniques du composite, le temps critique de cicatrisation va être lié à la consommation d'une longueur d'interphase de carbone équivalente en fonction de la température. Afin de définir un temps critique de cicatrisation, le temps nécessaire à la consommation d'une épaisseur donnée d'interphase en carbone a été déterminé à partir de la loi cinétique (avec k'_p en $\text{g}/\text{m}^2.\text{s}$) (Rel. II-15) [Filipuzzi 1991].

$$k'_p = 11,9 \times \exp\left(\frac{-124300}{R \times T}\right) \times P(O_2) \quad (\text{Rel. II-15})$$

Sur la Figure II-11 sont reportés les temps nécessaires à la consommation d'une longueur fixée d'interphase de carbone sous 20 kPa d'oxygène ($P(O_2)$ équivalente à celle présente dans l'air ambiant) pour des températures comprises entre 450 et 800°C.

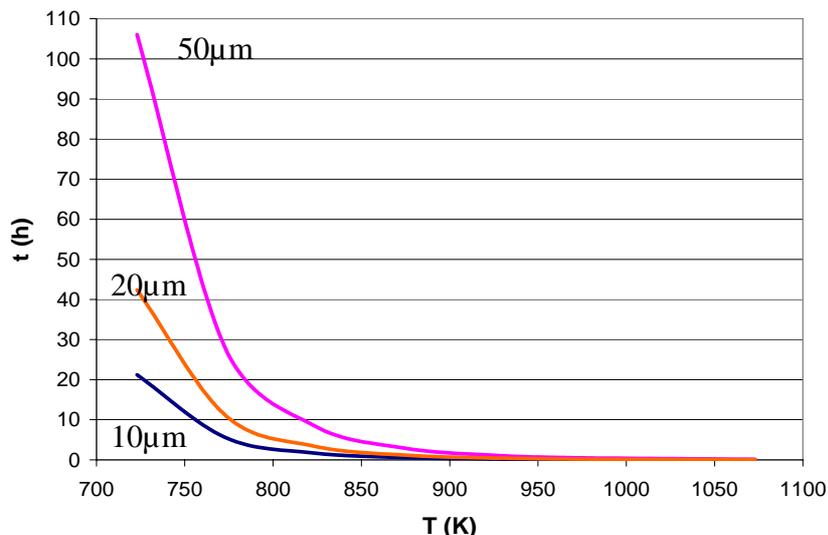


Figure II-11 : Effet de la température sur le temps calculé de consommation de différentes longueurs d'interphase de carbone sous 20kPa d'oxygène

Le temps critique de cicatrisation est donné par la courbe de consommation de $20\mu\text{m}$ de carbone. Ainsi, à 550°C sous 20kPa d'oxygène, le temps critique de cicatrisation est de 11h.

- Prise en compte de la géométrie des matériaux

Plusieurs paramètres vont agir sur le temps de cicatrisation des fissures matricielles tels que la température, la composition de la phase gazeuse et l'ouverture de la fissure. Un paramètre matériau va également agir sur le temps de cicatrisation : la largeur et la localisation de la couche de B_4C le long de la fissure. En effet, la volatilisation du B_2O_3 formé sera quasi-totale tant que le flux de volatilisation en bord de fissure est supérieur à celui de formation. Par contre, l'oxygène diffusant dans la fissure, les couches de B_4C des strates fibreuses successives

peuvent s'oxyder sans que la volatilisation du B_2O_3 soit aussi importante (que proche de la surface). Une cicatrisation localisée à cœur du matériau est envisageable (alors qu'elle est impossible en surface, le régime d'oxydation de B_4C restant actif).

Celle-ci est prédite lorsque pour un certain nombre de strate s'oxydant, le flux total de formation de B_2O_3 devient supérieur à celui de volatilisation du B_2O_3 via l'ouverture de la fissure (flux constant).

A partir des observations faites sur le matériau brut, des épaisseurs de B_4C équivalentes présentes au niveau des différentes strates (fils longitudinaux + fils transverses) sont déterminées en considérant la fraction volumique du B_4C dans la matrice (c'est-à-dire au niveau de chaque mèche) et en tenant compte de la porosité (Figure II-12).

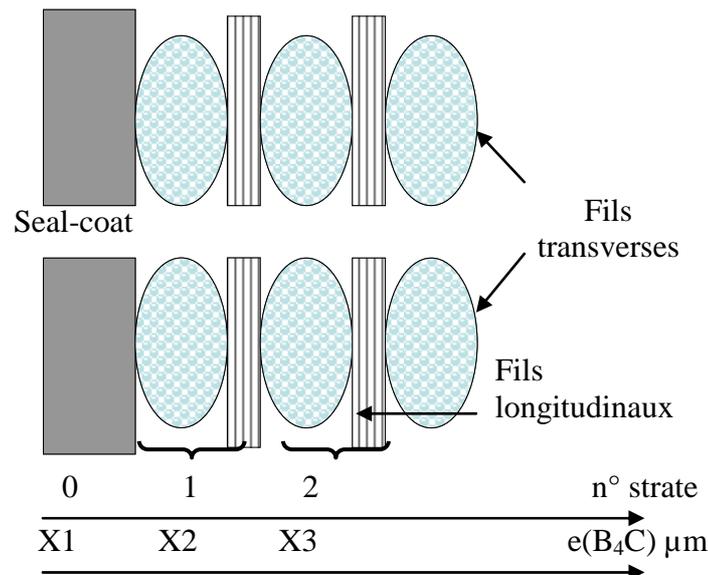


Figure II-12 : Schématisation du composite

avec $X_2 \approx 1,5 \times X_1$ et $X_3 \approx 3,5 \times X_1$

II-5) Techniques de caractérisation

Les techniques de caractérisation morphologiques et physico-chimiques des échantillons bruts et oxydés sont présentées dans ce paragraphe.

II-5)-a. Caractérisations morphologiques

Les caractérisations morphologiques sont réalisées soit par microscopie optique (MO), soit par microscopie électronique à balayage (MEB) pour examiner les surfaces des échantillons et les sections polies avant et après oxydation.

Le microscope optique (Nikon Eclipse ME 600) est utilisé (i) pour mesurer les épaisseurs des dépôts céramiques sur des sections polies et (ii) pour mettre en évidence un front d'oxydation homogène ou non (qui sera à relier au mécanisme d'oxydation).

Le microscope électronique à balayage (Hitachi S4500) permet (i) de mesurer les épaisseurs d'oxydes formées et de céramiques consommées sur les différents matériaux étudiés (surfaces brutes ou sections polies) et (ii) de mettre en évidence l'étendue des dégradations chimiques résultants des essais d'oxydation dans le cas des fissures modèles.

II-5)-b. Caractérisations physico-chimiques

Les caractérisations physico-chimiques sont réalisés par microspectrométrie Raman (MSR), par spectroscopie d'électrons Auger (AES), par spectroscopie de photons X (XPS) et par

microanalyse par spectrométrie de Rayons X (EPMA) afin d'analyser chimiquement les matériaux initiaux et l'oxyde formé dans les diverses conditions d'oxydation considérées.

Le microspectromètre Raman (Labram 10, Jobin Yvon) permet d'identifier la nature et l'état de cristallisation des phases présentes dans un matériau. Lorsque les oxydes formés sont amorphes, cette technique permet de mettre en évidence la formation de liaisons chimiques (même à courte distance). De plus, sa focalisation confocale permet d'accéder à la précipitation de phase telle que le carbone à l'interface matériau/oxyde. Les analyses sont effectuées principalement sur les dépôts plans bruts et oxydés en mode ponctuel (grandissement x100, résolution latérale d'environ 1 μ m et une longueur d'onde excitatrice de 632,8nm).

La spectroscopie de photons X (ESCALAB VG 220i-XL) permet d'identifier les éléments présents et les liaisons chimiques qu'ils forment. En effet, les photons X interagissant avec les électrons de valence des éléments ; ces derniers voient leur niveau énergétique modifié en fonction des premiers voisins auxquels l'atome est lié. Cette technique, semi-quantitative, est utilisée pour des analyses ponctuelles, des profils en ligne avec ou sans décapage ionique (pour enlever la couche de pollution de surface) ou des profils en profondeur. Ces profils permettent de mettre en évidence des inhomogénéités de compositions dans la couche d'oxyde en profondeur, ainsi que la nature éventuellement complexe de l'interface matériau/oxyde. Toutefois, l'information obtenue est globale puisque la résolution latérale est au minimum de 20 μ m. Cette technique sera la plus sensible pour détecter la présence d'éléments légers tels que le bore. La précision sur les concentrations atomiques mesurées est inférieure à 5% et peut être améliorée en affinant les coefficients associés aux différents éléments avec des données quantitatives obtenues notamment en microsonde.

La spectroscopie d'électrons Auger (MICROLAB VG 310-F) permet d'identifier les éléments présents avec une résolution spatiale plus fine (de l'ordre de 1 μ m). Cette technique est également semi-quantitative. Elle est utilisée notamment pour effectuer des profils de concentration en profondeur sur les dépôts plans oxydés (en y associant un décapage ionique) ou sur les surfaces des composites oxydées.

La microanalyse par spectrométrie de Rayons X (CAMECA SX) permet de doser de façon quantitative les éléments présents dans un volume de l'ordre du micron cube. Cette technique est utilisée soit pour faire des profils en ligne (au niveau de l'interface vue en section), soit en mode ponctuel (notamment pour déterminer la composition des dépôts bruts). Dans le cas de l'analyse d'oxyde formé, l'échantillon doit au préalable être métallisé afin d'éviter les accumulations de charge incompatibles avec une analyse quantitative.

BIBLIOGRAPHIE

- [Bunsell 1999] M.H. Berger & A.R. Bunsell, Fine ceramic fibers, Marcel Dekker, Inc. (1999)
- [Carrere 1996] P. Carrere, Comportement thermomécanique d'un composite de type SiCf/SiCm, Thèse de l'Université Bordeaux I, (1996), n° ordre 1592
- [Deal 1965] B.E. Deal & A.S. Grove General relationship for the thermal oxidation of silicon, J. of Applied Physics **36** [12] (1965) 3770-3778
- [Farizy 2002] G. Farizy, Mécanisme de fluage sous air de composites SiC_f-SiBC, à matrice auto-cicatrisante, Thèse de l'Université de Caen, (2002)
- [Filipuzzi 1991] L. Filipuzzi, Oxydation des composites SiC/SiC et de leurs constituants : approche expérimentale, modélisation et influence sur le comportement mécanique, Thèse de l'Université Bordeaux I, (1991), n° ordre 593
- [Grente 2004] K. Grente, Amélioration de la résistance à la corrosion à haute température de composites à matrice céramique élaborés par voie gazeuse, Thèse de l'Université Bordeaux I, (2004), n° ordre 2784
- [Jacobson, 1999] N.S. Jacobson High-temperature oxidation of boron nitride : I, Monolithic boron nitride, J. Am. Ceram. Soc. **82** [2] (1999) 393-398
- [Jacobson 2005] N. Jacobson Interactions of water vapor with oxides at elevated temperatures, J. of Physics and Chemistry of Solids **66** (2005) 471-478
- [Martens 2000] R. Martens & W. Müller-Warmuth, Structural groups and their mixing in borosilicate glasses of various compositions – an NMR study, J. of Non-Crystalline Solids **265** (2000) 167-175
- [Nickel 1994] K.G. Nickel Multiple law modelling for the oxidation of advanced ceramics and a model-independent figure of merit, Corrosion of Advanced Ceramics 59-71 (1994)
- [Okamoto 1992] H. Okamoto, B-C (boron-carbon, J. of Phase Equilibria **13** [4] (1992) 436
- [Opila 1995] E.J. Opila and N.S. Jacobson SiO(g) formation from SiC mixed oxidizing-reducing gases, Oxidation of Metals **44** [5-6] (1995) 527-544
- [Rockett 1965] T.J. Rockett, Phase relations in the system boron oxide-silica, J. of the Am. Ceramic Soc. **82** [7] (1965) 1817-1825
- [Tedmon 1966] C.S. Tedmon The effect of oxide volatilization on the oxidation of Cr and Fe-Cr alloys, J. of the Electrochemical Soc. **113** [8] 766-768 (1966)

[Van Wüllen 2002] L. Van Wüllen & G. Schwering ^{11}B -MQMAS and ^{29}Si - $\{^{11}\text{B}\}$ double-resonance NMR studies on the structure of binary B_2O_3 - SiO_2 glasses, Solid State Nuclear Magnetic Resonance **21** (2002) 134-144

[Zheng 1990] Z. Zheng, Oxidation of single-crystal silicon carbide. 2. Kinetic model, J. Electrochem. Soc. **137** [9] (1990) 2812-2815

Chapitre III : Conditions de cicatrisation sous atmosphère sèche

Afin de prévoir la cicatrisation d'une fissure matricielle modèle, le comportement en oxydation des différents constituants de la matrice autocicatrisante est abordé sous atmosphère sèche. De plus, les effets de synergie pouvant être mis en jeu entre l'oxyde formé in-situ et les constituants du composite sont abordés. Ces données cinétiques, intégrées au modèle de cicatrisation, permettent de déterminer les conditions de température et/ou de pression partielle en oxygène conduisant à la cicatrisation d'une fissure matricielle dont l'ouverture est prise inférieure à 10 μm . Des essais sur composite réel ont été menés pour valider les résultats.

III-1) Volatilisation de l'oxyde formé	65
III-1)-a. Volatilisation du B_2O_3	65
III-1)-b. Effet de l'ajout de silice sur la volatilisation du B_2O_3	66
III-2) Lois cinétiques d'oxydation de B_4C	69
III-2)-a. Mécanismes d'oxydation	69
III-2)-b. Détermination des lois cinétiques	72
III-2)-c. Validation des lois cinétiques	73
III-2)-d. Extraction des coefficients de diffusion de l'oxygène dans B_2O_3	73
III-3) Lois cinétiques d'oxydation de Si-B-C	75
III-3)-a. Mécanismes d'oxydation de Si-B-C	75
III-3)-b. Modèle d'oxydation	83
III-3)-c. Détermination des lois cinétiques	85
III-3)-d. Validation du modèle	88
III-4) Effets de synergie entre les constituants de la MAC	90
III-4)-a. Effet du B_2O_3 sur la vitesse d'oxydation des fibres SiC : dissolution ?	90
III-4)-b. Effet du B_2O_3 sur la vitesse d'oxydation de Si-B-C : accélérateur ?	99
III-5) Prévision des conditions de cicatrisation de fissures modèles à partir des données obtenues sur dépôts plans	103
III-5)-a. Influence de la température	104
III-5)-b. Influence de la pression partielle en oxygène	104
III-5)-c. Conditions de cicatrisation sous atmosphère sèche	105
III-6) Conditions expérimentales de cicatrisation de fissures planes dans des composites réels	106
III-6)-a. Effet de la température	106
III-6)-b. Comparaison des conditions de cicatrisation expérimentales et prédites	110
III-7) Bilan sur l'auto-cicatrisation des composites réels	111

Le comportement sous atmosphère sèche des différents constituants de la matrice autocicatrisante est étudié dans ce chapitre. Le paramètre gouvernant la cicatrisation est la quantité d'oxyde formé par oxydation des différentes couches de la matrice. Sa capacité à se volatiliser va jouer un rôle majeur sur le comportement réel du composite. De plus, l'oxyde peut par écoulement entrer en contact avec les autres constituants de la matrice et ainsi modifier leurs vitesses d'oxydation. L'ensemble de ces données va permettre de prévoir les conditions (température, pression partielle en oxygène et temps) de cicatrisation de fissures matricielles du composite en service. Des essais d'oxydation sont menés sur des fissures modèles au sein de composites réels afin de valider les conditions de cicatrisation déterminées par le modèle de prévision de cicatrisation à partir de l'oxydation des couches de B_4C (§ II-4-e).

III-1) Volatilisation de l'oxyde formé

Le pouvoir cicatrisant des carbures présents dans la matrice autocicatrisante va dépendre de leurs capacités à former rapidement un mélange d'oxyde protecteur. Toutefois, dans les conditions de température et de pression de l'étude, seul l'oxyde de bore est susceptible de se volatiliser, la silice étant supposée stable. La volatilisation de l'oxyde de bore est abordée dans cette partie. D'autre part, l'ajout de silice en tant que limitateur de la volatilisation de l'oxyde de bore est considéré.

III-1)-a. Volatilisation du B_2O_3

Les variations de masse mesurées en ATG pour la volatilisation d'un verre d'oxyde de bore sous 20 kPa d'oxygène à plusieurs températures sont reportées sur la Figure III-1. Aux temps courts, les pertes de masse sont linéaires avec le temps ; elles sont représentatives d'une réaction interfaciale entre l'atmosphère gazeuse et l'oxyde de bore (passage de B_2O_3 (l) à B_2O_3 (g)). Les constantes linéaires de volatilisation en masse de B_2O_3 , k_l (mg/cm².h), sont obtenues à partir de ces pentes.

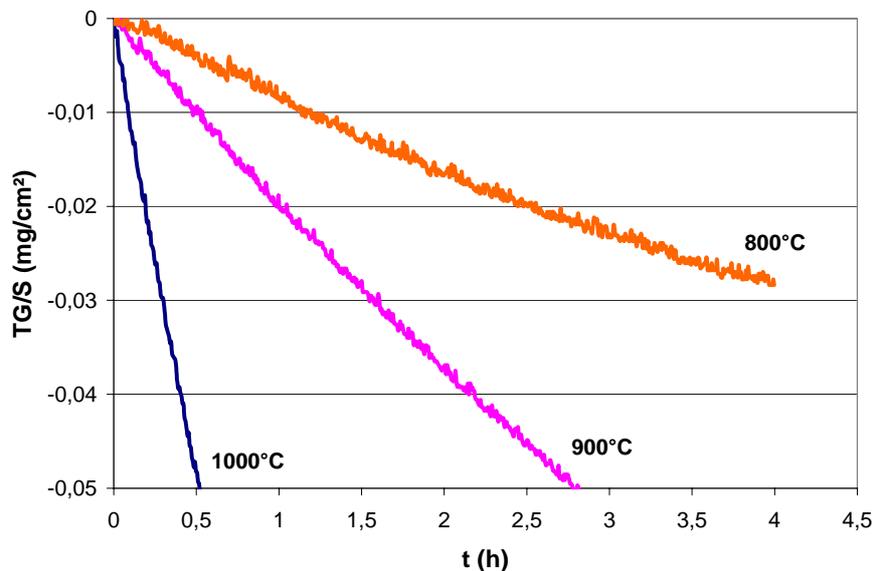


Figure III-1 : Pertes de masse mesurées en ATG liées à la volatilisation de l'oxyde de bore sous 20 kPa d'oxygène à pression atmosphérique pour plusieurs températures ($v(\text{gaz})=0,2$ cm/s)

Ces vitesses de volatilisation sont en accord avec les faibles pressions partielles de B_2O_3 (g) à l'équilibre estimées par des calculs thermodynamiques [Wery 2006], et avec d'autres travaux expérimentaux [Lavrenko 1976, Piquero 1995, Fahrenholtz 2005] qui prouvent que la

volatilisation du B_2O_3 n'est pas significative pour des températures inférieures à $1000^\circ C$. De ce fait, les variations de masse enregistrées lors des essais d'oxydation sur du carbure de bore pour des températures inférieures à $1000^\circ C$ sous atmosphère sèche ne seront raisonnablement attribuées qu'à l'oxydation du carbure de bore (bilan entre le gain de masse lié à la formation de B_2O_3 et la perte de masse liée au départ de carbone sous forme CO_2).

Par ailleurs, pour des temps longs, les courbes de volatilisation du B_2O_3 sous atmosphère sèche présentent une courbure (Figure III-1). Durant l'essai, la mouillabilité de l'oxyde sur les parois du creuset évolue et la surface réactive est modifiée.

La loi cinétique de volatilisation de l'oxyde de bore ($mg/cm^2.h$) peut être écrite pour des températures comprises entre 800 et $1200^\circ C$ (Rel. III-1), et raisonnablement extrapolable jusqu'à $1400^\circ C$, pour une vitesse des gaz en zone froide de $0,2$ cm/s.

$$k_1(mg/cm^2.h) = 2.34.10^6 . \exp\left(-\frac{178000}{R.T}\right) \quad (\text{Rel. III-1})$$

III-1)-b. Effet de l'ajout de silice sur la volatilisation du B_2O_3

Pour des températures supérieures ou égales à $1000^\circ C$, la volatilisation de l'oxyde de bore n'est plus négligeable et va fortement diminuer son efficacité comme agent cicatrisant. Il est nécessaire d'ajouter un oxyde tel que la silice afin de limiter sa volatilisation par formation de liaisons Si-O-B (§ I-3)-d). Des verres borosilicatés contenant des teneurs massiques en B_2O_3 comprises entre 29 et 100% ont été élaborés. Ces oxydes sont caractérisés par spectroscopie Infra-Rouge, technique la plus adaptée pour mettre en évidence les liaisons Si-O-B au sein de ces oxydes. Par exemple, les spectres IR obtenus pour des verres borosilicatés avec des teneurs massiques en B_2O_3 de 80 et 49% sont présentés sur les Figures III-2 et III-3.

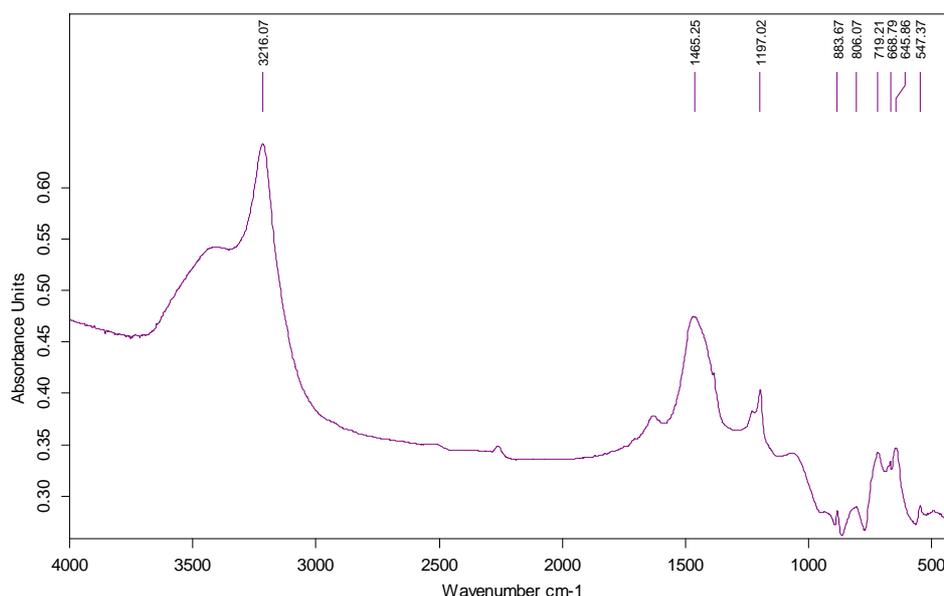


Figure III-2 : Spectre Infra-Rouge obtenu sur un verre borosilicaté contenant 20% massique de silice

Afin d'indexer les spectres, des analyses Infra-Rouge ont également été menées sur des poudres de B_2O_3 et SiO_2 . Les attributions des bandes relatives respectivement à la silice, au B_2O_3 ou au KBr sont indiquées dans le Tableau III-1.

Nombre d'onde (cm-1)	470	519	548	650	668	697	720	780	798	884	915	1084	1180	1265	1380	1637	2260	3220	3433
Attribution	SiO2	KBr	B2O3	B2O3	KBr	SiO2	B2O3	SiO2	SiO2	B2O3	SiOB	SiO2	B2O3	B2O2	B2O3	KBr	B2O3	B2O3	SiO2

Tableau III-1 : Attribution des liaisons de la silice et de l'oxyde de bore mesurées par spectroscopie Infra-Rouge

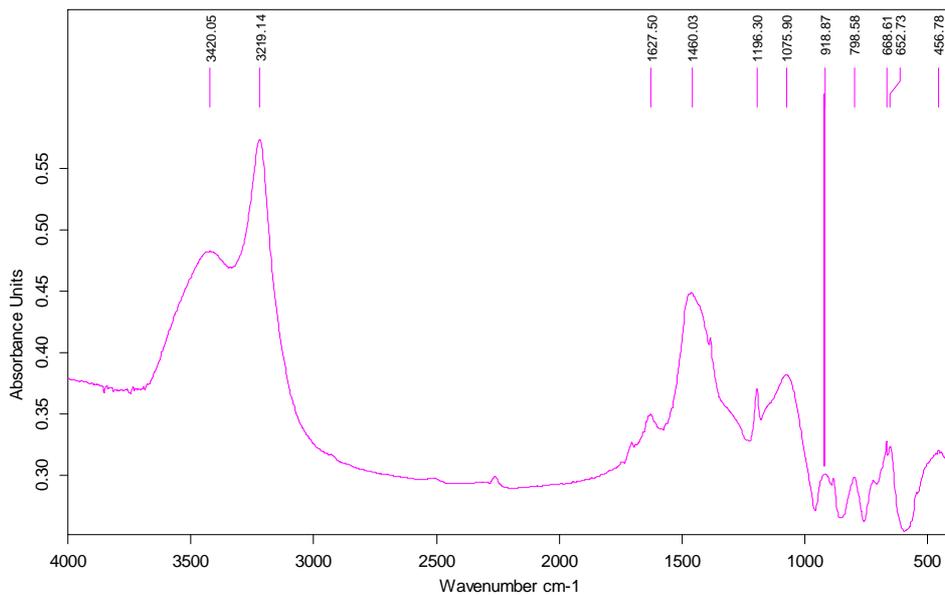


Figure III-3 : Spectre Infra-Rouge obtenu sur un verre borosilicaté contenant 51% massique de silice

L'ensemble des énergies attribuées respectivement à la silice et à l'oxyde de bore est observé sur les Figures III-2 et III-3. La vibration relative aux liaisons Si-O-B, autour de 910 cm^{-1} [Jabra 1979], n'est mise en évidence que sur les spectres de verres borosilicatés contenant une teneur massique en silice supérieure à 20%. L'intensité relative de la vibration associée aux liaisons Si-O-B est quasiment constante avec l'augmentation de la teneur en silice dans le borosilicate (passant de 0,27 pour un borosilicate contenant 61% massique de B_2O_3 à 0,3 pour un borosilicate contenant 34% massique de B_2O_3).

La volatilisation du B_2O_3 au sein de plusieurs mélanges borosilicatés (% massique de SiO_2 compris entre 0 et 43%) a été étudiée à pression atmosphérique sous 20 kPa d'oxygène à 900°C (Figure III-4).

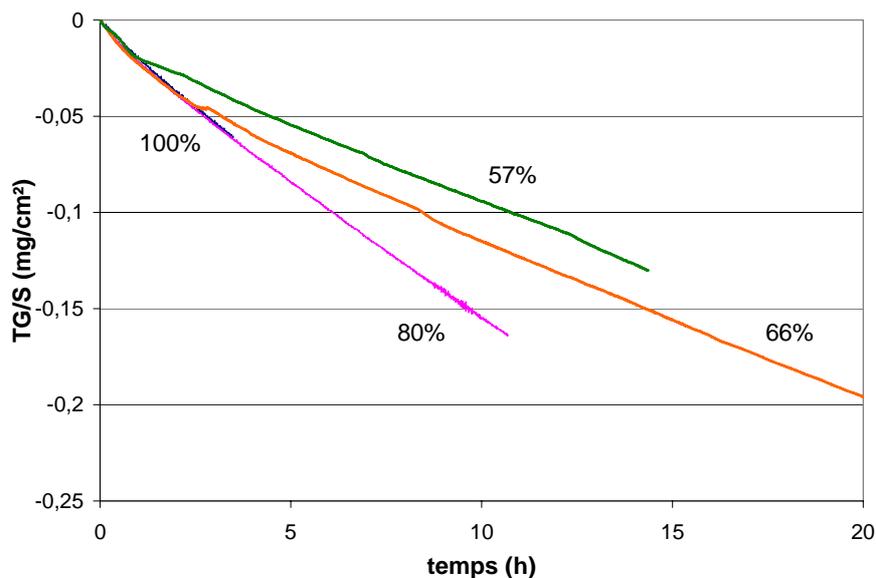


Figure III-4 : Effet de la quantité de B_2O_3 sur la volatilisation de verres borosilicatés à pression atmosphérique sous 20 kPa d' O_2 à 900°C ($v(\text{gaz})=0,2\text{ cm/s}$)

L'effet limitant apporté par la silice ne se manifeste que pour l'introduction d'une quantité supérieure à 20% massique. Ceci est lié à l'absence de liaisons Si-O-B dans un borosilicate contenant moins de 20% massique de silice.

Pour l'ensemble des compositions considérées, la vitesse de volatilisation initiale n'est pas modifiée par l'ajout de silice (Figure III-4). En effet, dans les premiers instants de l'essai, du B₂O₃ non lié présent en surface de l'oxyde va se volatiliser avec une vitesse comparable à celle mesurée sur du B₂O₃ pur. Puis, la vitesse de volatilisation diminue au cours du temps au fur et à mesure que l'oxyde s'enrichit en silice principalement en surface (Figure III-5).

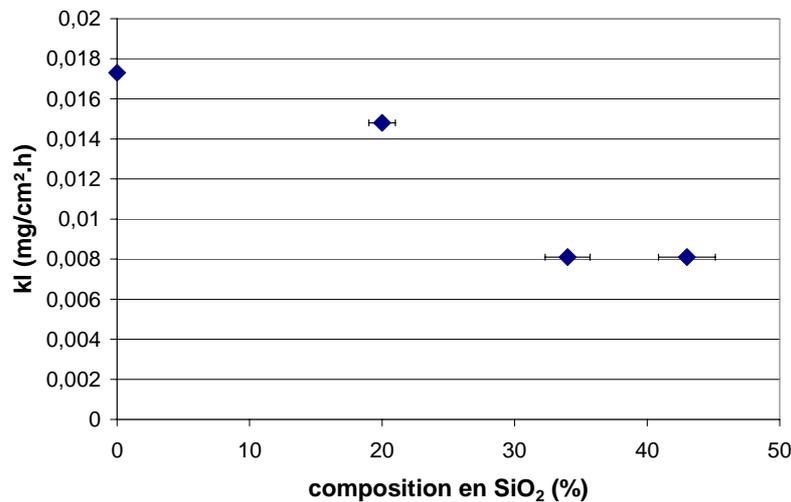


Figure III-5 : Evolution de la constante de volatilisation en fonction de la quantité de silice (% massique) contenue dans le borosilicate à 900°C à pression atmosphérique sous 20 kPa d'oxygène ($v(\text{gaz})=0,2$ cm/s)

La variation de masse enregistrée perd son caractère linéaire au cours du temps. Le facteur limitant peut sans doute devenir la diffusion de B₂O₃ dans le borosilicate vers sa surface (non imputable à la faible variation globale de composition associée). Ainsi, le carré de la variation de masse ramenée à la surface du creuset est reporté en fonction du temps afin de vérifier si la volatilisation de mélanges borosilicatés devient parabolique, c'est-à-dire limitée par la diffusion du B₂O₃ non lié à SiO₂ à travers la couche d'oxyde (une fois le B₂O₃ superficiel volatilisé) (Figure III-6).

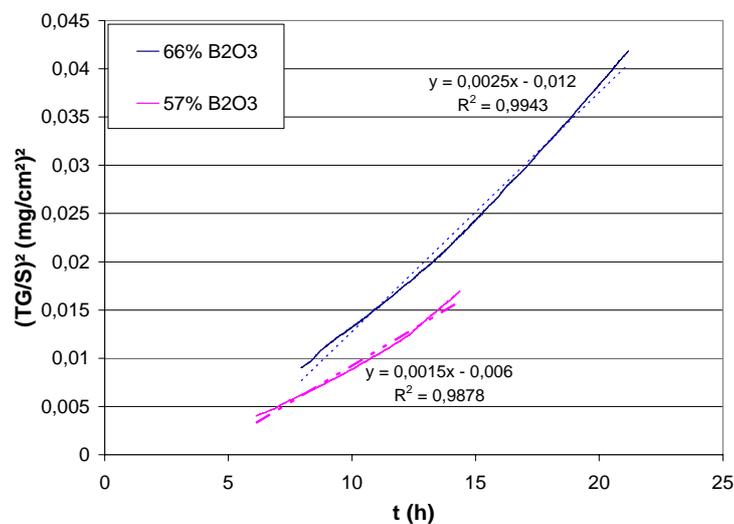


Figure III-6 : Carré de la variation de masse ramenée à la surface mesurée lors de la volatilisation de borosilicates pour plusieurs teneurs en B₂O₃ à 900°C à pression atmosphérique sous 20 kPa d'oxygène ($v(\text{gaz})=0,2$ cm/s)

Le facteur limitant la volatilisation du B₂O₃ au sein du verre borosilicaté n'est pas uniquement la diffusion du B₂O₃ non lié à SiO₂ ((TG/S)² n'est pas linéaire avec le temps). Dans le Tableau III-2 sont reportées les constantes cinétiques initiales de volatilisation du B₂O₃ ramenées à la surface effective du B₂O₃ au sein du borosilicate à 900°C sous 20 kPa d'oxygène. La constante de volatilisation du B₂O₃ dans le verre borosilicaté ramenée à la surface réelle du B₂O₃ en surface (par soustraction de celle occupée par SiO₂) est déterminée en multipliant la valeur de la constante de vitesse de volatilisation initiale par la fraction volumique en B₂O₃.

% massique SiO ₂	0	34	43
fraction volumique B ₂ O ₃	1	0,75	0,67
kl (mg/cm ² (B ₂ O ₃).h)	0,02	0,012	0,013

Tableau III-2 : Constantes de volatilisation du B₂O₃ au sein de verres borosilicatés ramenée à la surface réelle en B₂O₃ en fonction de la teneur massique en silice des verres à 900°C à pression atmosphérique sous 20 kPa d'oxygène (v(gaz)=0,2 cm/s)

L'ajout de silice permet de diminuer la vitesse de volatilisation initiale du B₂O₃ dans des verres borosilicatés (cette diminution n'est pas liée à la décroissance du % massique de B₂O₃). L'ajout de silice au B₂O₃ a donc bien un effet stabilisant par formation de liaisons Si-O-B. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Piquero sur la volatilisation d'un borosilicate (contenant 50% massique de SiO₂) pour des températures supérieures ou égales à 1000°C [Piquero 1995].

III-2) Lois cinétiques d'oxydation du carbure de bore (« B₄C »)

Les travaux antérieurs ont permis de mettre en évidence les mécanismes réactionnels susceptibles d'intervenir durant l'oxydation de B₄C sous atmosphère sèche [Martin 2003]. Toutefois, afin de prévoir la capacité du carbure de bore à agir comme agent cicatrisant au sein de la matrice autocicatrisante, il est nécessaire de déterminer ses lois cinétiques d'oxydation dans un large domaine de température [460-900]°C et de pression partielle en oxygène [2-80] kPa à partir des variations de masse mesurées par ATG. En effet, la formation d'une couche d'oxyde de bore liquide par oxydation de B₄C a été observée dès 460°C après 70 heures d'essai. De plus, la formation d'oxyde de bore n'a pas été mise en évidence après 784 heures d'oxydation à 430°C à pression atmosphérique sous air comprimé pour une vitesse des gaz de 0,2 cm/s (perte de masse enregistrée de 0,87 mg/cm²). Dans cette gamme de température, la vitesse de volatilisation, bien que faible peut être supérieure à celle de formation de l'oxyde (renouvellement de la phase gazeuse). De plus, de par sa viscosité, l'oxyde de bore peut s'écouler notablement pour des températures supérieures ou égales à 900°C, limitant ainsi l'épaisseur de la couche d'oxyde présente à la surface du dépôt. Il faut prendre en considération que le dépôt de B₄C contient initialement du carbone libre (§ II-1)-a).

III-2)-a. Mécanismes d'oxydation

Des analyses par microspectrométrie Raman de la couche d'oxyde formée à la surface des dépôts de B₄C oxydés à pression atmosphérique sous 10 kPa d'oxygène pour plusieurs températures mettent en évidence la présence de carbone libre pour des températures égales et supérieures à 600°C (Figure III-7a). L'intensité des pics du carbone à 1300 et 1600 cm⁻¹ augmente en focalisant sous la surface jusqu'à atteindre le matériau.

Un gradient en concentration de carbone libre à travers la couche d'oxyde a été confirmé par des analyses Auger (AES) couplées à un décapage ionique, avec un maximum à l'interface

B_4C/B_2O_3 à $750^\circ C$ (Figure III-7b). Aucun gradient de carbone n'a été observé par analyse Auger de la couche d'oxyde formé par oxydation de B_4C à $550^\circ C$ sous 10 kPa d'oxygène.

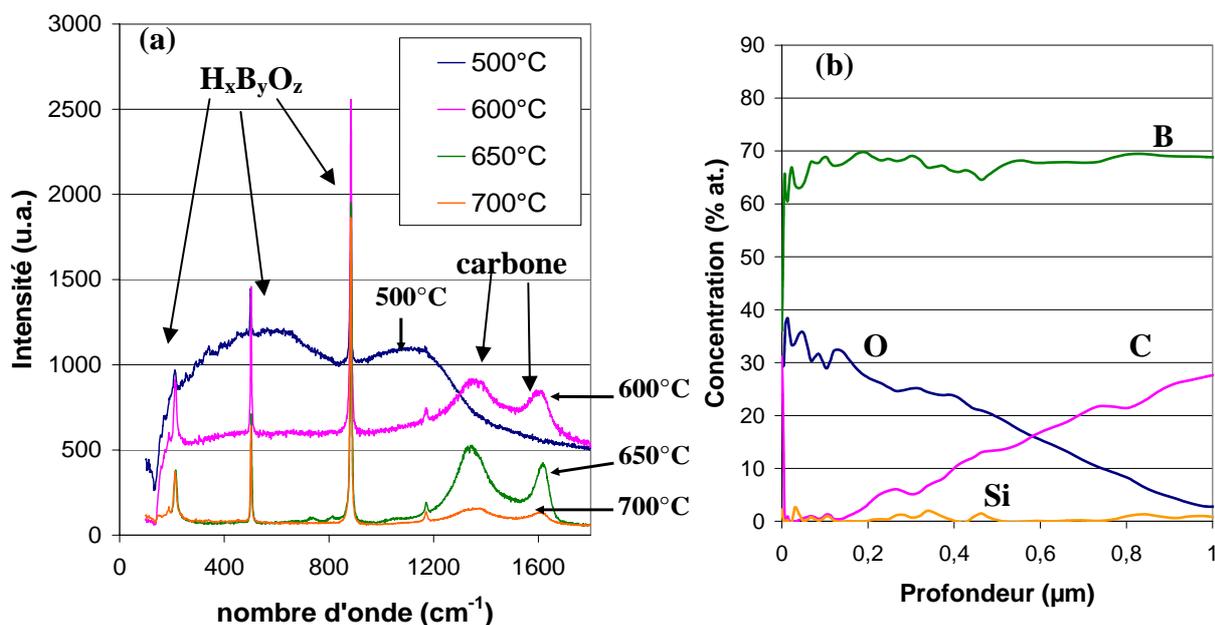


Figure III-7 : Identification de la présence de carbone dans l'oxyde formé à pression atmosphérique sous 10 kPa d'oxygène
 (a) Spectres Raman pour plusieurs températures d'oxydation ($v(\text{gaz})=0,2 \text{ cm/s}$)
 (b) Profil de concentration par spectrométrie d'électrons Auger associé à un décapage ionique dans l'oxyde formé au dessus de B_4C à $750^\circ C$

D'autre part, lors de la détermination de l'énergie d'activation (diagramme d'Arrhénius), une transition (rupture de pente) est également observée pour une température proche de $600^\circ C$ pour plusieurs pressions partielles en oxygène (Figure III-8).

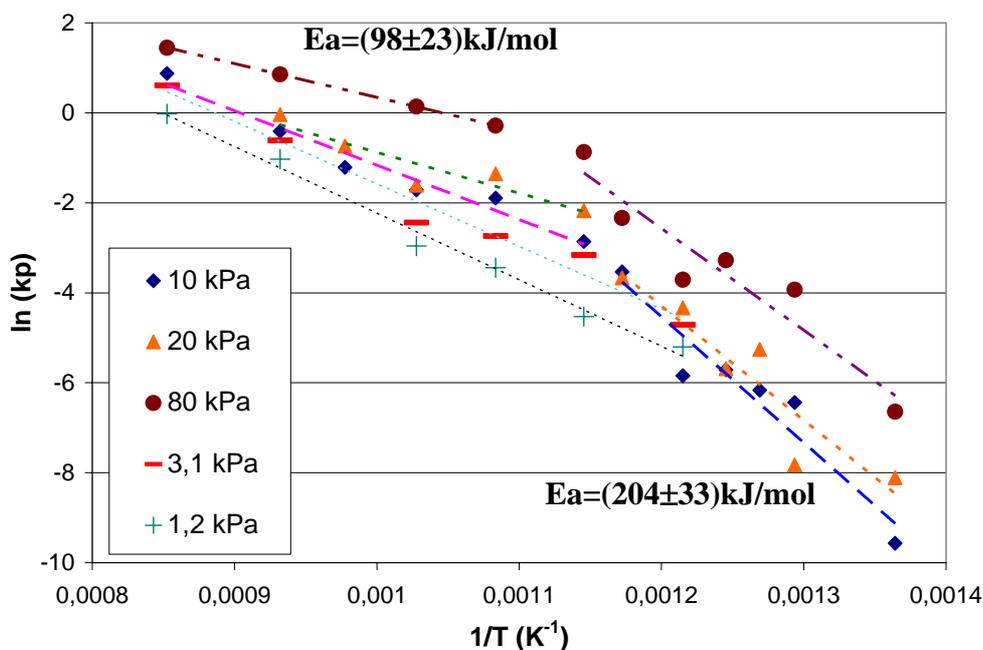


Figure III-8 : Détermination de l'énergie d'activation (E_a) associée à l'oxydation de B_4C pour plusieurs pressions partielles en oxygène ($v(\text{gaz})=(0,25\pm 0,05) \text{ cm/s}$)

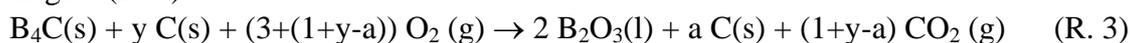
Cette température de transition dépend de la pression partielle en oxygène. Ainsi, pour des pressions partielles inférieures à 10 kPa, le domaine haute température débute à 550°C, alors qu'il ne commence qu'à 600°C pour des pressions partielles en oxygène supérieures ou égales à 10 kPa. Cette température est corrélée à un changement de mécanisme d'oxydation.

A basse température ($T < 600^\circ\text{C}$), la couche d'oxyde ne contient pas de carbone. En effet, de par la très faible réactivité du carbure de bore par rapport à celle du carbone, une quantité importante d'oxygène reste disponible à l'interface $\text{B}_4\text{C}/\text{B}_2\text{O}_3$ de sorte que le carbone réagit totalement (R. 1, R. 2).



avec y la quantité de carbone libre initialement présent

Dans le domaine des hautes températures ($T \geq 600^\circ\text{C}$), une couche de carbone est mise en évidence à l'interface entre l'oxyde et le carbure de bore ainsi qu'un gradient de concentration dans une partie de l'épaisseur d'oxyde (dès l'initiation de l'oxydation). Bien que le carbone soit très réactif, le carbure de bore est devenu beaucoup plus réactif avec l'augmentation de la température. De plus, dans ce domaine de température, l'oxyde de bore, formé en grande quantité, interagit avec le carbone en bloquant les sites actifs des bords de plan [Ehrburger 1986]. La concentration en oxygène à l'interface entre l'oxyde et le dépôt devenant très faible (fonction des coefficients de diffusion de l'oxygène à travers le B_2O_3 et de l'épaisseur de la couche d'oxyde), la réaction d'oxydation du B_4C avec formation de carbone solide serait privilégiée (R. 3).



avec « y » la quantité de carbone libre initialement présent dans « B_4C », « a » la quantité de carbone restant à l'état solide (« a » peut être supérieur à « y »)

La quantité de carbone restant à l'état solide (« a »), estimée dans le cas de B_4C oxydé à 750°C à pression atmosphérique sous 10 kPa d'oxygène, est égale à 0,34 mole pour 2 moles de B_2O_3 formées (R. 3). Ces résultats sont en accord avec les équilibres thermodynamiques dans le diagramme B/C/O pour un système initialement riche en C pour les faibles pressions d'oxygène, dans lesquels trois phases coexisteraient en équilibre : B_4C , B_2O_3 et le carbone (Figure III-9) [Martin 2003].

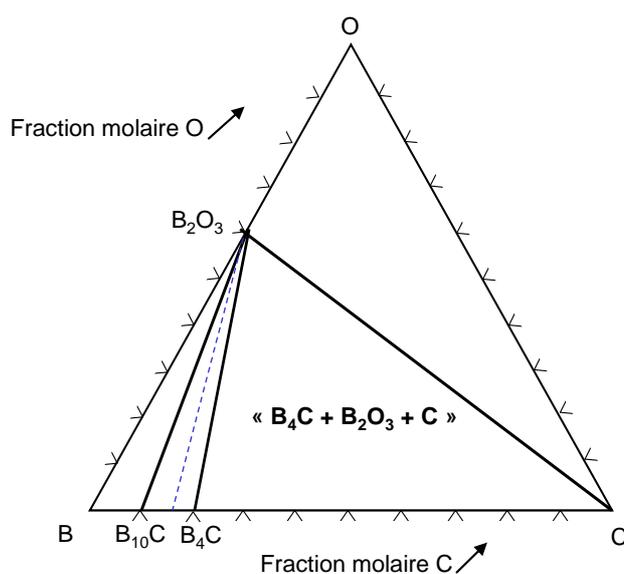


Figure III-9 : Diagramme ternaire du système chimique B/C/O à pression atmosphérique à 600°C [Martin 2003]

III-2)-b. Détermination des lois cinétiques

Ces deux réactions globales sont caractérisées par des énergies d'activation différentes (Figure III-8) ainsi que par des ordres partiels associés à la pression partielle en oxygène différents [Garitte 2007a] et (annexe 1). Ces données permettent d'écrire les lois cinétiques d'oxydation du B₄C pour des températures comprises entre 460 et 900°C et pour des pressions partielles en oxygène comprises entre 1,2 et 80 kPa. De plus, la modélisation de l'écoulement gazeux dans le four de l'ATG par rapport à la vitesse de consommation de l'oxygène a montré que le régime d'oxydation était bien limité par les réactions de surface (l'apport en oxygène est largement supérieur à sa consommation) [Bertrand 2006].

► Températures comprises entre 460 et 600°C (P(O₂) ∈ [10-80] kPa)

L'énergie d'activation apparente associée à l'oxydation du dépôt « B₄C + C » est déterminée à partir de la (Figure III-8). L'ordre réactionnel moyen associé à l'oxygène a été estimé à 0,9 ± 0,3 en reportant le logarithme de la pression partielle en oxygène en fonction du logarithme de la constante parabolique exprimée en variation de masse globale, kp [Garitte 2007a] et (annexe 1). Ces données permettent d'écrire les lois cinétiques d'oxydation de B₄C soit en variation de masse globale (Rel. III-2) soit en épaisseur de B₄C consommé (Rel. III-3) ou de B₂O₃ formé (Rel. III-4).

$$k_p (mg^2 / cm^4 . h) = 1.4.10^7 \times \exp\left(-\frac{204000}{RT}\right) \times P_{O_2}^{0.9} \quad (\text{Rel. III-2})$$

$$k'_p (B_4C)(\mu m^2 / h) = 7.0.10^7 \times \exp\left(-\frac{204000}{RT}\right) \times P_{O_2}^{0.9} \quad (\text{Rel. III-3})$$

$$k'_p (B_2O_3)(\mu m^2 / h) = 1.0.10^9 \times \exp\left(-\frac{204000}{RT}\right) \times P_{O_2}^{0.9} \quad (\text{Rel. III-4})$$

► Températures supérieures ou égales à 600°C (550°C pour les faibles P(O₂))

Pour des températures supérieures ou égales à 600°C, l'ordre réactionnel moyen associé à l'oxygène a été estimé à 0,6 ± 0,2 [Garitte 2007a] et (annexe 1). Ainsi, les lois cinétiques d'oxydation de B₄C ont pu de même être écrites soit en variation de masse globale (Rel. III-5) soit en épaisseur de B₄C consommé (Rel. III-6) ou de B₂O₃ formé (Rel. III-7) (avec M(X) la masse molaire de X exprimée en g/mol).

$$k_p (mg^2 / cm^4 . h) = 119.6 \times \exp\left(-\frac{98000}{RT}\right) \times P_{O_2}^{0.6} \quad (\text{Rel. III-5})$$

$$k'_p (B_4C)(\mu m^2 / h) = (1.2.10^{13}) \times \frac{1}{(6 \times M(O) - (1 + y - a) \times M(C))^2} \times \exp\left(-\frac{98000}{RT}\right) \times P_{O_2}^{0.6} \quad (\text{Rel. III-6})$$

$$k'_p (B_2O_3)(\mu m^2 / h) = (1.2.10^{14}) \times \frac{1}{(6 \times M(O) - (1 + y - a) \times M(C))^2} \times \exp\left(-\frac{98000}{RT}\right) \times P_{O_2}^{0.6} \quad (\text{Rel. III-7})$$

avec par exemple a = 0,34 mole pour 2 moles de B₂O₃ formées (R. 3) pour un dépôt de B₄C oxydé à 750°C sous 10 kPa d'oxygène

Ces lois cinétiques permettent de prévoir la vitesse d'oxydation de B₄C sous atmosphère sèche avec moins de 15% de déviation par rapport aux mesures sur le large domaine expérimental considéré (températures comprises entre 460 et au moins 900°C et pressions partielles en oxygène comprises entre 1,2 et 80 kPa). Ces lois cinétiques sont raisonnablement extrapolables à plus haute température mais pas à plus basse température. En effet, pour des températures inférieures à 460°C, l'oxyde de bore formé par oxydation de B₄C étant solide, les mécanismes de diffusion de l'oxygène sont différents.

III-2)-c. Validation des lois cinétiques

Afin de valider ces lois cinétiques, l'épaisseur de B_2O_3 formé a été mesurée sur des micrographies MEB de sections de pastilles oxydées et comparées à celles calculées à partir des lois cinétiques d'oxydation (Rel. III-4 et Rel. III-7) (Figure III-10).

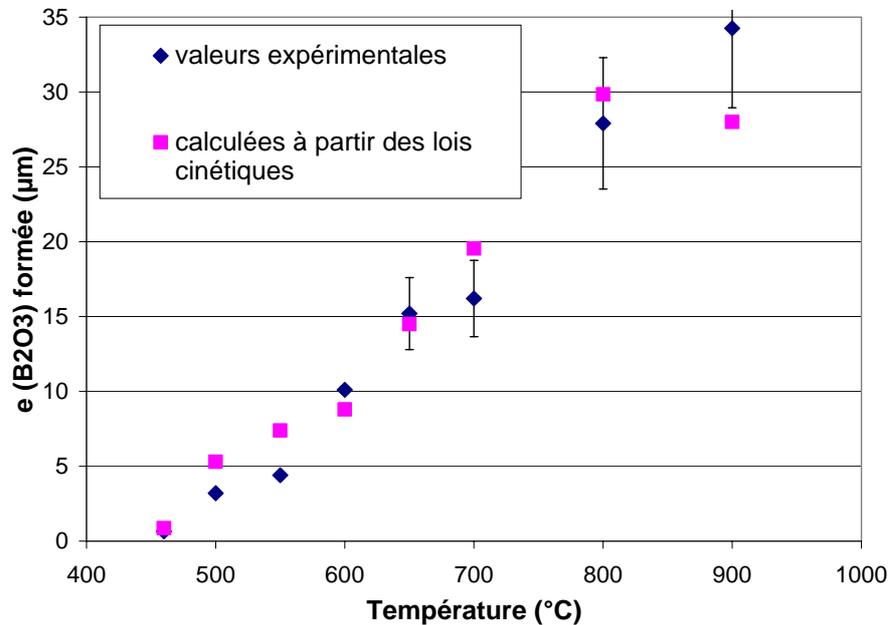


Figure III-10 : Comparaison de épaisseurs de B_2O_3 formées expérimentalement et calculées à partir des lois cinétiques pour l'oxydation de B_4C à pression atmosphérique sous 20 kPa d'oxygène ($v(\text{gaz})=0,2 \text{ cm/s}$)

A titre d'exemple, à $800^{\circ}C$, l'épaisseur de B_2O_3 formé déterminée à partir de la loi cinétique est d'environ $(26,8 \pm 3,1) \mu m$, ce qui est proche de la valeur moyenne mesurée expérimentalement $(30 \pm 15) \mu m$. La forte dispersion obtenue sur les mesures expérimentales est due à la formation de gouttes à la surface de l'échantillon (retrait de l'oxyde formé lors du refroidissement). Au bilan, les épaisseurs d'oxyde de bore mesurées expérimentalement sont en accord avec les valeurs estimées par les lois cinétiques d'oxydation sur tout le domaine expérimental considéré.

III-2)-d. Détermination des coefficients de diffusion de l'oxygène dans du B_2O_3

L'oxydation du B_4C étant limitée par la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde, il est intéressant de déterminer le coefficient de diffusion de l'oxygène à travers celle-ci. Ce coefficient peut être calculé à partir de la constante cinétique de formation de l'oxyde de bore k'_p (exprimée en $\mu m^2/h$) pour une $P(O_2)$ donnée à partir de (Rel. III-8 et Rel. III-8bis). La diffusion de l'oxygène est supposée moléculaire [Viricelle 1997, Martin 2003].

$$k'_p(B_2O_3) = \frac{2}{m} \times V_m(B_2O_3) \times D_{O_2} \times \Delta C = k_0 \times \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \times P(O_2)^n \quad (\text{Rel. III-8})$$

$$D_{O_2} = \frac{m \times k'_p(B_2O_3)}{2 \times V_m \times \Delta C} \quad (\text{Rel. III-8 bis})$$

avec V_m le volume molaire de l'oxyde (cm^3/mol), m une constante égale au nombre de O_2 consommé pour une mole de B_2O_3 formé. Pour B_4C , m est compris entre 1,5 et 2. Le paramètre ΔC est décrit par (Rel. III-9) en faisant l'hypothèse que la concentration en oxygène est quasi nulle à l'interface entre l'oxyde et le dépôt céramique.

$$\Delta C \approx \frac{P(O_2)^e}{R \times T} \quad (\text{Rel. III-9})$$

avec $P(O_2)^e$ la pression partielle en oxygène à l'interface oxyde/gaz, T la température en Kelvin et R la constante des gaz parfaits.

Par contre, en supposant que le mécanisme de diffusion est régi par un processus d'écoulement visqueux, la relation de Stokes-Einstein (Rel. III-10) permet d'estimer un coefficient de diffusion de $O_2(g)$ théorique.

$$D_{O_2}(th) = \frac{k \times T}{3 \times \pi \times a_0 \times \eta} \quad (\text{Rel. III-10})$$

avec k : la constante de Boltzmann, T : la température en Kelvin, a_0 : le diamètre de la sphère correspondant au volume de la molécule et η : la viscosité du liquide [Napolitano 1965].

Les valeurs obtenues à partir des données expérimentales (pour 20 kPa d'oxygène) et celles théoriques sont regroupées sur la Figure III-11. Deux cas sont différenciés, C(s) dans le cas où le carbone libre reste à l'état solide (R. 3) et $CO_2(g)$ quand tout le carbone est éliminé (R. 1).

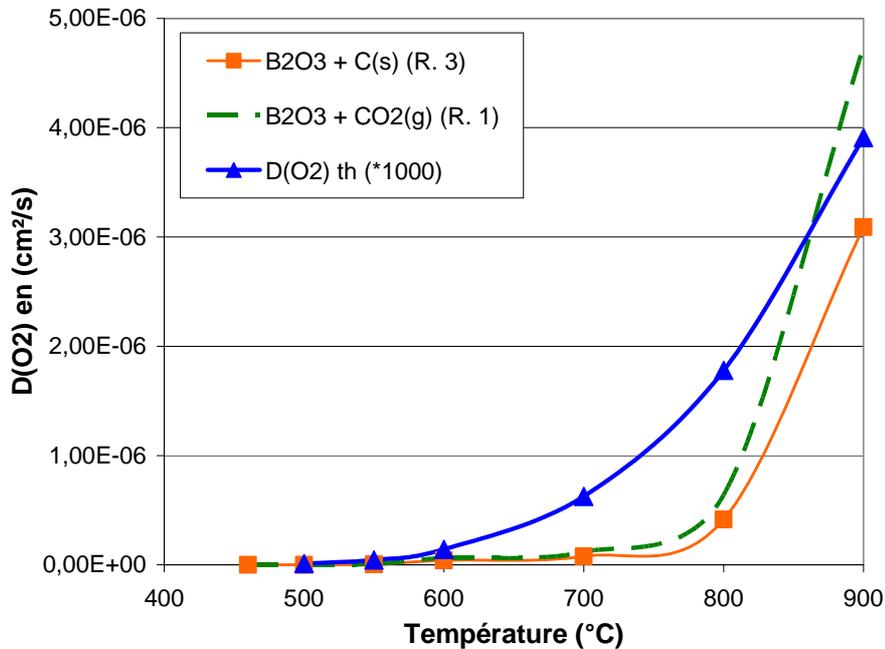


Figure III-11 : Evolution des coefficients de diffusion de $O_2(g)$ à travers du $B_2O_3(l)$ en fonction de la température

Le coefficient de diffusion suit une loi d'Arrhénius (Rel. III-11) et présente la même allure en fonction de la température que le coefficient de diffusion théorique (calculé dans le cas d'un écoulement visqueux).

$$D(O_2)(cm^2 / s) = 162.7 \times \exp\left(-\frac{165500}{RT}\right) \quad (\text{Rel. III-11})$$

Toutefois, ces deux valeurs sont éloignées ($D(th)/D(exp) > 1/1000$). La diffusion de O_2 à travers le B_2O_3 n'est donc pas régie par un phénomène d'écoulement visqueux (diffusion via des « lacunes atomiques » formés par la répartition statistique du volume libre au sein du réseau de l'oxyde [Cohen 1959]). La diffusion de l'oxygène au sein de l'oxyde se fait via des nanoporosités ou des canaux favorisant la diffusion [Schreiber 1986]. Ce phénomène est aussi certainement lié à la viscosité de l'oxyde car plus celui-ci est visqueux, moins il est mobile et donc moins de « canaux » ou trous vont se former et/ou seront plus étroits.

De plus, le coefficient de diffusion de O_2 à travers le B_2O_3 est un peu modifié avec l'augmentation de la pression partielle en oxygène étant donné que l'ordre partiel associé à O_2 dans les lois cinétiques d'oxydation est différent de 1.

III-3) Lois cinétiques d'oxydation de Si-B-C

Les dépôts de Si-B-C peuvent être décrits comme des nanocristaux de SiC dans une matrice de B_4C contenant du carbone libre [Carrere 1996, Farizy 2002] (§ I-3)-b). X. Martin a montré que les courbes d'oxydation de Si-B-C étaient complexes et ne pouvaient être décrites par un modèle simple de type linéaire ou parabolique [Martin 2003]. En effet, le régime de croissance de l'oxyde change en fonction de la température ou au cours du temps (Figure III-12).

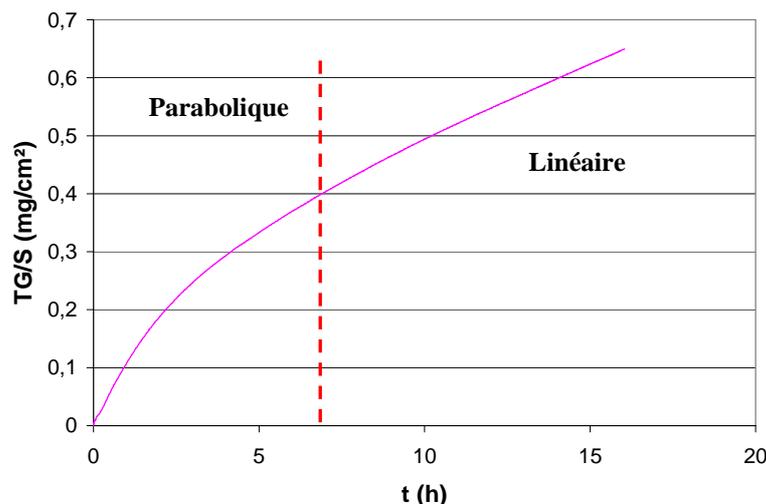


Figure III-12 : Variation de masse liée à l'oxydation de Si-B-C mesurée en ATG à 650°C à pression atmosphérique sous 4,7 kPa d'oxygène ($v(\text{gaz})=0,3$ cm/s)

De plus, la couche d'oxyde formé par oxydation du dépôt de Si-B-C sous atmosphère sèche présente un rapport Si/B supérieur à celui initialement présent dans le dépôt [Martin 2003]. Pour expliquer cette inversion des proportions Si/B, il faut admettre que les deux constituants (SiC et B_4C) présents au sein de Si-B-C s'oxydent à des vitesses différentes : vitesses d'oxydation du SiC supérieures bien que présent en plus faible proportion et ceci dès 600°C. Un nouveau modèle d'oxydation doit être établi afin de prendre en compte ces modifications de mécanisme de croissance de la couche d'oxyde au cours du temps.

III-3)-a. Mécanisme d'oxydation de Si-B-C

Afin de mieux comprendre le mécanisme d'oxydation du dépôt Si-B-C, les effets de la température et de la composition de la phase gazeuse oxydante (pression partielle d'oxygène) sur sa vitesse d'oxydation sont étudiés. Les premiers essais d'oxydation des dépôts de Si-B-C sous atmosphère sèche ont permis d'établir la température seuil de formation d'un oxyde liquide à 470°C (température à laquelle un gain de masse est mesurable après environ 70 heures d'oxydation sous 20 kPa d'oxygène). De plus, des analyses physico-chimiques de la couche d'oxyde formée à la surface des dépôts permettent de compléter les données thermogravimétriques afin de déterminer l'équation bilan.

► Effet de la température

Les variations de masse ramenées à la surface de l'échantillon ont été mesurées en ATG lors de l'oxydation de Si-B-C à pression atmosphérique sous 20 kPa d'oxygène pour plusieurs températures (Figure III-13).

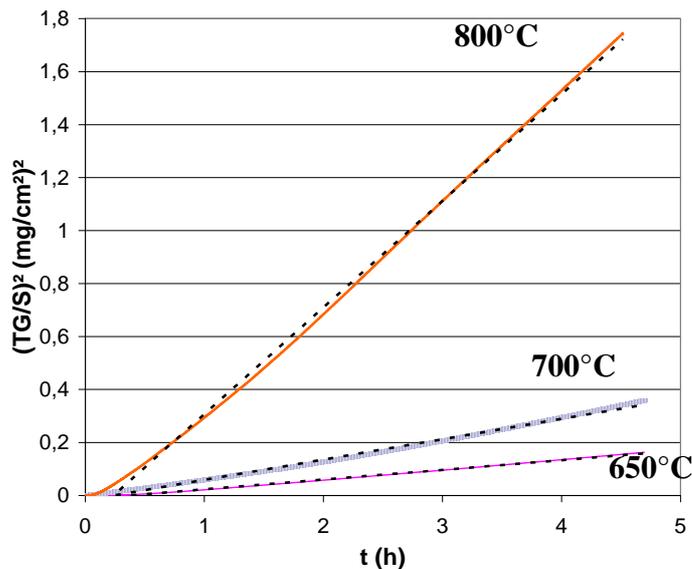


Figure III-13 : Effet de la température sur le carré de la variation de masse globale mesurée en ATG ($v(\text{gaz})=0,2 \text{ cm/s}$) lors de l'oxydation de Si-B-C à pression atmosphérique sous 20 kPa d' O_2

Quelle que soit la température, la variation de masse enregistrée s'éloigne d'un comportement parabolique pour tendre vers un comportement linéaire. En effet, le carré de la variation de masse globale ne suit pas une évolution linéaire avec le temps (Figure III-13). Ce phénomène peut être lié à une stabilisation du processus d'oxydation pour les temps longs. X. Martin avait de plus montré que ce phénomène était associé à une stabilisation de la composition de la couche d'oxyde (à 800°C, identifiée comme celle du liquidus dans le système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$) [Martin 2003].

► Effet de la pression partielle en oxygène

Les variations de masse mesurées lors de l'oxydation de Si-B-C à 650°C sont reportées pour plusieurs pressions partielles en oxygène sur la Figure III-14.

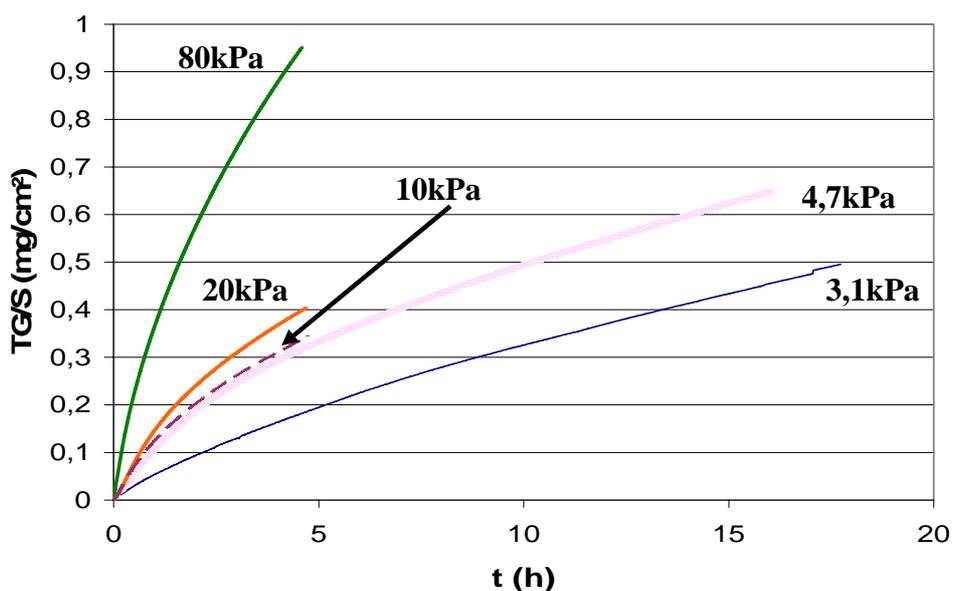


Figure III-14 : Effet de la pression partielle en oxygène en kPa sur les variations de masse globale mesurées en ATG lors de l'oxydation de Si-B-C à 650°C ($v(\text{gaz})= (0,25\pm0,05) \text{ cm/s}$)

A 650°C et 700°C, la vitesse d'oxydation de Si-B-C augmente régulièrement avec la pression partielle en oxygène entre 3,1 et 80 kPa. Par contre à 800°C, deux domaines doivent être considérés en fonction de la pression partielle en oxygène pour l'oxydation de Si-B-C sous atmosphère sèche (Figure III-15).

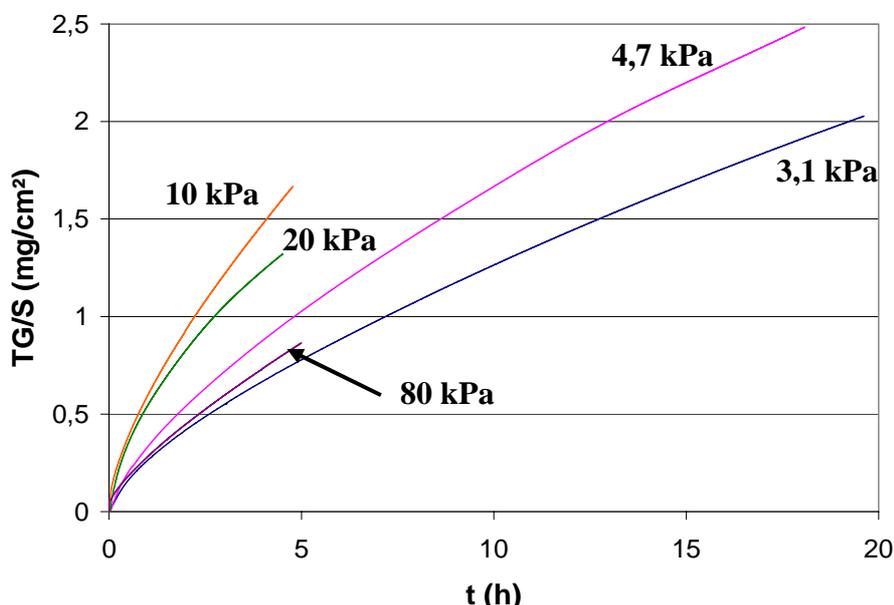


Figure III-15 : Effet de la pression partielle en oxygène en kPa sur les variations de masse globale mesurées en ATG lors de l'oxydation de Si-B-C à 800°C ($v(\text{gaz}) = (0,25 \pm 0,05) \text{ cm/s}$)

Ainsi, à 800°C, la variation de masse augmente avec la pression partielle en oxygène tant qu'elle est inférieure ou égale à 10 kPa. Par contre, pour des pressions partielles en oxygène supérieures à 10 kPa, la variation de masse globale diminue avec l'augmentation de la pression en oxygène. Le même comportement est observé pour l'oxydation de Si-B-C à 900°C sous des pressions partielles en oxygène croissantes. Ainsi, l'augmentation de la pression partielle en oxygène conduit à limiter l'oxydation de Si-B-C sans doute par formation d'une couche plus protectrice (moins perméable à l'oxygène) ; la courbe prendrait une allure linéaire plus tôt. Des analyses physico-chimiques ont été menées sur la couche d'oxyde formée par oxydation de Si-B-C sous atmosphère sèche afin d'aider à la détermination des mécanismes mis en jeu.

► Caractérisation de la couche d'oxyde

Les effets de la température, de la pression partielle en oxygène et de la durée de l'oxydation sur la composition de la couche d'oxyde ont été étudiés.

- Effet de la température à pression partielle en oxygène constante

Des profils de composition en profondeur ont été réalisés par AES dans la couche d'oxyde formé en surface des dépôts de Si-B-C oxydés sous 6,4 kPa d'oxygène pendant 15 minutes à 750°C et pendant 30 minutes à 650°C pour avoir une épaisseur d'oxyde comparable d'environ 1 μm (Figure III-16). Ces essais d'oxydation ont été menés sur des temps courts afin de pouvoir analyser la couche d'oxyde sur toute son épaisseur par décapage ionique. Pour ces temps, les variations de masse appartiennent toujours à la partie parabolique de la courbe ATG. Quelle que soit la température (comprise entre 550 et 750°C), un faible gradient de composition en silice est observée dans la couche d'oxyde avec un maximum en surface de l'oxyde (profondeur = 0).

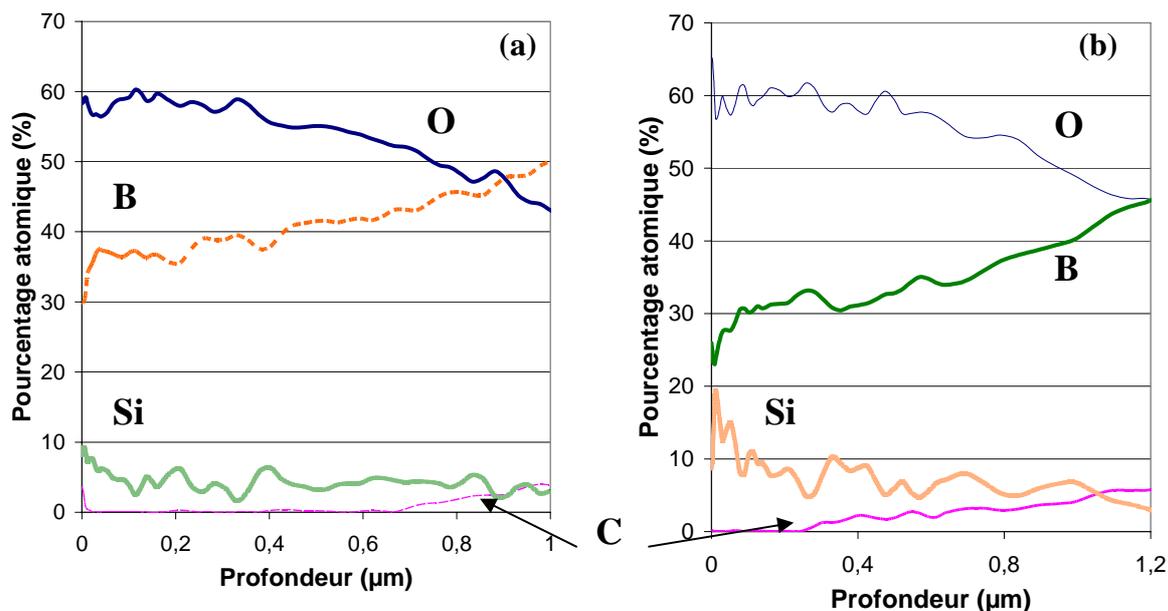


Figure III-16 : Profils Auger (AES) de concentration en profondeur dans la couche d'oxyde formé par oxydation de Si-B-C à pression atmosphérique sous 6,4 kPa d'O₂ (a) à 650°C pendant 30 minutes (e(oxyde)= 0,9 µm) et (b) 750°C durant 15 minutes (e(oxyde)= 1,2 µm) (v(gaz)=0,3 cm/s)

A 650 et 750°C, l'oxyde formé par oxydation de Si-B-C sous 6,4 kPa d'oxygène présente la composition du liquidus estimée en accord avec le diagramme de phase binaire SiO₂-B₂O₃ (Tableau III-3 et Figure III-16) [Rockett 1965]. Ainsi, à 650°C, durant les premiers instants de l'essai, l'oxyde formé est plus riche en B₂O₃ qu'en silice (en accord avec le liquidus (Tableau III-3)) mais le taux de SiO₂ est supérieur à celui du dépôt Si-B-C. De plus, en augmentant la température, l'oxyde s'enrichit en silice en surface (rapport SiO₂/B₂O₃ ≈ 1) suite certainement à la volatilisation du B₂O₃ en extrême surface (effet sur les variations de masse négligeable).

T (°C)	460	500	550	600	650	700	750	800	850	900	950	1000
% B ₂ O ₃ at.	96	92	87	80	73	64	54	45	40	34	31	27

Tableau III-3 : Détermination de la composition atomique en B₂O₃ du liquidus en fonction de la température en accord avec le diagramme de phases SiO₂-B₂O₃ [Rockett 1965]

De même que pour B₄C, un gradient de carbone est présent dans la couche d'oxyde formée par oxydation de Si-B-C pour des températures supérieures ou égales à 600°C avec un maximum à l'interface oxyde /dépôt. Les analyses Raman ont permis de montrer que ce dernier est présent sous la forme de carbone libre. D'autre part, ces analyses mettent également en évidence la pénétration de l'oxygène dans le dépôt de Si-B-C (teneur en oxygène supérieure à 40% atomique au niveau de l'interface) (Figure III-16).

- Effet de la pression partielle en oxygène à température constante

Afin d'apporter des compléments d'information sur la composition des oxydes pour la détermination des mécanismes, des profils de composition en profondeur ont été réalisés par XPS dans la couche d'oxyde formé par oxydation de Si-B-C à 650°C pendant 15 minutes sous plusieurs pressions partielles en oxygène (épaisseur ≥ 150 nm) (Figures III-17).

Après l'élimination de la couche d'extrême surface modifiée en composition par l'adsorption des gaz atmosphériques (forte quantité en carbone), la couche d'oxyde formée en surface du dépôt est plus riche en silice (le rapport Si/B pouvant être supérieur à 1) que la composition

initiale du dépôt (rapport Si/B \ll 1). Il y a donc eu une oxydation préférentielle du SiC par rapport au B₄C au sein de Si-B-C.

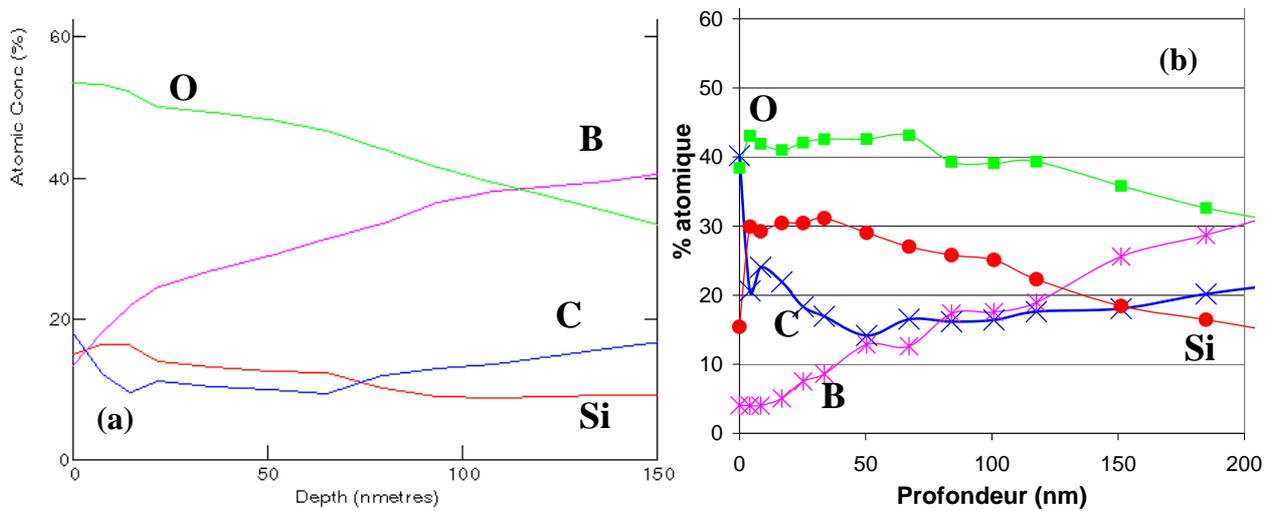


Figure III-17 : Profil en profondeur par XPS dans la couche d'oxyde formé par oxydation de Si-B-C à 650°C durant 15 minutes à pression atmosphérique (a) sous 6,4 kPa d'O₂ (e(oxyde)= 80 nm) et (b) sous 20 kPa d'O₂ (e(oxyde)= 200 nm)

Sur des temps courts d'oxydation (\approx 15 minutes), la composition du liquidus n'est pas encore atteinte (20% molaire de B₂O₃ maximum au lieu de 73% molaire). Le même phénomène est observé pour des pressions partielles en oxygène plus élevées. L'augmentation de la pression partielle en oxygène conduirait à une augmentation notable de la concentration en silice, c'est-à-dire à une vitesse initiale d'oxydation du SiC encore plus rapide vis-à-vis de B₄C.

- Effet du temps d'oxydation à température et pression partielle en oxygène constante

Des profils de composition en profondeur par XPS ont été effectués dans la couche d'oxyde formé par oxydation de Si-B-C sous 20 kPa d'oxygène pour plusieurs durées d'oxydation (Figure III-18).

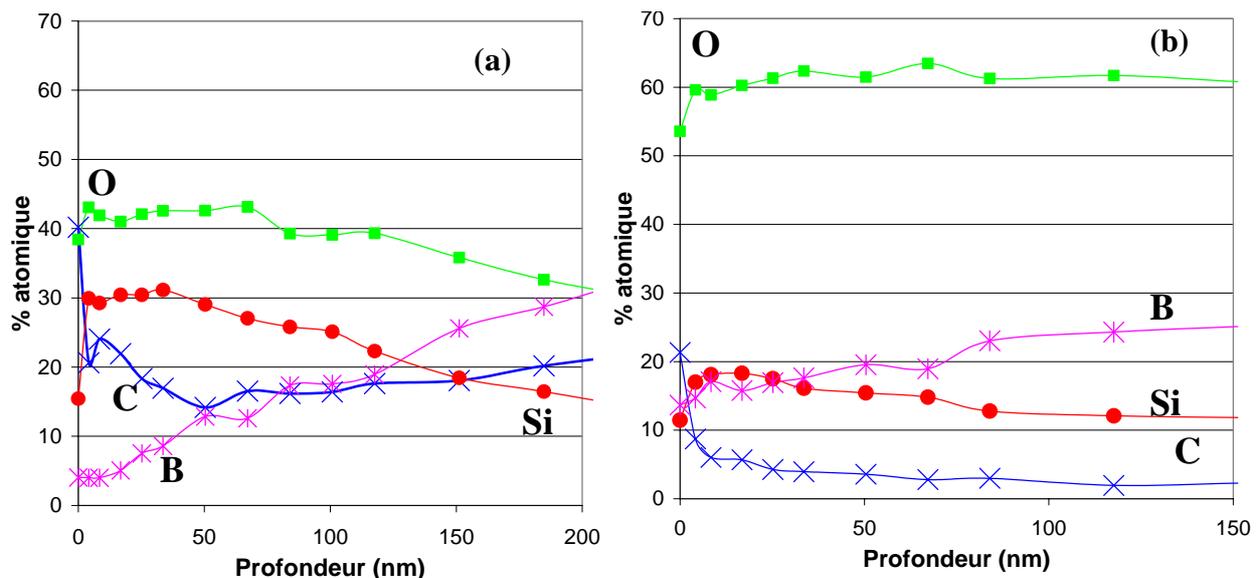


Figure III-18 : Profil en profondeur par XPS dans la couche d'oxyde formé par oxydation de Si-B-C à 650°C à pression atmosphérique sous 20 kPa d'O₂ (a) durant 15 minutes (e(oxyde)= 200 nm) et (b) durant 15 heures

Quelle que soit la durée de l'essai d'oxydation à 650°C, une surconcentration en silicium est observé en extrême surface de la couche d'oxyde. De plus, le gradient de bore mis en évidence dans la couche d'oxyde évolue inversement à celui en silicium. Toutefois, dans l'oxyde formé par oxydation de Si-B-C durant 15 minutes à 650°C sous 20 kPa d'O₂, environ 200 nm sous la surface, le bore est présent principalement sous forme carbure (C(B verre) < C(B XPS)), alors que le silicium reste lié majoritairement à l'oxygène. Pour des temps longs d'oxydation, la teneur en bore dans l'oxyde augmente pour atteindre la composition du liquidus.

- Pénétration de l'oxygène au-delà de la couche d'oxyde

Afin de déterminer la nature des phases présentes dans la couche d'oxyde, l'évolution des énergies de liaison du bore et du silicium a été reportée en fonction de la profondeur analysée par XPS (Figure III-19). Dans le cas de l'oxydation de Si-B-C à 650°C sous 20 kPa d'oxygène, après un temps de 15 minutes, une couche d'oxyde d'environ 200 nm est formée en surface du dépôt. De l'oxygène a pénétré loin dans le dépôt et se trouve principalement lié à Si (décalage vers les hautes énergies du pic par rapport à celui du silicium lié au carbone). En effet, à environ 319 nm sous la surface, le bore est présent majoritairement sous la forme carbure (intensité liée à la liaison B-C très supérieure à celle de la liaison B-O) alors que le silicium est présent simultanément sous forme carbure et oxyde (intensités très proches des liaisons Si-O et Si-B). Ainsi, entre la couche de borosilicate et le dépôt de Si-B-C se trouve une couche intermédiaire riche en carbure de bore et contenant du silicium sous forme carbure et oxyde.

Cela a également été mis en évidence dans le cas de Si-B-C oxydé à 650°C sous 3,1 et 6,4 kPa d'oxygène et à température plus élevée.

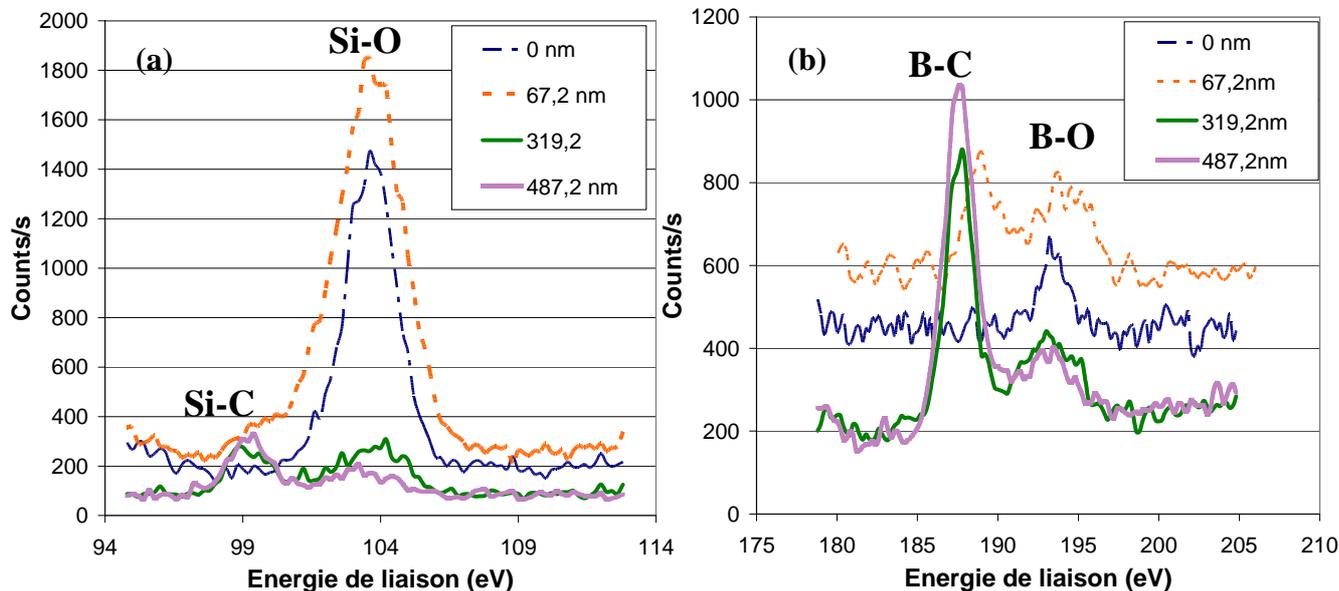


Figure III-19 : Evolution de l'énergie des pics du Si (a) et B (b) à différentes profondeurs dans la couche d'oxyde formée par oxydation de Si-B-C à 650°C sous 20 kPa d'O₂ pendant 15 minutes

Sur des temps longs, la présence de silice à l'interface entre le dépôt et le borosilicate a été détectée par EDX. Elle doit certainement contribuer à la stabilisation de la vitesse d'oxydation de Si-B-C sur des temps longs (la variation de masse devient linéaire).

Sur le Tableau III-4 sont reportées les épaisseurs d'oxyde déterminées à partir des profils de concentration en profondeur par AES ou XPS ainsi que les épaisseurs sur lesquelles l'oxygène

a pénétré dans le dépôt (dans la limite de l'épaisseur analysée) pour différentes conditions expérimentales d'oxydation de Si-B-C sous atmosphère sèche ($v(\text{gaz})=0,2 \text{ cm/s}$).

Conditions d'oxydation	T (°C)	650	650	750	650	650
	P(O ₂) (kPa)	6,4	6,4	6,4	20	20
	temps (minutes)	15	30	15	15	900
e(oxyde) (nm)		80	900	1200	200	> 150 *
e(pénétration O) (nm)		> 1200 *	> 2100 *	> 4000 *	>> 500 *	>> 150 *

(*) *Décapage interrompu à cette profondeur*

Tableau III-4 : Epaisseurs de la couche d'oxyde et de pénétration de l'oxygène pour plusieurs conditions d'oxydation de Si-B-C sous atmosphère sèche ($v(\text{gaz})=(0,25\pm 0,05) \text{ cm/s}$)

L'épaisseur de pénétration de l'oxygène (essentiellement lié au silicium (Figure III-19)) semble augmenter avec la durée de l'essai et la température. Par contre, il est difficile de se prononcer sur l'effet de la pression partielle en oxygène sur l'épaisseur de pénétration de l'oxygène dans le dépôt de Si-B-C compte tenu de la trop faible épaisseur analysée par XPS sous 20 kPa d'O₂.

- Justification de l'augmentation du rapport Si/B dans la couche d'oxyde

En complément des analyses XPS, une analyse EDS a été menée sur le dépôt de Si-B-C après 18 heures d'oxydation à 800°C à pression atmosphérique sous 4,7 kPa d'oxygène. Elle met clairement en évidence une nette diminution de la teneur en silicium dans le dépôt résiduel par rapport à sa valeur initiale. L'oxydation active du carbone libre conduit certainement à la formation de chemins de diffusion, facilitant la diffusion du silicium (sous forme de silice) vers la surface. Ce phénomène est sans doute accéléré par une dissolution de la silice dans du B₂O₃. Ce processus est à l'origine de l'inversion du rapport Si/B dans la couche d'oxyde par rapport à celui présent initialement dans le dépôt Si-B-C et d'un appauvrissement en Si (principalement présent sous forme oxyde) dans le Si-B-C résiduel (non oxydé).

► Scénario d'oxydation

Les précédentes analyses physico-chimiques menées au sein de la couche d'oxyde formée par oxydation de Si-B-C sous diverses atmosphères oxydantes et pour plusieurs températures ont mis en évidence la présence de plusieurs couches en surface des dépôts de Si-B-C.

Le scénario d'oxydation, en accord avec les analyses chimiques de l'oxyde, est illustré sur la Figure III-20.

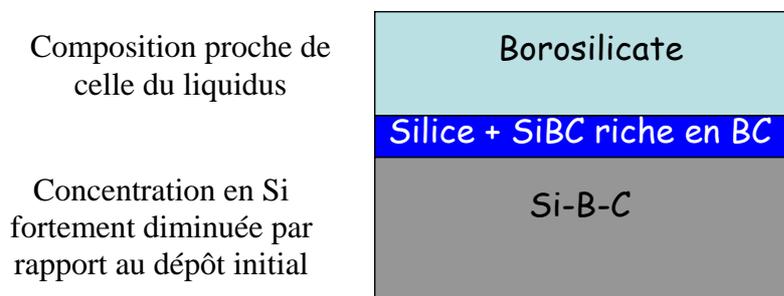


Figure III-20 : Scénario d'oxydation du dépôt de Si-B-C sous atmosphère sèche : vue d'une section type des différentes couches présentes

- Extrême surface de la couche d'oxyde

La couche d'oxyde présente une surconcentration en silicium en extrême surface. Celle-ci est sans doute liée à la volatilisation du B₂O₃ durant l'essai d'oxydation (même si elle est faible

pour des températures inférieures à 900°C). Par ailleurs, l'oxyde de bore étant très hygroscopique, des espèces $H_xB_yO_z$ peuvent se former en surface de l'oxyde par adsorption de l'eau présente dans l'air ambiant dès la sortie de l'échantillon du four et se volatiliser lors des analyses physico-chimiques.

- Couche d'oxyde borosilicaté

Les analyses physico-chimiques ont mis en évidence que l'oxyde formé par oxydation des dépôts de Si-B-C sous atmosphère sèche présente une composition proche de celle du liquidus estimée à partir du diagramme binaire $SiO_2-B_2O_3$ [Rockett 1965].

De plus, la couche d'oxyde formée par oxydation de Si-B-C présente un rapport Si/B supérieur à celui présent initialement dans le dépôt. Ainsi, les constituants du dépôt Si-B-C s'oxydent à des vitesses différentes. Sur des temps courts, l'augmentation de la température ou de la pression partielle en oxygène conduit à une augmentation de la réactivité du SiC (le SiC est présent sous forme de cristaux nanométriques alors que le B_4C est sous forme de grain micrométrique). Pour des temps longs, l'épaisseur d'oxyde formé a augmenté, limitant ainsi fortement la diffusion de l'oxygène à travers celle-ci. Toutefois, l'augmentation de la pression partielle en oxygène et/ou de la température induit une augmentation de la vitesse d'oxydation des nanocristaux de SiC vis-à-vis de B_4C . Ainsi, la couche de silice et SiBC (à l'origine du comportement linéaire) se forme plus tôt.

- Couche de silice et SiBC

Cette couche de silice et SiBC, mise en évidence par les analyses physico-chimiques, peut être obtenue par précipitation de la silice quand la couche d'oxyde a atteint la composition du liquidus (démixion). Cette couche à l'interface entre l'oxyde borosilicaté et le dépôt de Si-B-C va contrôler le mécanisme d'oxydation. Par suite, l'oxydation de Si-B-C se poursuit sous la couche de silice et SiBC (couche limitant principalement la diffusion de l'oxygène). Le B_2O_3 formé va diffuser à travers cette couche pour permettre la dissolution de la silice par le borosilicate. Sur les temps longs, l'oxydation du dépôt Si-B-C est contrôlée par la vitesse de dissolution de la silice par le borosilicate en accord avec la quantité de B_2O_3 diffusant ainsi que de la pression partielle en oxygène à proximité de Si-B-C (diffusant à travers une couche de SiO_2 et SiBC d'épaisseur constante). Ce mécanisme étant interfacial, la vitesse d'oxydation de Si-B-C devient linéaire.

Ce comportement est similaire à celui observé dans le cas d'oxydation sélective d'éléments au sein d'un même matériau, notamment dans le cas d'alliages métalliques (AB) [Landolt 1997]. L'un des éléments d'alliage (B) est plus oxydable car l'oxyde qu'il forme (BO) est plus stable thermodynamiquement. Par ailleurs, si les 2 éléments de l'alliage s'oxydent et qu'il existe un oxyde mixte stable, il y a formation de précipités de BO dans le substrat (alliage AB) et une couche en surface d'oxyde mixte. Le phénomène limitant est alors la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde BO (le plus protecteur). Toutefois, cette superposition de différents phénomènes ne peut pas être modélisée par une approche analytique simple.

D'autre part, ce type de comportement se rapproche également de celui observé dans le cas de formation de bicouches dont la plus externe est moins protectrice que la couche interne (celle externe étant plus perméable car plus poreuse) [Sarrazin 2000]. Le mécanisme de croissance de ces bicouches est correctement décrit par un modèle paralinéaire : évolution parabolique en début de réaction puis passage à un modèle linéaire quand le régime stationnaire est atteint, c'est-à-dire quand la vitesse de formation de la couche poreuse, respectivement de consommation de la couche plus dense devient égale à celle de formation de la couche dense (cette dernière a une épaisseur constante dans le temps). Ainsi, pour des temps longs, le comportement en oxydation de Si-B-C pourrait être géré par la diffusion de l'oxygène à travers une couche protectrice d'épaisseur constante.

Ainsi, lors de l'oxydation de Si-B-C sous atmosphère sèche, deux contributions interviennent simultanément pour former un oxyde borosilicaté de composition proche de celle du liquidus pour la température considérée : la diffusion de l'oxygène à travers la couche plus protectrice ou moins réactive (SiO₂ + SiBC) et l'oxydation/dissolution de cette couche à sa surface par le borosilicate. Pour la prise en compte de ces deux phénomènes, un modèle de type paralinéaire apparaît décrire correctement le mécanisme global en reproduisant l'allure générale de la variation de masse.

III-3)-b. Modèle d'oxydation

► Présentation du modèle

De ce fait, un nouveau modèle d'exploitation de type paralinéaire a été développé.

Pour cela, plusieurs hypothèses doivent être faites en accord avec les données matériaux, les formes des courbes de variation de masse et les caractérisations chimiques de l'oxyde :

- l'oxyde formé par oxydation de Si-B-C présente toujours la composition du liquidus du diagramme binaire SiO₂-B₂O₃ (Tableau III-3) [Rockett 1965]
- la partie parabolique de la courbe décrit la croissance de la couche SiO₂ + SiBC (plus protectrice) limitée par la diffusion de l'oxygène à travers celle-ci
- la partie linéaire de la courbe est contrôlée par le processus d'oxydation interfacial en surface de la couche de SiO₂ + SiBC (protectrice et d'épaisseur constante). Le B₂O₃ ainsi formé diffuse à travers la silice afin de permettre la dissolution de la silice par le borosilicate pour maintenir la composition du borosilicate constante.
- la volatilisation de l'oxyde de bore est négligeable dans ces conditions (§ III-1-a), mais peut se produire en extrême surface quelle que soit la température sous atmosphère sèche
- toute la silice formée participe à la formation du borosilicate (pas de couche résiduelle)

La dernière hypothèse conduit certainement à sous estimer légèrement la masse de silice et respectivement à surestimer celle d'oxyde de bore dans l'exploitation des variations de masse globale.

Les constantes cinétiques d'oxydation parabolique k_p^* (en mg²/cm⁴.h) et linéaire k_i^* (en mg/cm².h) de Si-B-C sont obtenues à partir d'un modèle paralinéaire (Rel. III-12, Rel. III-13).

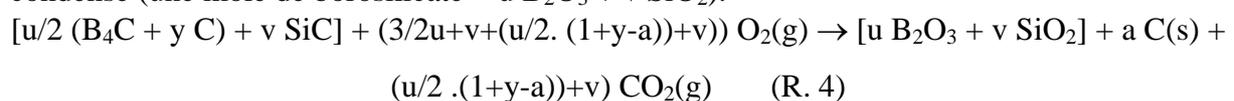
$$\frac{d\Delta m}{dt} = \frac{k_p^*}{2 \times \Delta m} + k_i^* \quad (\text{Rel. III-12})$$

$$t = \frac{k_p^*}{2.k_i^{*2}} \times \left(\frac{2 \times k_i^* \times \Delta m}{k_p^*} - \ln \left(1 + \frac{2 \times k_i^* \times \Delta m}{k_p^*} \right) \right) \quad (\text{Rel. III-13})$$

avec Δm : la variation de masse globale (proportionnelle aux quantités d'oxyde formé) liée à l'oxydation de Si-B-C par unité de surface (gain d'oxygène et perte de carbone lors de la formation de l'oxyde)

► Transformation des constantes cinétiques globales en constantes cinétiques locales

Dans ce modèle, les constantes cinétiques d'oxydation obtenues k_p^* et k_i^* sont exprimées en variation de masse globale liée à la formation de l'oxyde. Afin d'exploiter ces résultats, il est nécessaire de convertir ces constantes (k_p^* et k_i^*) en constantes de vitesse parabolique et linéaire relatives à la variation de masse de Si-B-C consommé en fonction des réactions globales (R. 4, Rel. III-15 et Rel. III-16) pour une mole d'oxyde borosilicaté formé à l'état condensé (une mole de borosilicate = $u \text{ B}_2\text{O}_3 + v \text{ SiO}_2$).



avec y l'excès en carbone initialement présent (> 0), a la quantité de carbone restant à l'état solide, u et v les fractions molaires de B_2O_3 et SiO_2 fixées par la composition du liquidus à la température de l'essai d'oxydation (avec $u + v = 1$)

Une loi d'évolution de la fraction molaire en silice dans le borosilicate à la composition du liquidus peut être établie en fonction de la température à partir des données de Rockett (Tableau III-3) (Rel. III-14).

$$\% \text{molaire } SiO_2 = 4.4071 - 0.01586 \times T + 1.8029 \cdot 10^{-5} \times T^2 - 6.159 \cdot 10^{-9} \times T^3 \quad (\text{Rel. III-14})$$

La quantité de carbone restant à l'état solide « a » a été estimée pour des dépôts de Si-B-C oxydés à 650 et 750°C sous 10 kPa d'oxygène et est égale respectivement à 0,025 et 0,11 pour 1 mole de borosilicate formée.

La part du dépôt de Si-B-C ayant réagi pour former une mole de borosilicate à la composition du liquidus ($u B_2O_3 + v SiO_2$) est noté « SiBC » et a pour composition $[u/2 (B_4C + y C) + v SiC]$.

Les constantes cinétiques linéaire et parabolique en variation de masse de « SiBC » consommé sont obtenues à partir des équations (Rel. III-15 et III-16).

$$k_i (\text{« SiBC »}) (\text{mg/cm}^2 \cdot \text{h}) = (k_i^* \times M(\text{« SiBC »})) / \Delta m \quad (\text{Rel. III-15})$$

$$k_p (\text{« SiBC »}) (\text{mg}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{h}) = (k_p^* \times (M(\text{« SiBC »}))^2) / (\Delta m)^2 \quad (\text{Rel. III-16})$$

avec Δm la variation de masse enregistrée par le dépôt pour former une mole de borosilicate (gain d'oxygène et perte de carbone donné par (R. 4)) (Rel. III-17), $M(\text{« SiBC »})$ la masse molaire de la part du dépôt de Si-B-C ayant réagi (Rel. III-18)

$$\Delta m = \left(\frac{3u}{2} + v\right) \times M(O_2) - \left(\frac{u}{2}(1 + y - a) + v\right) \times M(C) \quad (\text{Rel. III-17})$$

$$M(\text{« SiBC »}) (\text{g/mol}) = u/2 \cdot (M(B_4C + y C)) + v \cdot M(SiC) \quad (\text{Rel. III-18})$$

Les constantes cinétiques linéaire et parabolique peuvent également être obtenues en variation de masse de « borosilicate » formé à partir des équations (Rel. III-19 et III-20).

$$k_i (\text{« borosilicate »}) (\text{mg/cm}^2 \cdot \text{h}) = (k_i^* \cdot M(\text{« borosilicate »})) / \Delta m \quad (\text{Rel. III-19})$$

$$k_p (\text{« borosilicate »}) (\text{mg}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{h}) = (k_p^* \cdot (M(\text{« borosilicate »}))^2) / (\Delta m)^2 \quad (\text{Rel. III-20})$$

avec $M(\text{« borosilicate »})$ la masse molaire d'une mole de borosilicate à la composition du liquidus à la température de l'essai (Rel. III-21)

$$M(\text{« borosilicate »}) = u \cdot M(B_2O_3) + v \cdot M(SiO_2) \quad (\text{Rel. III-21})$$

A partir des constantes cinétiques paraboliques en variation de masse de « SiBC » consommé (Rel. III-16) ou de « borosilicate » formé (Rel. III-20), il est possible d'exprimer respectivement les lois cinétiques paraboliques en masse de B_4C et SiC consommé dans « SiBC » (Rel. III-22 et III-23) ou en masse de B_2O_3 et SiO_2 formé (Rel. III-24 et III-25).

$$k_p (B_4C) (\text{mg}^2 / \text{cm}^4 \cdot \text{h}) = k_p (\text{« SiBC »}) \times (u/2)^2 \quad (\text{Rel. III-22})$$

$$k_p (SiC) (\text{mg}^2 / \text{cm}^4 \cdot \text{h}) = k_p (\text{« SiBC »}) \times (v)^2 \quad (\text{Rel. III-23})$$

$$k_p (B_2O_3) (\text{mg}^2 / \text{cm}^4 \cdot \text{h}) = k_p (\text{« borosilicate »}) \times (u)^2 \quad (\text{Rel. III-24})$$

$$k_p (SiO_2) (\text{mg}^2 / \text{cm}^4 \cdot \text{h}) = k_p (\text{« borosilicate »}) \times (v)^2 \quad (\text{Rel. III-25})$$

La même méthodologie est appliquée pour obtenir les constantes cinétiques linéaires en masse de B_4C et SiC consommé ou en masse de B_2O_3 et SiO_2 formé. De plus, les constantes cinétiques parabolique et linéaire en variation de masse de « borosilicate » formé et les constantes des constituants sont reliées par les relations (Rel. III-26 et III-27).

$$k_p (\text{« borosilicate »}) (\text{mg}^2 / \text{cm}^4 \cdot \text{h}) = \left(\sqrt{k_p (B_2O_3)} + \sqrt{k_p (SiO_2)}\right)^2 \quad (\text{Rel. III-26})$$

La masse de borosilicate est égale à la somme des masses de B_2O_3 et de SiO_2 (la vitesse de formation de chaque oxyde au sein du borosilicate est dépendante de la quantité totale de même oxyde dans le borosilicate). La relation (Rel. III-26) est due à l'expression de la constante parabolique $m(\text{borosilicate})^2 = k_p(\ll \text{borosilicate} \gg) \times t = (\sqrt{k_p(SiO_2)} + \sqrt{k_p(B_2O_3)})^2 \times t$.

$$k_i(\text{"borosilicate"}) (mg / cm^2 . h) = k_i(B_2O_3) + k_i(SiO_2) \quad (\text{Rel. III-27})$$

Les mêmes formules peuvent être appliquées pour obtenir les constantes cinétiques parabolique et linéaire en variation de masse de « SiBC » consommé.

III-3)-c. Détermination des lois cinétiques

Les lois cinétiques d'oxydation parabolique et linéaire vont pouvoir être établies en déterminant l'énergie d'activation et l'ordre partiel associé à l'oxygène.

► Lois cinétiques d'oxydation parabolique de Si-B-C

La contribution de la partie parabolique est supérieure à celle linéaire dans les premiers instants de l'essai d'oxydation. Compte tenu de sa faible réactivité aux faibles températures, la loi cinétique d'oxydation sera établie à partir des données obtenues pour des températures supérieures ou égales à 650°C . L'énergie d'activation liée à l'oxydation parabolique de Si-B-C est déterminée en considérant les constantes cinétiques d'oxydation en variation de masse globale. Une énergie d'activation moyenne a été estimée à $(135 \pm 23) \text{ kJ/mol}$ (Figure III-21). Dans le domaine des basses températures, cette énergie est plus élevée (certainement proche des 200 kJ/mol). La vitesse d'oxydation décroît donc plus vite avec la diminution de la température.

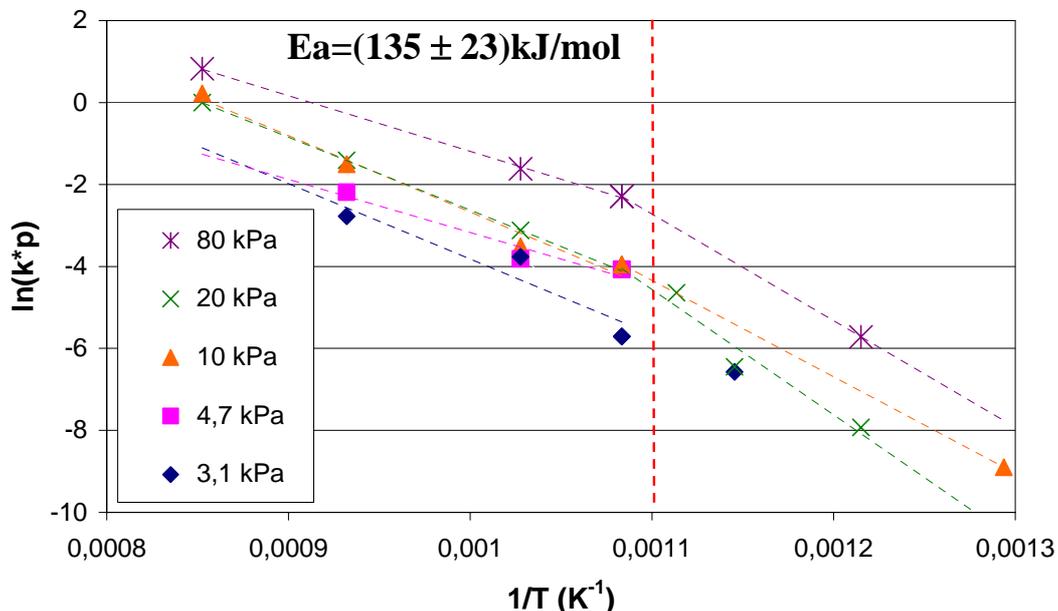


Figure III-21 : Détermination de l'énergie d'activation associée à l'oxydation parabolique de Si-B-C pour différentes pressions partielles d' O_2

Un ordre partiel moyen associé à l'oxygène a été déterminé à $(0,8 \pm 0,2)$. Ces données permettent d'écrire la loi cinétique d'oxydation parabolique en variation de masse globale ($mg^2/cm^4.h$) pour des températures comprises entre 650 et 900°C et pour des pressions partielles en oxygène comprises entre $3,1$ et 80 kPa (Rel. III-28).

$$k_p^* (mg^2 / cm^4 . h) = 279.7 \times \exp\left(-\frac{135000}{R.T}\right) \times P_{O_2}^{0.8} \quad (\text{Rel. III-28})$$

Les lois cinétiques d'oxydation peuvent alors être écrites en masse de « SiBC » consommé (Rel. III-29) ou en masse de borosilicate formé (Rel. III-30) dans le cas où tout le carbone contenu dans le dépôt « SiBC » est dégagé sous forme CO_x.

$$k_p(\text{"SiBC"}) (\text{mg}^2 / \text{cm}^4 \cdot \text{h}) = 279.7 \times \frac{M(\text{"SiBC"})^2}{\Delta m^2} \times \exp\left(-\frac{135000}{RT}\right) \times P_{O_2}^{0.8} \quad (\text{Rel. III-29})$$

$$k_p(\text{"borosilicate"}) (\text{mg}^2 / \text{cm}^4 \cdot \text{h}) = 279.7 \times \frac{M(\text{"borosilicate"})^2}{\Delta m^2} \times \exp\left(-\frac{135000}{RT}\right) \times P_{O_2}^{0.8} \quad (\text{Rel. III-30})$$

Le coefficient de diffusion de l'oxygène à travers le borosilicate peut être déterminé à partir de la constante parabolique exprimée en épaisseur de borosilicate formée au cours du temps (Rel. III-31).

$$k'_p(\text{"borosilicate"}) (\mu\text{m}^2 / \text{h}) = 279.7 \times \frac{M(\text{"borosilicate"})^2}{\rho^2 \times \Delta m^2} \times \exp\left(-\frac{135000}{RT}\right) \times P_{O_2}^{0.8} \quad (\text{Rel. III-31})$$

avec Δm la variation de masse donnée par (Rel. III-17), M (« borosilicate ») la masse molaire du borosilicate à la composition du liquidus donnée par (Rel. III-21) et ρ (« borosilicate ») la masse volumique du borosilicate à la composition du liquidus à la température de l'essai donnée par (Rel. III-32)

$$\rho(\text{borosilicate}) (\text{g} / \text{cm}^3) = V(B_2O_3) \times \rho(B_2O_3) + V(SiO_2) \times \rho(SiO_2) \quad (\text{Rel. III-32})$$

avec V la fraction volumique de chaque constituant du borosilicate à la composition du liquidus

Le coefficient de diffusion est finalement obtenu à partir de la (Rel. III-33).

$$D_{O_2} (\text{cm}^2 / \text{s}) = \frac{\left(\frac{3}{2} \times u + v\right) \times k'_p(B_2O_3)}{2 \times Vm \times \Delta C} \quad (\text{Rel. III-33})$$

avec Vm est le volume molaire de l'oxyde (cm³/mol), ΔC la différence de concentration en O₂ entre la surface externe et interne donné par la (Rel. III-9), le terme (3/2 u+v) représente le nombre d'O₂ consommé pour une mole de borosilicate formée

Les coefficients de diffusion de l'oxygène à travers une couche de borosilicate à la composition du liquidus formé selon une loi parabolique sont reportés en fonction de la température dans le Tableau III-5.

T (K)	% mol B2O3	D(O2) (cm ² /s)
873	0,8	1,93E-14
923	0,73	5,65E-14
973	0,64	1,50E-13
1023	0,54	3,63E-13
1073	0,45	8,12E-13
1173	0,337	3,33E-12

Tableau III-5 : Coefficients de diffusion de l'oxygène à travers une couche de borosilicate à la composition du liquidus (u teneur molaire en B₂O₃) en fonction de la température de l'essai

Le coefficient de diffusion de l'oxygène varie un peu avec la pression partielle en oxygène étant donné que l'ordre partiel associé à O₂ est différent de 1. Le coefficient de diffusion de l'oxygène à travers le borosilicate à la composition du liquidus augmente avec la température. Quelle que soit la température, cette valeur est plus proche du coefficient de diffusion de la silice. Ainsi, à 750°C, le coefficient de diffusion de l'oxygène à travers la silice est de 1,0.10⁻¹⁷ cm²/s ([Sucov 1960], relation (Rel. I-7) exprimée au § I-3-d) et de 2,9.10⁻⁷ cm²/s ([Grigorev 1973], relation (Rel. I-6) exprimée au § I-3-d)) dans le cas du B₂O₃. De plus, ces

résultats sont inférieurs à ceux obtenus par Schlichting dans le cas de gel de borosilicate déposé sur un substrat de silicium [Schlichting 1984] (§ I-3-d). Par exemple, à 1023K, le coefficient de diffusion de l'oxygène est d'environ 8.10^{-8} cm²/s pour un borosilicate contenant 57% molaire de B₂O₃. D'après Schlichting, un coefficient de diffusion de l'oxygène de l'ordre de 10^{-13} cm²/s serait atteint pour un pourcentage molaire en silice supérieur à 80%. Cette différence est sans doute liée à la présence de la couche de silice entre la couche de borosilicate et le dépôt. De plus, sur des temps courts, le système n'est pas parfaitement à l'équilibre thermodynamique (fluctuation dans la composition du borosilicate).

A partir des équations (Rel. III-24 et III-25), il est possible d'établir les lois cinétiques paraboliques en masse de B₂O₃ et de SiO₂ formé (Rel. III-34 et III-35), compte tenu des fractions molaires des deux oxydes dans le mélange. Compte tenu de la méthode choisie pour exploiter les courbes ATG, l'énergie d'activation et l'ordre partiel associé à l'oxygène sont supposés identiques pour chaque constituant du borosilicate formé.

$$k_p(B_2O_3)(mg^2/cm^4.h) = 279.7 \times \frac{u^2 \times M(B_2O_3)^2}{\Delta m^2} \times \exp\left(-\frac{135000}{RT}\right) \times P_{O_2}^{0.8} \quad (\text{Rel. III-34})$$

$$k_p(SiO_2)(mg^2/cm^4.h) = 279.7 \times \frac{v^2 \times M(SiO_2)^2}{\Delta m^2} \times \exp\left(-\frac{135000}{RT}\right) \times P_{O_2}^{0.8} \quad (\text{Rel. III-35})$$

► Lois cinétiques d'oxydation linéaire de Si-B-C

Une énergie d'activation moyenne a été estimée à (88 ± 19) kJ/mol (Figure III-22).

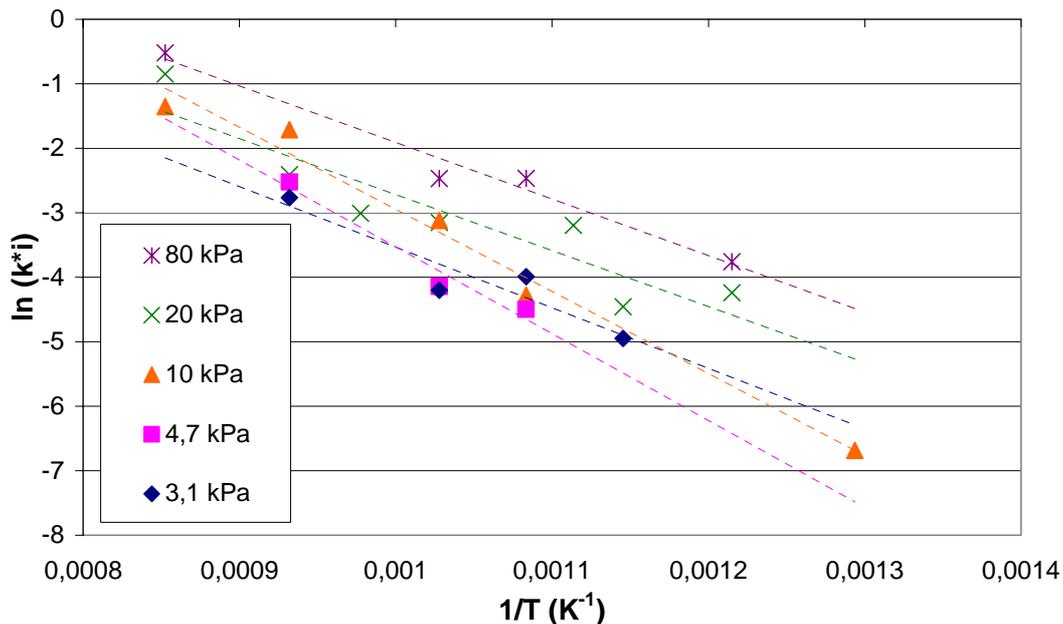


Figure III-22 : Détermination de l'énergie d'activation associée à l'oxydation linéaire de Si-B-C pour différentes pressions partielles d'O₂

Un ordre partiel moyen associé à l'oxygène a été estimé à $0,5 \pm 0,1$. Ces données permettent, de même que précédemment, d'écrire la loi cinétique linéaire d'oxydation de Si-B-C en variation de masse globale (mg/cm².h) pour des températures comprises entre 600 et 900°C (extrapolable tant que le mécanisme d'oxydation resterait inchangé) et pour des pressions partielles en oxygène comprises entre 3,1 et 80 kPa (Rel. III-36).

$$k_i^*(mg/cm^2.h) = 13.3 \times \exp\left(-\frac{88000}{RT}\right) \times P_{O_2}^{0.5} \quad (\text{Rel. III-36})$$

Les lois cinétiques d'oxydation de Si-B-C peuvent alors être écrites en masse de « SiBC » consommé (Rel. III-37) ou en masse de borosilicate formé (Rel. III-38).

$$k_i("SiBC")(mg / cm^2 .h) = 13.3 \times \frac{M("SiBC")}{\Delta m} \exp\left(-\frac{88000}{RT}\right) \times P_{O_2}^{0.5} \quad (\text{Rel. III-37})$$

$$k_i("borosilicate")(mg / cm^2 .h) = 13.3 \times \frac{M("borosilicate")}{\Delta m} \times \exp\left(-\frac{88000}{RT}\right) \times P_{O_2}^{0.5} \quad (\text{Rel. III-38})$$

De même, il est possible d'établir les lois cinétiques linéaires en masse de B₂O₃ et de SiO₂ formé (Rel. III-39 et III-40). L'énergie d'activation et l'ordre partiel associé à l'oxygène sont supposés identiques pour chaque constituant du borosilicate formé.

$$k_i(B_2O_3)(mg / cm^2 .h) = 13.3 \times \frac{u \times M(B_2O_3)}{\Delta m} \times \exp\left(-\frac{88000}{RT}\right) \times P_{O_2}^{0.5} \quad (\text{Rel. III-39})$$

$$k_i(SiO_2)(mg / cm^2 .h) = 13.3 \times \frac{v \times M(SiO_2)}{\Delta m} \times \exp\left(-\frac{88000}{RT}\right) \times P_{O_2}^{0.5} \quad (\text{Rel. III-40})$$

Puisque la composition du borosilicate est plus riche en silice que le dépôt de Si-B-C, l'épaisseur de B₄C consommé au sein de Si-B-C pour former le verre est égale à celle de Si-B-C totalement consommé (celle de SiC oxydé sera supérieure) (Rel. III-41).

$$e(Si-B-C)_{conso}(\mu m) = \frac{n(B_4C+C)_{conso} \times M(Si-B-C)}{f \times \rho(Si-B-C)} \quad (\text{Rel. III-41})$$

avec f la proportion atomique de B₄C au sein de Si-B-C, ρ (Si-B-C) la masse volumique du dépôt Si-B-C et n(B₄C+C) le nombre de mole de B₄C+C consommé qui est déduit du nombre de mole de B₂O₃ formée à partir du modèle paralinéaire (recombinaison des lois cinétiques paraboliques et linéaires).

III-3)-d. Validation du modèle

Afin d'appliquer ce modèle à l'oxydation de Si-B-C sous atmosphère sèche, de nombreuses hypothèses ont été faites. Il est donc nécessaire de déterminer la validité de ces hypothèses sur la simulation de la courbe de variation de masse pour l'oxydation de Si-B-C : la plus forte étant de poser le problème à partir des constantes cinétiques en variation de masse globale, la deuxième étant de ne pas considérer la couche de silice résiduelle (la masse de silice participant à la formation du borosilicate serait alors plus faible que celle calculée). Pour cela, la courbe expérimentale (variation de masse globale obtenue par ATG) est simulée à partir des constantes de vitesse de formation des oxydes k_p et k_i résultant du modèle paralinéaire. Les variations de masse relatives à la formation des oxydes sont calculées à tout instant (par incrément de temps croissant lorsque la vitesse d'oxydation diminue) (Figure III-23). Il est également possible de déterminer à chaque instant les quantités de B₄C et SiC consommées dans Si-B-C et l'épaisseur de borosilicate formé (composition fixée par la température).

Les courbes calculées et expérimentales sont ensuite superposées afin de valider l'utilisation d'un modèle de type paralinéaire pour exploiter les courbes d'oxydation de Si-B-C sous atmosphère sèche.

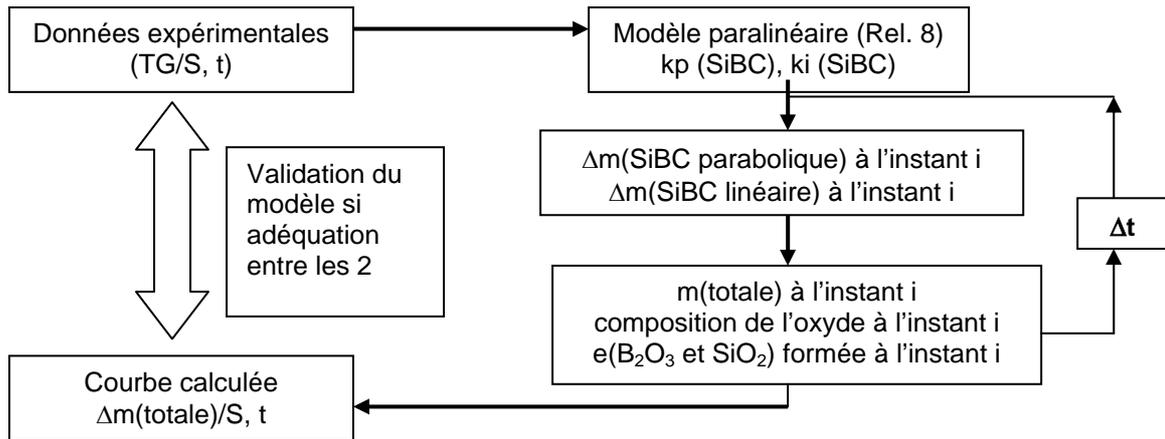


Figure III-23 : Organigramme de validation du modèle paralinéaire d'oxydation de Si-B-C sous atmosphère sèche

► Simulation des courbes ATG

Les variations de masse liées à la formation du borosilicate dont la composition est celle du liquidus à la température de l'essai ont été calculées pour plusieurs températures comprises entre 600 et 900°C et pour des pressions partielles en oxygène comprises entre 3,1 et 80 kPa. Les courbes expérimentales et calculées pour l'oxydation de Si-B-C sur toute la gamme de conditions se superposent. Par exemple, sur la Figure III-24a, les courbes expérimentale et calculée relatives à l'oxydation de Si-B-C à 650°C à pression atmosphérique sous 10 kPa d'O₂ sont reportées.

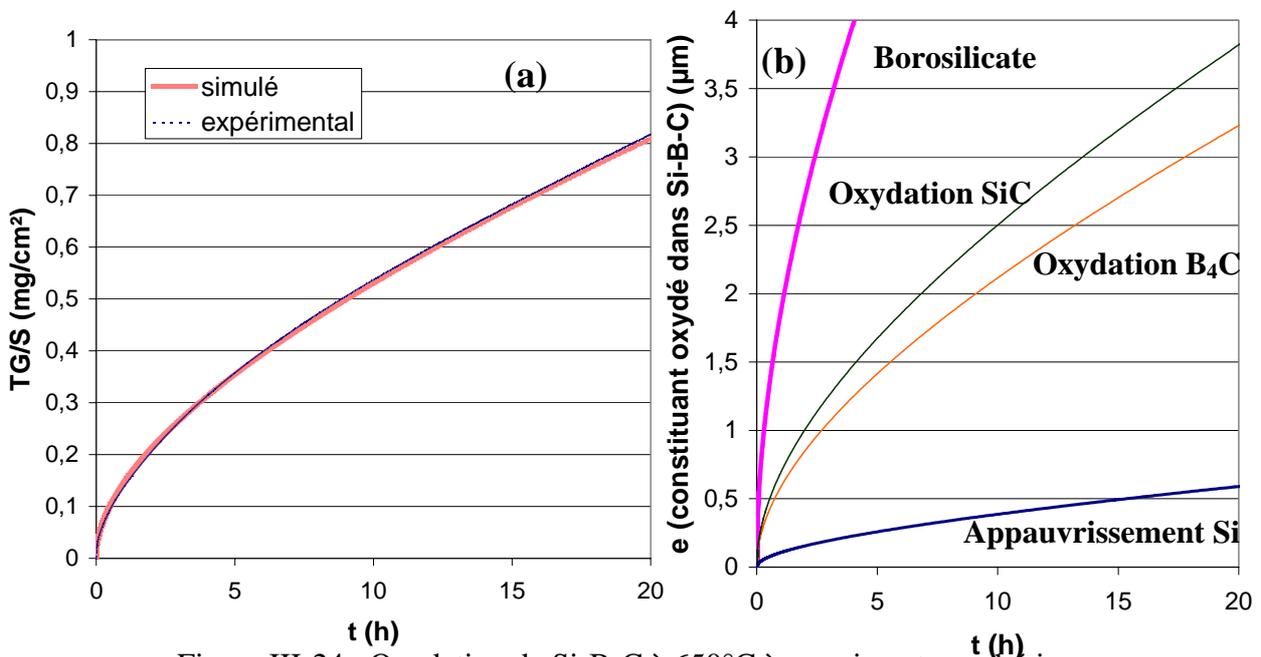


Figure III-24 : Oxydation de Si-B-C à 650°C à pression atmosphérique sous 10 kPa d'O₂ (v(gaz)= 0,2 cm/s) : (a) Comparaison des courbes expérimentale et calculée à partir des constantes cinétiques en masse de borosilicate et (b) Épaisseur de SiBC consommé par oxydation de B₄C et SiC pour former le borosilicate à la composition du liquidus

Les épaisseurs de borosilicate formées et de Si-B-C consommées respectivement par oxydation de B₄C et SiC estimées sont reportées sur la Figure III-24b. Par ailleurs, l'épaisseur de la zone d'appauvrissement en silicium est estimé par différence entre l'épaisseur de Si-B-C

consommé par oxydation de B_4C et de SiC (Figure III-24b). Ainsi, conformément au mécanisme d'oxydation proposé, l'oxydation du SiC se fait plus en profondeur que celle de B_4C , justifiant l'augmentation du rapport Si/B par rapport à la valeur dans le dépôt initial. Finalement, les différentes hypothèses nécessaires à l'application du modèle de type parabolique pour l'exploitation des courbes d'oxydation de $Si-B-C$ sont validées. De ce fait, les lois cinétiques d'oxydation parabolique et linéaire de $Si-B-C$ sont valables au moins pour des températures comprises entre 600 et 900°C et pour des pressions partielles en oxygène comprises entre 3,1 et 80 kPa.

III-4) Effets de synergie entre les constituants de la MAC

Dans un composite à matrice autocicatrisante (MAC), au sein de la fissure matricielle, l'oxyde généré in-situ par oxydation des matériaux riches en bore (les plus sensibles à l'oxydation) peut s'écouler (de par sa faible viscosité) sur les autres constituants de la matrice. Il est donc nécessaire d'étudier les effets d'interaction pouvant intervenir entre les constituants et leur impact sur la vitesse d'oxydation des matériaux en contact avec l'oxyde de bore : il s'agit d'effets de synergie. Cette étude fait suite à des constatations expérimentales de dégradation accrue des fibres SiC en présence de B_2O_3 au sein d'un composite SiC/MAC notamment à 1200°C (Figure III-25) [Quemard 2007].

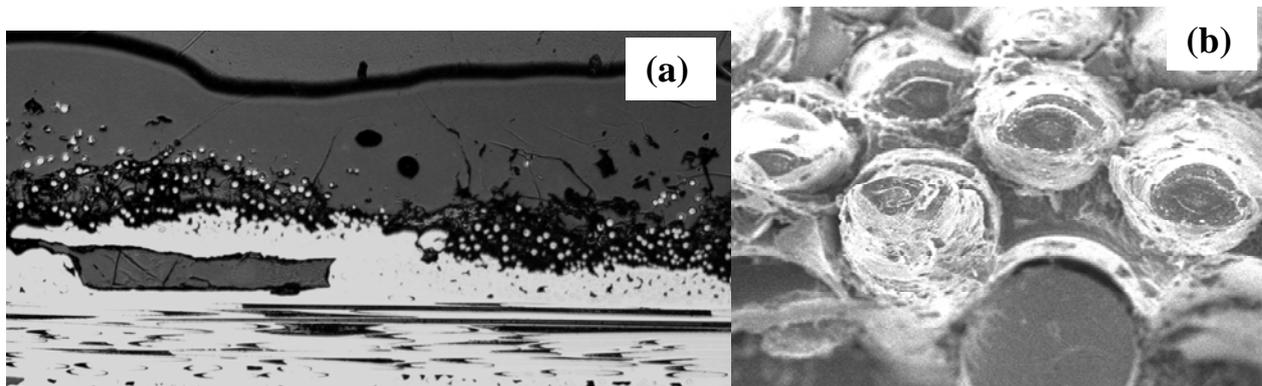


Figure III-25 : Observation morphologique de composites SiC/MAC traité à 1200°C sous une pression totale de 1 MPa d'air humide contenant (a) 100 kPa et (b) 200 kPa d'eau pendant 600h [Quemard 2007]

De plus, la coexistence entre l'oxyde de bore et le SiC est impossible thermodynamiquement (absence de conode entre SiC et B_2O_3) d'après le diagramme $Si/B/C/O$ [Martin 2003].

Cette étude concerne les constituants riches en SiC tels que les fibres SiC Hi-Nicalon et la couche matricielle $Si-B-C$.

III-4)-a. Effet du B_2O_3 sur la vitesse d'oxydation des fibres SiC : dissolution ?

Les fibres SiC assurant la tenue mécanique des composites SiC/MAC , leur dégradation chimique entraîne une rupture prématurée du composite en service. Il est nécessaire d'étudier leur comportement en oxydation en présence de mélanges borosilicatés produits par oxydation des différents constituants de la MAC. Dans cette étude, les effets de la température, de la pression partielle en oxygène ou de la composition du borosilicate avec lequel ces fibres sont mises en contact sont pris en compte sur la vitesse d'oxydation des fibres SiC .

► Effet de la présence du B_2O_3

Les variations de masse obtenues pour l'oxydation sous 20 kPa d'oxygène pour l'oxydation des fibres ou sous 13 kPa d'oxygène pour l'oxydation des fibres SiC dans du B_2O_3 sont reportées pour des températures comprises entre 600 et 1000°C sur la Figure III-26.

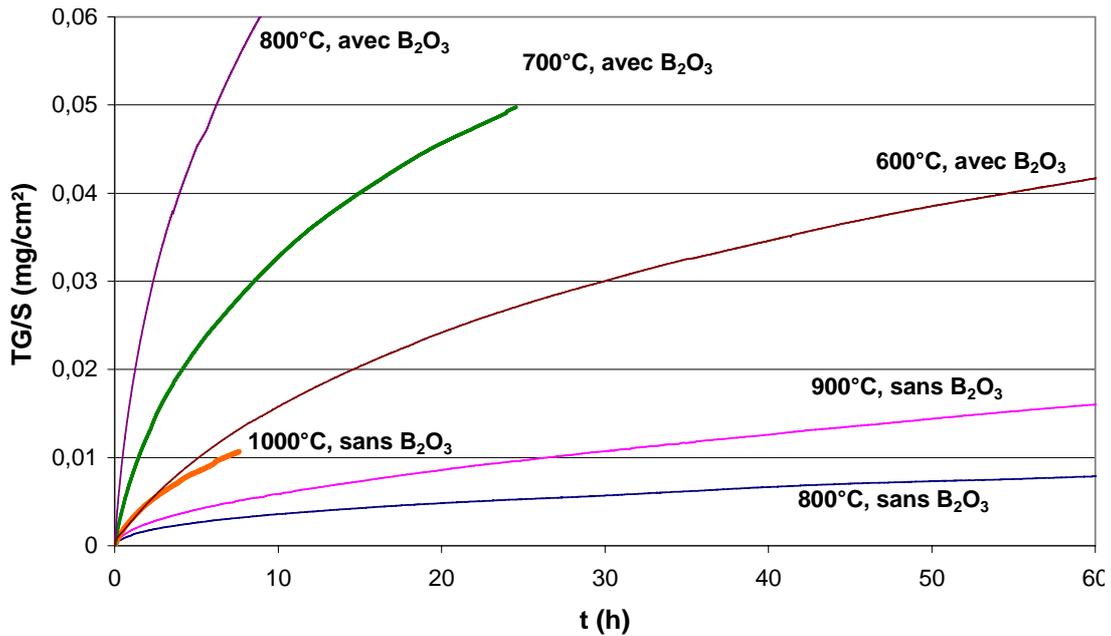


Figure III-26 : Effet de la température sur les variations de masse mesurées en ATG ($v(\text{gaz}) = (0,25 \pm 0,05) \text{ cm/s}$) durant l'oxydation à pression atmosphérique sous 20 kPa d' O_2 pour les fibres SiC et sous 13 kPa d' O_2 en présence de B_2O_3 (56,6% mass. de SiC) (soit $e(\text{B}_2\text{O}_3)$ au dessus de SiC entre 65 et 80 μm)

La variation de masse mesurée lors de l'oxydation sous air sec des fibres SiC en présence de B_2O_3 à 600°C sous 13 kPa d' O_2 est supérieure à celle enregistrée sans B_2O_3 à 1000°C et à plus forte pression partielle en oxygène (égale à 20 kPa). Ainsi, l'oxydation des fibres SiC est donc nettement augmentée en présence de B_2O_3 dès 600°C. Un abaissement de la protection apportée par la couche de silice susceptible de se former est attendu soit par modification de la composition de cette couche, soit en la dissolvant dans le B_2O_3 .

Afin de vérifier cela, les épaisseurs expérimentales de SiC consommé par oxydation des fibres en présence ou non de B_2O_3 à 900°C sous 13 kPa d'oxygène sont regroupées sur la Figure III-27.

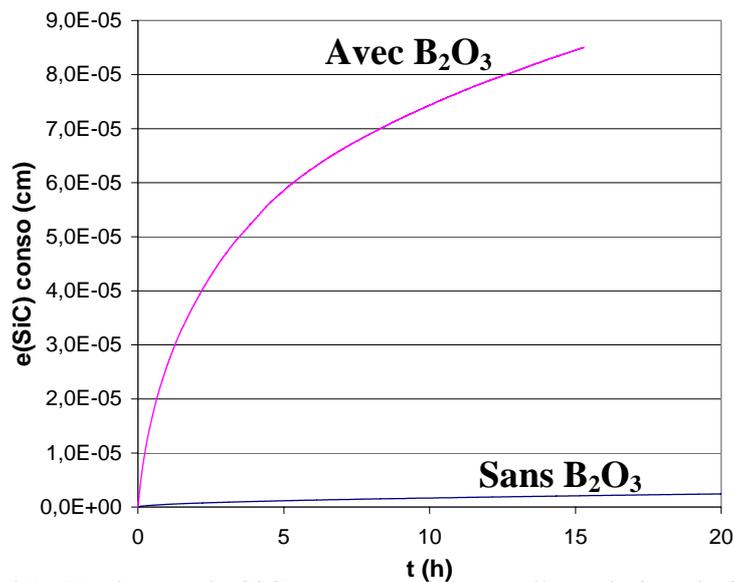


Figure III-27 : Epaisseur de SiC consommé durant l'oxydation de fibres SiC en présence ou non de B_2O_3 à 900°C à pression atmosphérique sous 13 kPa d'oxygène

L'épaisseur de SiC consommée par oxydation des fibres à 900°C sous 13 kPa d'oxygène est nettement plus importante en présence de B₂O₃ (Figure III-27). Le même phénomène est mis en évidence quelle que soit la température considérée. Ainsi, dans l'exploitation des données ATG, il est nécessaire de prendre en compte la variation de section des fibres SiC associée à celle de la masse en fonction du temps pour le calcul de la surface réactive vraie.

► Effet de la température

L'oxydation de fibres SiC dans du B₂O₃ est un phénomène thermoactivé puisque la variation de masse ramenée à la surface augmente avec la température (Figure III-26).

► Effet de la pression partielle en oxygène

Les variations de masse obtenues pour l'oxydation de fibres SiC en présence de B₂O₃ à 900°C sont reportées pour des pressions partielles en oxygène comprises entre 1,2 et 80 kPa sur la Figure III-28 pour une vitesse des gaz de (0,25±0.05) cm/s.

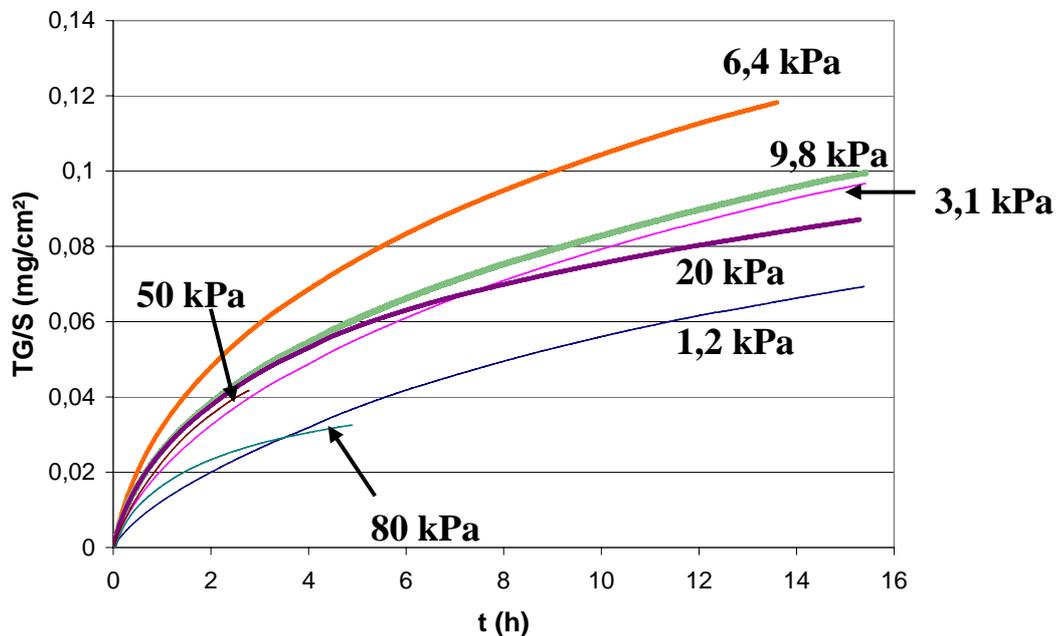


Figure III-28 : Effet de la pression partielle en oxygène sur l'oxydation à 900°C de fibres SiC dans du B₂O₃ (56,6% mass. de SiC)

A partir des variations de masse enregistrées, deux domaines d'oxydation peuvent être mis en évidence en fonction de la pression partielle en oxygène. Ainsi, dès que la pression partielle en oxygène devient supérieure à 6,4 kPa, la variation de masse diminue avec l'augmentation de la pression. En augmentant la pression partielle en oxygène, la vitesse d'oxydation des fibres augmente conduisant à la formation d'une plus grande quantité de silice. Toutefois, la quantité de silice que peut dissoudre le B₂O₃ est limitée par la température. Ainsi, pour de fortes pressions partielles en oxygène, une couche de silice peut être formée rapidement autour des fibres limitant ainsi leur oxydation ultérieure.

Par contre, pour des pressions partielles en O₂ inférieures à 9,8 kPa, la variation de masse augmente avec la pression. Bien que la quantité de silice formée augmente respectivement avec la pression partielle en oxygène, elle peut être systématiquement dissoute. Le taux de saturation du borosilicate en silice n'est pas atteint (la quantité de silice formée reste inférieure à celle susceptible d'être dissoute) et une couche de silice plus protectrice ne peut pas croître (restant peut être sous la forme d'une très fine couche en surface).

► Effet de l'introduction de borosilicates

Les variations de masse mesurées lors de l'oxydation de fibres SiC (56,6% mass. de SiC) dans un borosilicate (avec différentes teneurs massiques en B_2O_3) à 900°C à pression atmosphérique sous 13 kPa d' O_2 sont reportées sur la Figure III-29 pour une vitesse des gaz de 0,3 cm/s.

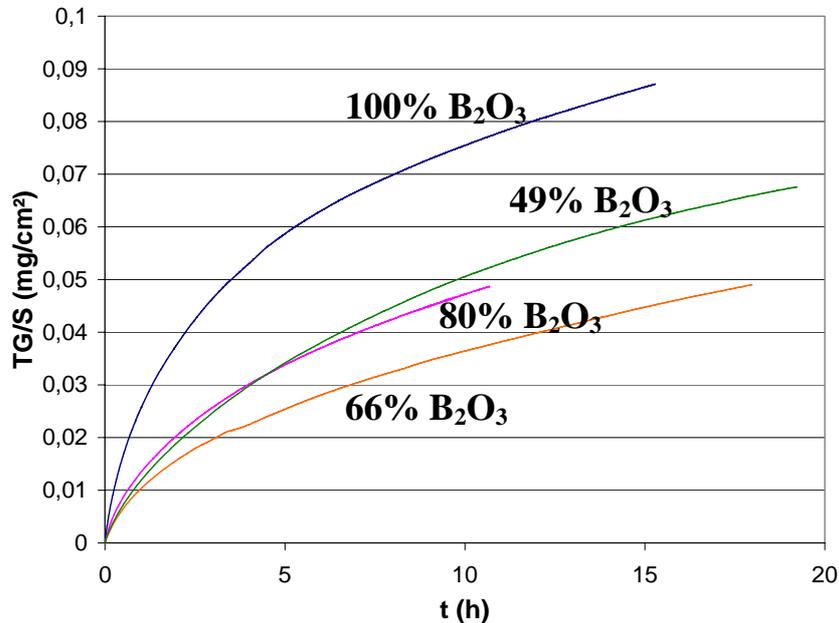


Figure III-29 : Effet de la teneur massique en B_2O_3 des borosilicates sur la vitesse d'oxydation de fibres SiC dans du borosilicate à 900°C sous 13 kPa d' O_2

Plus le borosilicate est riche en silice, plus les variations de masse globale diminuent excepté pour le borosilicate contenant 49% massique de B_2O_3 . Généralement, l'oxyde entourant la fibre étant initialement riche en silice, la vitesse de dissolution de la silice par celui-ci est plus faible. Une couche de silice très protectrice peut croître plus rapidement autour de la fibre et respectivement les variations de masse mesurées sont plus faibles. Ainsi, l'introduction de borosilicate conduit à une limitation de l'oxydation des fibres SiC en permettant la formation d'une couche de silice et ce d'autant plus rapidement que le borosilicate est initialement riche en silice. Par contre, la présence d'un borosilicate contenant 49% massique de B_2O_3 (oxyde très protecteur) entraînerait une diminution de la vitesse d'oxydation des fibres SiC qui deviendrait alors inférieure à celle de dissolution de la silice par le borosilicate (la formation de la couche de silice serait ainsi retardée).

► Caractérisations morphologiques

Les fibres SiC (56,6% massique) dans des borosilicates (avec des teneurs massiques en B_2O_3 variables) oxydées à 900°C durant environ 15 heures sous 13 kPa d'oxygène en ATG ($v(\text{gaz}) = 0,3$ cm/s) ont été observés au MEB (Figure III-30).

Il y a formation d'une couche de silice autour des fibres SiC, liée certainement à la saturation plus rapide du borosilicate en silice (c'est-à-dire quand la composition du liquidus à la température de l'essai est atteinte : Tableau III-3). Ce processus est certainement la cause de l'abaissement de la vitesse d'oxydation des fibres SiC dans du B_2O_3 . Respectivement la variation de masse enregistrée pour l'oxydation de fibres SiC (56,6% massique) dans du borosilicate à 900°C sous 13 kPa d' O_2 durant 15h passe d'environ 0,096 mg/cm² pour du B_2O_3 pur à environ 0,05 mg/cm² pour un borosilicate contenant 66% massique de B_2O_3 . Ce phénomène est d'autant plus marqué lorsque l'oxyde placé sur la fibre est initialement riche

en silice (Figure III-30b). Sur des durées d'isothermes comparables, l'épaisseur de la couche de silice est d'autant plus importante que le borosilicate introduit est riche en silice.

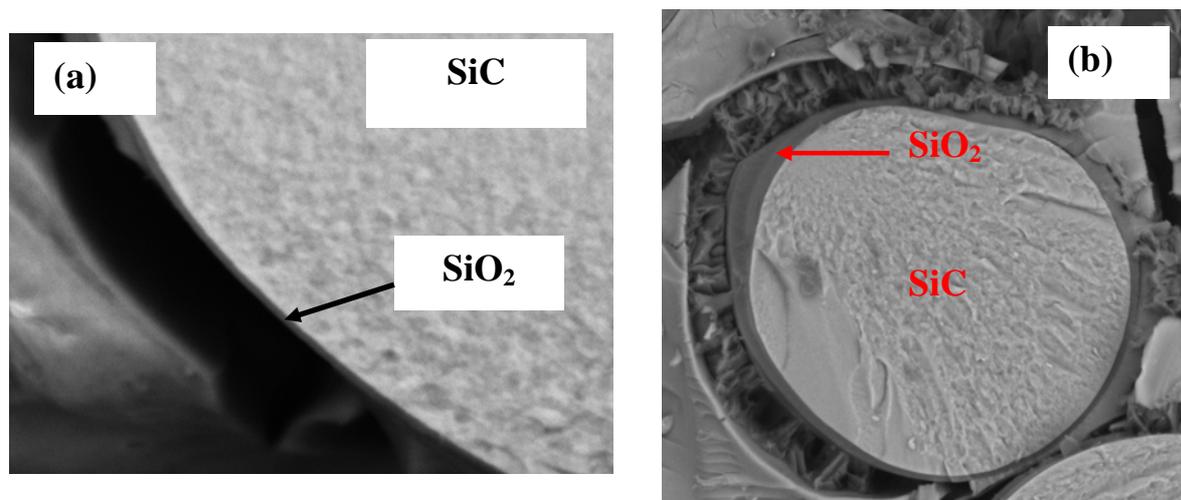


Figure III-30 : Micrographie en électrons rétrodiffusés (a) de fibres SiC dans du B_2O_3 (56,6% mass. de SiC) et (b) de fibres SiC dans du borosilicate (contenant 66% mass. de B_2O_3) oxydé à $900^\circ C$ à pression atmosphérique sous 13 kPa d' O_2 durant 15h ($v(\text{gaz})=0,3 \text{ cm/s}$)

Par ailleurs, les épaisseurs de cette couche de silice ont été mesurées à partir d'observations morphologiques et comparées à celles théoriques (calculées directement à partir de la variation de masse en considérant que toute la silice formée est restée sous la forme d'une couche autour de la fibre sur la durée de l'essai) en fonction de la température et de la pression partielle en oxygène (Tableau III-6 et III-7 respectivement).

	$e(\text{SiO}_2) (\mu\text{m}) \setminus T (^\circ\text{C})$	700	800	900	1000
fibres	e théorique	0,011	0,016	0,033	0,132
	durée (h)	60	64	64	8
fibres + B_2O_3	e théorique	0,215	0,359	0,343	
	e réelle	0,3		0,8	
	durée (h)	24,57	18,27	15,3	

Tableau III-6 : Epaisseur théorique et réelle de silice formée par oxydation de fibres SiC en présence ou non de B_2O_3 à pression atmosphérique sous 13 kPa d' O_2 en fonction de la température

Les épaisseurs de silice totale théoriques formées par oxydation des fibres SiC sont nettement augmentées lorsque celles-ci sont entourées d'oxyde de bore. Les épaisseurs de silice formées augmentent avec la température.

Les épaisseurs réelles de silice mesurées autour de la fibre correspondent aux couches les plus visibles. De plus, compte tenu de la géométrie du fil, les épaisseurs de silice formées au sein d'un fil sont très disparates (plus importante en bordure de fil). Ainsi, les valeurs mesurées peuvent être supérieures à celles totales théoriques et ce quelle que soit la température.

A $900^\circ C$, pour des pressions partielles en oxygène inférieures à 13 kPa, l'épaisseur de silice formée théorique augmente avec la pression partielle en oxygène (en rapport avec la Figure III-28). Quelle que soit la pression partielle en oxygène, les épaisseurs de silice théoriques et réelles sont proches.

	e(SiO ₂) (μm) \ P(O ₂) (kPa)	13	9,8	3,1	1,2
fibres + B ₂ O ₃	durée (h)	15,3	15,42	15,41	14,95
	e théorique	0,343	0,433	0,427	0,310
	e réelle	0,8	0,5	0,6	0,3

Tableau III-7 : Effet de la pression partielle en oxygène sur les épaisseurs de silice théoriques et réelles formées par oxydation de fibres SiC dans du B₂O₃ à 900°C

► Caractérisations physico-chimiques

Afin de conforter ces observations, des analyses EDX ont été réalisées sur la couche d'oxyde entourant les fibres SiC oxydées à 900°C en présence de borosilicates de compositions différentes (Figure III-31).

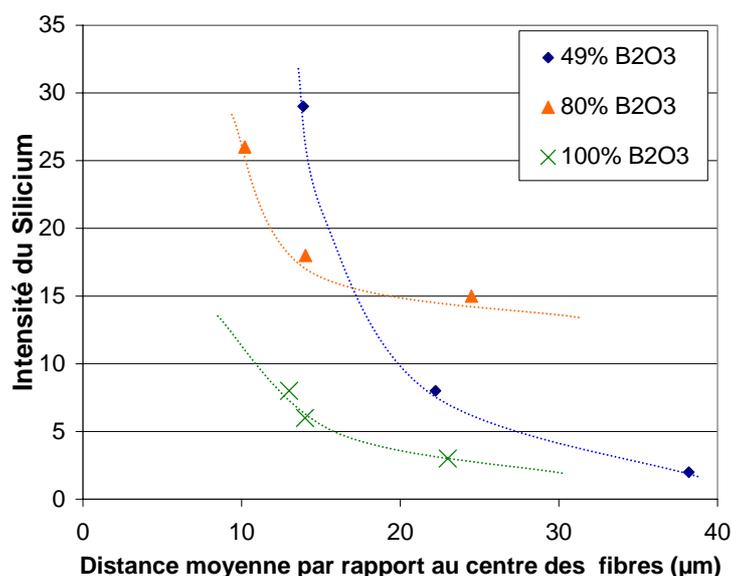


Figure III-31 : Analyse EDX de la couche d'oxyde entourant les fibres SiC oxydées à 900°C sous 13 kPa d'O₂ pour plusieurs teneur massiques en B₂O₃ du borosilicate en fonction de la distance moyenne par rapport aux fibres

Sur tous les échantillons, un gradient en silicium est observé dans la couche d'oxyde au voisinage de la fibre en fonction de la distance par rapport au centre des fibres. Ce gradient est d'autant plus important que la teneur initiale en silicium (i.e. en silice) au sein du borosilicate est élevée. Les fibres proches voisines de la fibre considérée peuvent être sur la bordure externe de la zone analysée. Celles-ci peuvent entraîner une augmentation des taux de silicium par rapport à ceux attendus à partir de la composition des borosilicates.

► Phénomène d'accélération de l'oxydation des fibres SiC en contact avec du B₂O₃ (effet de synergie)

La loi générale de croissance d'une couche d'oxyde est décrite par (Rel. III-42) [Nickel 1994, Ogbuji 1998].

$$\Delta m = k.t^n \quad (\text{Rel. III-42})$$

La loi est parabolique si $n=0,5$ et linéaire si $n=1$. Pour des valeurs de $n \notin]0,5-1[$, il n'existe aucun modèle analytique simple pour décrire le mécanisme. Dans ce cas, les cinétiques d'oxydation sont généralement décrites par une loi logarithmique ou puissance. Ainsi, en reportant le logarithme de la variation de masse en fonction du logarithme du temps, il est possible de déterminer l'ordre apparent de la réaction « n » (Figure III-32).

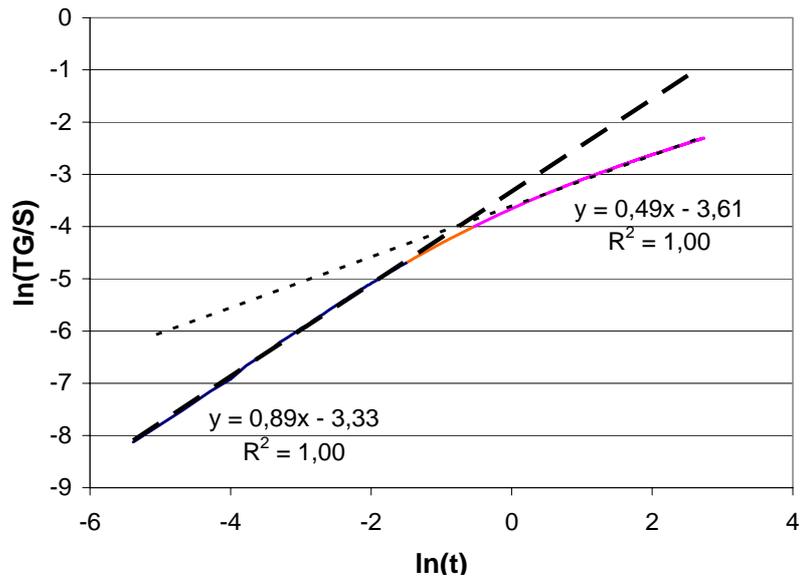


Figure III-32 : Tracé du logarithme de la variation de masse en fonction du logarithme du temps pour l'oxydation de fibres SiC dans du B₂O₃ (56,6% mass. de SiC) à 900°C à pression atmosphérique sous 9,8 kPa d'O₂ durant 15 h (v(gaz)=0,3 cm/s)

Durant les premiers instants de l'essai d'oxydation, le paramètre n est estimé à environ 0,89 ce qui est assez proche de 1. L'initiation de l'oxydation des fibres SiC dans du B₂O₃ serait donc linéaire. Par la suite, le paramètre n est estimé à 0,49 signe que l'oxydation des fibres SiC dans du B₂O₃ est devenue parabolique (limitée par la diffusion de l'oxygène à travers la couche protectrice : silice et/ou borosilicate).

Ainsi, la vitesse d'oxydation des fibres SiC dans du B₂O₃ est contrôlée dans les premiers instants de l'essai par les réactions interfaciales notamment entre le B₂O₃ et les fibres SiC ou par la diffusion de l'oxygène à travers la couche de B₂O₃ d'épaisseur constante très peu protectrice vis-à-vis de la silice (en accord avec les très faibles coefficients de diffusion de O₂ dans la silice). Puis, l'oxydation des fibres SiC entraîne une modification de la composition de la couche d'oxyde à travers laquelle l'oxygène doit diffuser. L'oxydation devient alors parabolique, c'est-à-dire contrôlée par la diffusion de l'oxygène à travers une couche d'oxyde en croissance et de plus en plus protectrice (suite à son enrichissement en silice par un processus de dissolution). De ce fait, la constante de vitesse parabolique (déterminée en reportant le carré de la variation de masse ramenée à la surface de l'échantillon en fonction du temps) est à la fois significative de la vitesse d'oxydation des fibres par l'oxygène mais également de la vitesse de dissolution de la silice par le borosilicate. Ce phénomène de dissolution contribue à augmenter la vitesse d'oxydation des fibres SiC en empêchant la croissance de la couche de silice protectrice autour de celles-ci. Il y a donc compétition entre la vitesse d'oxydation des fibres SiC responsables de la formation de la silice et celle de sa dissolution par l'oxyde borosilicaté. Ainsi, pour de fortes pressions partielles en oxygène pour des durées d'oxydation très longues ou en présence d'un borosilicate, la composition du borosilicate approchant celle du liquidus à la température de l'essai d'oxydation, la vitesse de dissolution de la silice par le borosilicate diminue. Une couche de silice peut alors croître autour de la fibre, limitant l'oxydation ultérieure des fibres (Figure III-33).

L'épaisseur de silice totale formée est donnée par (Rel. III-43)

$$e(\text{SiO}_2 \text{ totale}) = e(\text{SiO}_2 \text{ dissoute}) + e(\text{SiO}_2 \text{ résiduelle}) \quad (\text{Rel. III-43})$$

avec $e^2(\text{SiO}_2 \text{ dissoute}) = k_d \times t$ (k_d étant la constante cinétique parabolique de dissolution de la silice par le borosilicate limitée par la diffusion de SiO₂ dans le borosilicate)

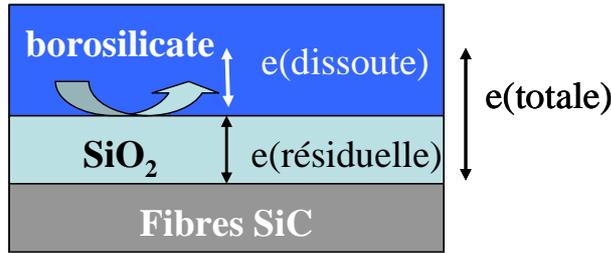


Figure III-33 : Scénario d'oxydation des fibres SiC dans du B_2O_3 sous atmosphère sèche : vue d'une section type des différentes couches présentes

La vitesse de formation de la couche totale de silice est dépendante uniquement de l'épaisseur de silice résiduelle protectrice autour de la fibre (Rel. III-44). Cette expression peut s'écrire sous la forme d'une équation différentielle (Rel. III-45) dont la solution logique s'exprime sous une forme en racine carrée du temps (Rel. III-46 et III-46bis).

$$\frac{de(totale)}{dt} = \frac{k_p(SiO_2)}{2 \times e(résiduelle)} = \frac{k_p(SiO_2)}{2 \times (e(totale) - e(dissoute))} = \frac{k_p(SiO_2)}{2 \times (e(totale) - \sqrt{k_d} \sqrt{t})} \quad (\text{Rel. III-44})$$

$$\frac{de(totale)}{dt} \times \left(\frac{e(totale)}{\sqrt{t}} - \sqrt{k_d} \right) = \frac{k_p(SiO_2)}{2 \times \sqrt{t}} \quad (\text{Rel. III-45})$$

$$e(totale) = a \times \sqrt{t} \quad (\text{Rel III-46})$$

$$\text{avec } a = \frac{\sqrt{k_d} + \sqrt{k_d + 4k_p}}{2} \quad (\text{Rel. III-46bis})$$

Finalement, l'épaisseur totale de silice formée est donnée par la relation (Rel. III-47).

$$e(totale)^2 = \left(\frac{\sqrt{k_d} + \sqrt{k_d + 4k_p}}{2} \right)^2 \times t = K \times t \quad (\text{Rel. III-47})$$

Ainsi, la variation d'épaisseur globale de silice par formation/dissolution suit une loi parabolique. La contribution linéaire mise en évidence dans les premiers instants de l'essai est due à la compétition entre les vitesses de formation et de dissolution de la silice, la dernière étant supérieure à la première. La vitesse de dissolution de la silice diminuera avec le temps, puisqu'elle est limitée par la diffusion de SiO_2 dans le borosilicate). Les constantes cinétiques paraboliques ont été extraites des courbes $(TG/S)^2=f(t)$ et sont reportées en fonction de la température pour deux valeurs de $P(O_2)$, de la pression partielle en oxygène ou de la teneur en B_2O_3 dans les Tableaux III-8a, III-8 b, III-8 c et III-8d respectivement.

Finalement, en supposant que la vitesse de formation de la silice par oxydation des fibres reste identique avec et sans B_2O_3 , la vitesse de dissolution de la silice par le borosilicate peut être déterminée (Tableau III-8a, III-8b, III-8c et III-8d). Dans les premiers instants, la vitesse de dissolution de la silice par le borosilicate est supérieure à celle de sa formation (en accord avec les k_p et k_d (Tableau III-8a, III-8b, III-8c et III-8d)).

La vitesse d'oxydation des fibres SiC est augmentée d'un facteur au moins 1000 en présence de B_2O_3 quelle que soit la température (Tableau III-8a). Par ailleurs, à partir de ces constantes cinétiques, une énergie d'activation a pu être déterminée en traçant $\ln(k_p)=f(1/T)$ pour des températures inférieures à $1000^\circ C$. L'énergie d'activation pour l'oxydation des fibres SiC seules est de 159 kJ/mol . En présence de B_2O_3 , cette énergie d'activation est diminuée et vaut environ 68 kJ/mol .

Pour une pression partielle en oxygène de $1,2 \text{ kPa}$ (proche de celle présente en fond de fissure), la vitesse d'oxydation des fibres SiC en présence de B_2O_3 augmente avec la température (Tableau III-8b). Les constantes paraboliques mesurées sont très supérieures à celles mesurées pour l'oxydation des fibres SiC pour une pression partielle en oxygène 10 fois supérieures.

	T (°C)	600	700	800	900	1000
fibres	kp (mg ² /cm ⁴ .h)		7,93E-09	5,27E-08	2,07E-07	8,84E-07
	k'p(SiO ₂) (μm ² /h)		2,12E-06	1,59E-05	6,49E-05	3,16E-04
	k'p(SiC) (μm ² /h)		8,57E-09	8,65E-08	4,12E-07	1,54E-06
fibres + B2O3	kp (mg ² /cm ⁴ .h)	2,93E-05	1,00E-04	3,76E-04	4,08E-04	
	k'p(SiO ₂) (μm ² /h)	5,52E-04	1,90E-03	7,10E-03	7,70E-03	
	k'p(SiC) (μm ² /h)	2,25E-04	7,70E-04	2,90E-03	3,10E-03	
	kd(SiO ₂) (μm ² /h)	5,51E-04	1,88E-03	6,63E-04	7,45E-03	

Tableau III-8a : Constantes cinétiques paraboliques d'oxydation en variation de masse globale ou en épaisseur de silice formée ou de SiC consommé à pression atmosphérique sous 13 kPa d'O₂ pour les fibres SiC en présence ou non de B₂O₃ en fonction de la température

	T (°C)	600	700	800	900
fibres + B2O3	kp (mg ² /cm ⁴ .h)	1,00E-05	8,16E-05	4,33E-04	3,32E-04
	k'p(SiO ₂) (μm ² /h)	1,88E-04	1,54E-03	8,15E-03	6,25E-03
	k'p(SiC) (μm ² /h)	7,67E-05	6,26E-04	3,32E-03	2,55E-03
	kd(SiO ₂) (μm ² /h)	1,88E-04	1,53E-03	8,11E-03	6,02E-03

Tableau III-8b : Constantes cinétiques paraboliques d'oxydation en variation de masse globale ou en épaisseur de silice formée ou de SiC consommé à pression atmosphérique sous 1,2 kPa d'O₂ pour les fibres SiC dans du B₂O₃ en fonction de la température

	T (°C)	13	9,8	6,4	3,1	1,2
fibres + B2O3	kp (mg ² /cm ⁴ .h)	4,08E-04	6,46E-04	1,04E-03	6,30E-03	3,32E-04
	k'p(SiO ₂) (μm ² /h)	7,70E-03	1,22E-02	1,96E-02	1,19E-02	6,25E-03
	k'p(SiC) (μm ² /h)	7,45E-03	4,90E-03	7,97E-03	4,83E-03	2,55E-03
	kd(SiO ₂) (μm ² /h)	7,45E-03	1,19E-02	1,94E-02	1,16E-02	6,02E-03

Tableau III-8c : Constantes cinétiques paraboliques d'oxydation en variation de masse globale ou en épaisseur de silice formée ou de SiC consommé pour les fibres SiC dans du B₂O₃ à 900°C pour plusieurs pressions partielles en oxygène

La vitesse d'oxydation des fibres SiC dans du B₂O₃ augmente avec la pression partielle en oxygène tant qu'elle est inférieure à 9,8 kPa. La vitesse de dissolution est quasiment constante avec la température et la pression partielle en oxygène. A très basse pression d'O₂ ou pour une faible température, elle devient peut être limitée par la quantité de silice formée.

	% massique B2O3	100	80	66	49
	% molaire B2O3	100	77,5	62,6	45,3
fibres + B2O3	kp (mg ² /cm ⁴ .h)	4,08E-04	2,28E-04	1,35E-04	2,52E-04
	k'p(SiO ₂) (μm ² /h)	7,70E-03	4,29E-03	2,54E-03	4,74E-03
	k'p(SiC) (μm ² /h)	7,45E-03	1,75E-03	1,04E-03	1,93E-03
	kd(SiO ₂) (μm ² /h)	7,45E-03	4,07E-03	2,32E-03	4,52E-03

Tableau III-8d : Effet de la teneur en B₂O₃ sur les constantes cinétiques paraboliques d'oxydation en variation de masse globale ou en épaisseur de silice formée ou de SiC consommé pour les fibres SiC dans du borosilicate à 900°C sous 13 kPa d'O₂

La vitesse d'oxydation des fibres SiC diminue avec l'augmentation de la teneur en silice dans le borosilicate (limitée par la vitesse de diffusion de O₂ à travers un oxyde de plus en plus protecteur) à l'exception du borosilicate contenant 49% de B₂O₃ (vitesse de dissolution de la silice supérieure à celle de sa formation).

La vitesse de dissolution de la silice par le borosilicate semble diminuer avec l'augmentation de la teneur en silice.

- Proposition d'exploitation en tenant compte d'une modification des vitesses d'oxydation des fibres SiC en présence de B₂O₃

Les épaisseurs de silice mesurées laissent présager que la vitesse d'oxydation de la fibre a pu être affectée par la présence du B₂O₃ (bien que sa présence n'ait pas été détectée par les analyses physico-chimiques). Une extension du modèle précédent est proposée afin d'extraire les constantes réelles d'oxydation des fibres dans ce nouveau milieu réactionnel. Ainsi, le fait que la vitesse initiale de dissolution de la silice soit supérieure à celle de sa formation est pris en compte.

Sur la figure III-32, un changement de pente est observé pour un temps noté t*. A ce temps t*, la vitesse de dissolution de la silice par le borosilicate est certainement devenue égale à celle de sa formation (Rel. III-48). Pour un temps inférieur à t*, l'épaisseur totale de silice formée est égale à l'épaisseur de silice dissoute (Rel. III-49). A partir de la relation (Rel. III-48), k_p peut être exprimée en fonction de k_d (Rel. III-50).

$$\frac{k_d}{2 \times e(\text{dissoute})} = \frac{k_p}{2 \times e(\text{mini})} \quad (\text{Rel. III-48})$$

avec e(mini), l'épaisseur minimale de silice considérée comme protectrice

$$e(\text{SiO}_2 \text{ totale}) = e(\text{dissoute}) = \sqrt{K \times t^*} \quad (\text{Rel. III-49})$$

$$k_p = k_d \times \frac{e(\text{mini})}{\sqrt{K \times t^*}} = k_d \times b \quad (\text{Rel. III-50})$$

En reportant ces relations dans l'expression de K (Rel. III-47), k_p et k_d peuvent être directement exprimés en fonction de la constante globale K (Rel. III-51a et III-51b).

$$\sqrt{k_d} = \frac{2 \times \sqrt{K}}{1 + \sqrt{1 + 4 \times b}} \quad (\text{Rel. III-51a})$$

$$k_p = \frac{4 \times K \times b}{(1 + \sqrt{1 + 4 \times b})^2} \quad (\text{Rel. III-51b})$$

III-4)-b. Effet du B₂O₃ sur la vitesse d'oxydation de Si-B-C : accélérateur ?

De même que pour les fibres de SiC, l'oxydation des couches de Si-B-C peut être modifiée en présence d'oxyde borosilicaté résultant de l'oxydation des constituants voisins. L'impact du B₂O₃ est étudié en ajoutant une couche de 1 ou 2 μm de B₂O₃ pur à la surface des dépôts de Si-B-C. Dans un premier temps, du B₂O₃ en poudre (masse calculée pour obtenir l'épaisseur souhaitée) est disposé à la surface de la pastille. En portant l'échantillon à 900°C sous atmosphère neutre durant 10 minutes dans la première phase de l'essai d'oxydation, l'oxyde liquide s'étale de façon homogène sur toute la surface de Si-B-C (choix du temps et de la température de mouillage optimisés). Puis, la température est diminuée pour réaliser l'essai d'oxydation.

Les courbes de variation de masse obtenues pour l'oxydation de Si-B-C à 650°C et 800°C sous 13 kPa d'O₂ sans B₂O₃ ou en présence d'une couche de 1 ou 2 μm de B₂O₃ sont reportées (Figure III-34).

L'effet de l'introduction du B₂O₃ sur la vitesse d'oxydation de Si-B-C varie en fonction de la température. Cette observation est en accord avec la composition en silice de l'oxyde formé

par oxydation de Si-B-C sous atmosphère sèche. Plus la température est élevée, plus l'oxyde formé par oxydation de Si-B-C est riche en silice.

A 650°C, l'ajout d'une couche artificielle de B_2O_3 en surface des dépôts de Si-B-C entraîne une accélération de l'oxydation du dépôt et ce quelle que soit l'épaisseur de la couche d'oxyde ajoutée (Figure III-34a). Cette couche d'oxyde supplémentaire conduit à une « dilution » de l'oxyde formé (peu riche en silice à cette température) et plus particulièrement de la silice (qui normalement amenait un effet protecteur). En effet, la dissolution de la silice formée par le B_2O_3 conduit à la formation d'une couche d'oxyde moins protectrice bien que plus épaisse que la couche d'oxyde attendue par oxydation de Si-B-C seul. De plus, l'enrichissement artificiel en oxyde de bore de la couche d'oxyde entraîne une augmentation de la vitesse de diffusion de l'oxygène à travers celle-ci.

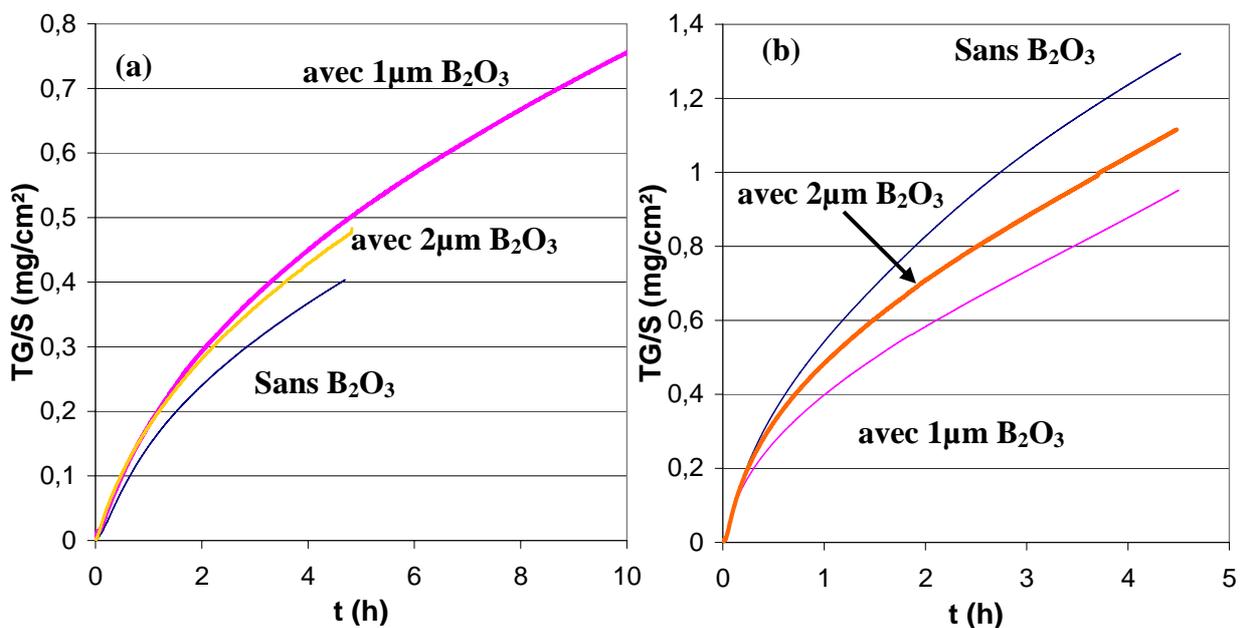


Figure III-34 : Effet de l'épaisseur de la couche de B_2O_3 sur la vitesse d'oxydation de Si-B-C en ATG sous 13 kPa d' O_2 à (a) 650°C et (b) 800°C ($v(\text{gaz})=0,3 \text{ cm/s}$)

Par contre, pour des températures supérieures ou égales à 800°C, l'introduction d'une couche de B_2O_3 de 1 ou 2 µm conduit à une diminution de la vitesse d'oxydation des dépôts de Si-B-C sous 13 kPa d'oxygène (Figure III-34b). L'introduction d'une couche de B_2O_3 entraîne une dilution de l'oxyde formé (teneur en silice inférieure à la composition du liquidus). L'oxydation des cristaux de SiC est accélérée pour maintenir la composition du liquidus. Toutefois, de la silice non dissoute peut rester à proximité du dépôt permettant ainsi de le protéger. Par contre, une plus forte augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde (et donc de la longueur de diffusion) conduit à une diminution de la pression partielle en oxygène pouvant atteindre l'interface oxyde/dépôt, réduisant par là même la vitesse de formation de la silice (apportant l'effet protecteur), vis-à-vis de celle de dissolution. La couche de silice susceptible d'être formée est moins épaisse ou non homogène.

► Effet de la température

Par la suite, quelle que soit l'épaisseur de B_2O_3 ajoutée à la surface du dépôt de Si-B-C, des essais d'oxydation ont été menés sous 13 kPa d'oxygène pour des températures comprises entre 650 et 800°C. Les variations de masse obtenues en présence de 2 µm de B_2O_3 sont regroupées sur la Figure III-35.

Une augmentation de la température au-delà de 650°C conduit à un accroissement de la vitesse de formation de l'oxyde. Celle-ci est toujours élevée vis-à-vis de celle de dissolution. Ainsi, une couche plus protectrice (SiO₂+SiBC) peut être formée à l'interface entre le borosilicate et le dépôt de Si-B-C limitant la vitesse d'oxydation globale (diffusion de l'oxygène abaissée).

Pour des températures supérieures ou égales à 700°C, la vitesse de dissolution est fortement thermoactivée vis-à-vis de celle de formation de la couche d'oxyde. Ainsi, la formation d'une couche protectrice serait retardée, conduisant alors à une vitesse globale d'oxydation plus élevée.

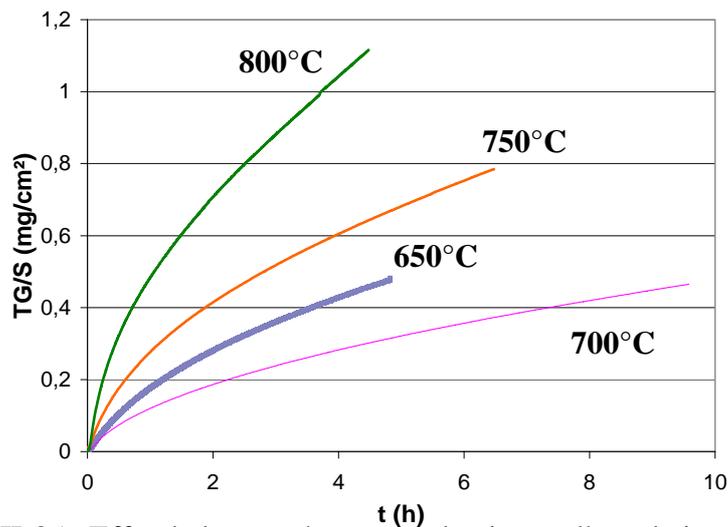


Figure III-35 : Effet de la température sur la vitesse d'oxydation de Si-B-C en présence de 2 µm de B₂O₃ en ATG sous 13 kPa d'O₂ (v(gaz)=0,3 cm/s)

Le même comportement a été observé pour l'oxydation des dépôts de Si-B-C en présence de 1 µm sous 13 kPa d'O₂ en fonction de la température.

► Effet de la pression partielle en oxygène

Des essais d'oxydation de Si-B-C ont été menés à 800°C en présence de 1 µm de B₂O₃ pour des pressions partielles en oxygène égales à 3,1 et 13 kPa. Les variations de masse obtenues en présence ou non de 1 µm de B₂O₃ sont regroupées sur la Figure III-36.

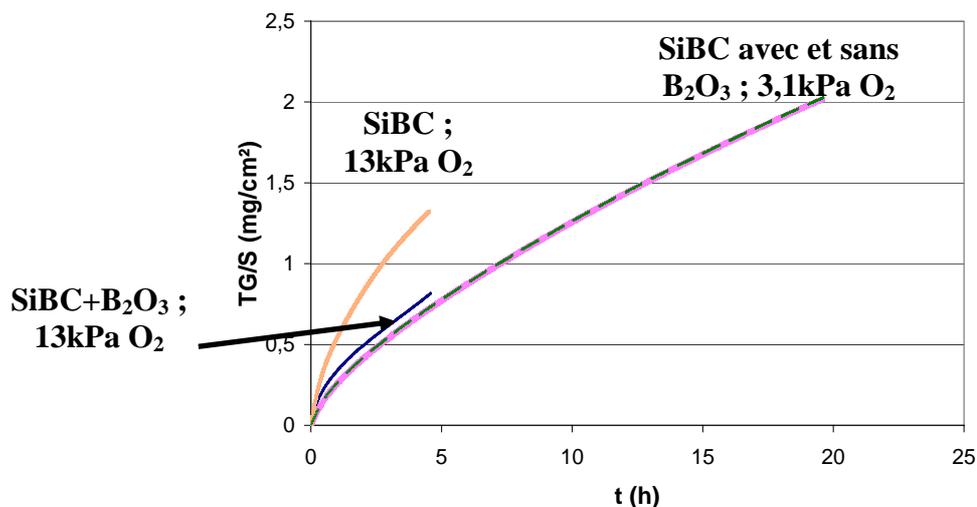


Figure III-36 : Effet de la pression partielle en oxygène sur la vitesse d'oxydation de Si-B-C en présence ou non de 1 µm de B₂O₃ en ATG à 800°C (v(gaz)=0,3 cm/s)

Les courbes de variation de masse obtenues lors de l'oxydation de Si-B-C à 800°C sous 3,1 kPa d'oxygène avec et sans B₂O₃ se superposent. Ceci est le signe que pour de faibles pressions partielles en oxygène, la présence de B₂O₃ à la surface du dépôt de Si-B-C n'affecte que peu son mécanisme d'oxydation. Dans ces conditions, la vitesse de formation de la silice (diminuée à faible pression partielle en oxygène) doit être très proche de celle de sa dissolution par l'oxyde de bore. Ainsi, le borosilicate obtenu a le même effet protecteur qu'une couche plus riche en silice mais d'épaisseur moindre (équivalence du rapport du coefficient de diffusion de l'oxygène sur la longueur de diffusion pour ces deux types de couches borosilicatées).

Par contre, pour des pressions partielles en oxygène plus élevées de l'ordre de 13 kPa, les variations de masse mesurées avec et sans B₂O₃ ne se superposent plus. Dans ces conditions, la vitesse de formation de la couche intermédiaire constituée par un mélange de silice et de SiBC est supérieure à celle de sa dissolution par l'oxyde de bore. La couche d'oxyde ainsi obtenue est plus protectrice de par son épaisseur et de par son enrichissement local en silice. Maintenant que l'impact du B₂O₃ sur l'oxydation du Si-B-C a été mis en évidence, il est nécessaire de savoir si la présence de l'oxyde de bore influe de la même manière sur les deux contributions d'oxydation de Si-B-C.

► Quel impact la présence de B₂O₃ a-t-elle sur la vitesse d'oxydation de Si-B-C ?

L'exploitation des courbes d'oxydation de Si-B-C + B₂O₃ est supposée identique à celle proposée pour les courbes de Si-B-C. Compte tenu du manque de données, les lois cinétiques d'oxydation des dépôts de Si-B-C en présence de B₂O₃ n'ont pas pu être établies. Toutefois, les logarithmes des constantes cinétiques globales d'oxydation de Si-B-C parabolique et linéaire ont été reportés sur les Figures III-37 et III-38 respectivement en fonction de l'inverse de la température afin de mettre en évidence l'impact de la couche de B₂O₃ sur le mécanisme d'oxydation de Si-B-C sous atmosphère sèche.

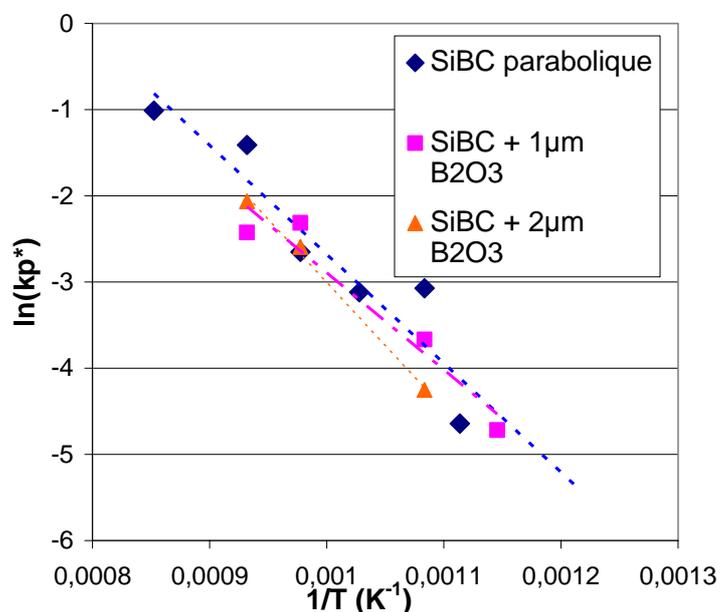


Figure III-37 : Comparaison des vitesses d'oxydation paraboliques de Si-B-C en présence ou non de B₂O₃ à pression atmosphérique sous 13 kPa d'O₂

L'évolution des constantes cinétiques paraboliques d'oxydation du Si-B-C en présence ou non de B₂O₃ est très proche (Figure III-37). Ainsi, l'introduction d'oxyde de bore n'a que peu d'influence sur le mécanisme d'oxydation parabolique de Si-B-C sous atmosphère sèche.

Par contre, dans les cas des vitesses d'oxydation linéaires de Si-B-C, l'introduction de B_2O_3 modifie fortement leur évolution en fonction de la température (Figure III-38). Le processus d'oxydation interfaciale/dissolution de la couche intermédiaire SiO_2+SiBC est perturbé en présence d'une couche d'oxyde de bore.

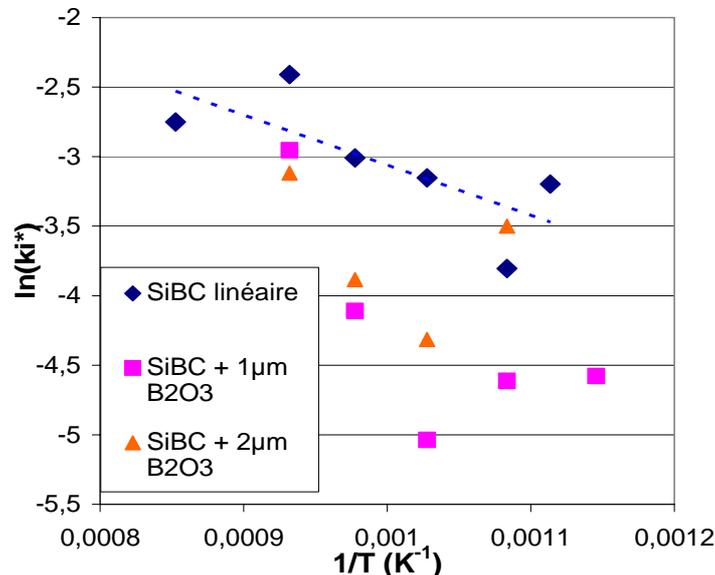


Figure III-38 : Comparaison des vitesses d'oxydation linéaires de Si-B-C en présence ou non de B_2O_3 à pression atmosphérique sous 13 kPa d' O_2

Compte tenu de l'importance des phénomènes de diffusion de l'oxygène dans une couche d'oxyde plus épaisse (bien que plus diluée en SiO_2), les vitesses d'oxydation de Si-B-C sont souvent abaissées en présence de B_2O_3 (comme le montre l'ensemble des vitesses d'oxydation comparées à celles de Si-B-C seul (Figure III-38)). La présence du B_2O_3 accélère la vitesse d'oxydation de Si-B-C particulièrement à basse température ou à basse pression partielle en oxygène. Ainsi, à $650^\circ C$, l'oxyde a la composition du liquidus formé par oxydation de Si-B-C présente une faible teneur en silice. L'ajout d'une couche de B_2O_3 entraîne une diminution de la teneur en silice de l'oxyde (par effet de dilution). Or, pour des teneurs en silice inférieures à 20% massique, la formation de liaisons Si-O-B n'est pas observée (Figure III-2), ce qui facilite la diffusion de l'oxygène.

Les effets de synergie entre les différents constituants du composite à matrice autocicatrisante sont notables. Ainsi, le comportement en oxydation des constituants riches en SiC, tels que les fibres Hi-Nicalon ou le dépôt Si-B-C, est fortement modifié en présence de B_2O_3 résultant de l'oxydation de B_4C . Le paramètre limitant ces phénomènes de synergie est la vitesse de dissolution de la silice formée par le borosilicate. Toutefois, dès que le borosilicate a atteint la composition du liquidus (saturation en silice) à la température de l'essai considérée, la silice formée n'est plus dissoute par le borosilicate et va former une couche de silice protectrice (abaissement de la variation de masse sur des temps longs). La quantité de silice dissoute est fortement fonction de la température (Figure I-4 [Rockett 1965])

III-5) Prévion des conditions de cicatrisation de fissures modèles à partir des données obtenues sur dépôts plans

Dans un composite SiC/MAC, pour des températures inférieures à $1000^\circ C$, la cicatrisation des fissures matricielles est supposée principalement assurée par l'oxydation des couches de B_4C . Afin de prévoir les conditions de cicatrisation de ces fissures planes (dont la préparation a été présentée au § II-2)-c), les lois cinétiques d'oxydation obtenues pour l'oxydation de dépôts plans de B_4C sont utilisées pour décrire la cicatrisation dans le cas d'une fissure matricielle à

partir du modèle établi (§ II-4)-e.). Le flux de formation du B_2O_3 par oxydation des couches matricielles de B_4C est comparé au flux de volatilisation de l'oxyde. Toutefois, la participation des couches riches en SiC au processus de cicatrisation a été observée expérimentalement. L'oxydation de ces couches conduisant à un enrichissement en SiO_2 de l'oxyde cicatrisant, la durée de vie des matériaux est nettement augmentée.

Connaissant l'architecture et la composition chimique des différentes couches dans ces composites, il est possible d'estimer la localisation de la cicatrisation (dans le seal-coat ou au niveau des strates fibreuses) en fonction de la température, de la pression partielle en oxygène et de l'ouverture de la fissure. La quantité de B_2O_3 se volatilisant étant très faible, ce phénomène a un impact négligeable sur le processus de cicatrisation sous air sec [Garitte 2007b] et (annexe 2). La vitesse de formation de l'oxyde est considérée similaire quelle que soit la strate fibreuse prise en compte (puisque $P(O_2)$ est constante dans la fissure).

Les estimations des temps de cicatrisation ont été menées pour des températures comprises entre 460 et 800°C pour des pressions partielles en oxygène comprises entre 2 et 20 kPa et pour une ouverture de fissure comprise entre 0,2 et 5 μm au niveau du seal-coat. Tant que la fissure n'est pas bouchée, l'oxydation des interphases de C se poursuit et les longueurs oxydées sont calculées à partir de la loi cinétique donnée au § II-4)-d (Rel. II-15).

III-5)-a. Influence de la température

Les temps de cicatrisation obtenus par simulation sous 20 kPa d'oxygène ($P(O_2)$ équivalente à celle présente dans l'air ambiant) pour des températures comprises entre 460 et 800°C et pour plusieurs ouvertures de fissure sont reportés sur la Figure III-39.

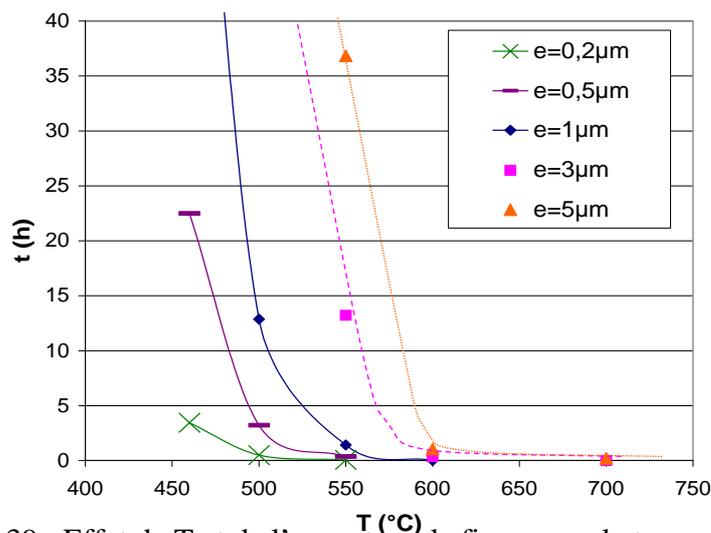


Figure III-39 : Effet de T et de l'ouverture de fissure sur le temps de cicatrisation sous 20 kPa d'oxygène au niveau du seal-coat

Quelle que soit l'ouverture de la fissure, le temps de cicatrisation diminue avec l'augmentation de la température. Aux basses températures (460-500°C), la cicatrisation de fissures matricielles d'ouverture de 3 μm prendrait un temps supérieur à 78 h. A partir de 460°C (température « seuil » de formation de B_2O_3 liquide), l'auto-cicatrisation des fissures matricielles de moins de 1 μm peut se faire en 25 h au maximum en absence d'humidité.

Par contre, pour $T \geq 600^\circ C$, la cicatrisation de fissures matricielles est quasi instantanée ($t \leq 0,002$ h) et ce quelle que soit son ouverture sous 20 kPa d'oxygène.

III-5)-b. Influence de la pression partielle en oxygène

Les temps de cicatrisation obtenus par simulation à 550°C pour différentes $P(O_2)$ et pour plusieurs ouvertures de fissures sont représentés sur la Figure III-40.

Quelle que soit la pression partielle en oxygène, le temps de cicatrisation augmente avec l'ouverture de la fissure. Sous atmosphère sèche, même aux basses pressions partielles en oxygène (de l'ordre de grandeur de celles en fond de fissure), une fissure de 1 μm de large serait cicatrisée en moins de 15 h. Aux plus hautes températures, l'influence de $P(\text{O}_2)$ sur le temps de cicatrisation d'une fissure matricielle est moins notable, puisque ces temps seront exponentiellement plus courts.

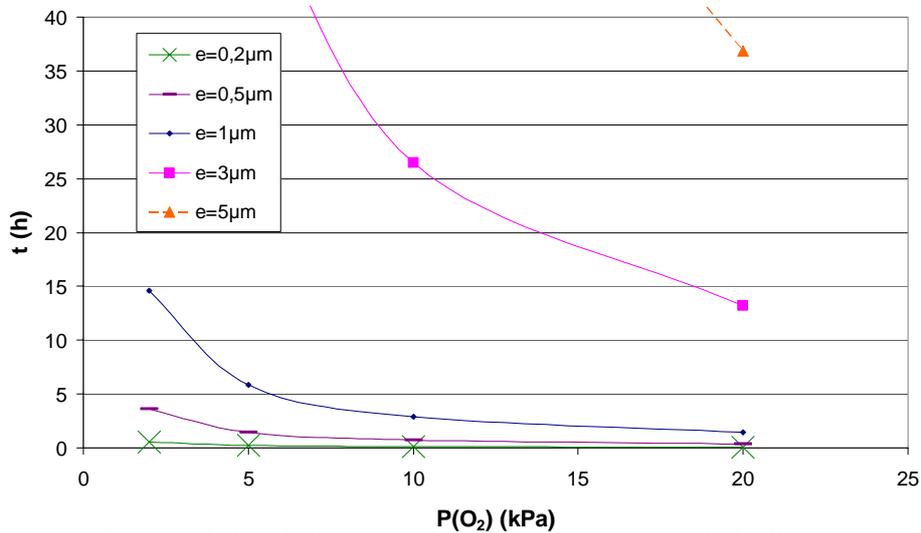


Figure III-40 : Effet de $P(\text{O}_2)$ et de l'ouverture de la fissure sur le temps de cicatrisation à 550°C au niveau du seal-coat

III-5)-c. Conditions de cicatrisation sous atmosphère sèche

Les conditions de cicatrisation de fissures matricielles d'ouverture variable sont à comparer au temps critique conduisant à une consommation trop importante de l'interphase de pyrocarbone entraînant une détérioration du transfert de charge entre la matrice et les fibres (§II-4)-e). Ainsi, il est possible de déterminer l'ouverture maximale de la fissure pouvant être cicatrisée en fonction de la température pour plusieurs pressions partielles en oxygène dans un délai inférieur au temps critique (Figure III-41).

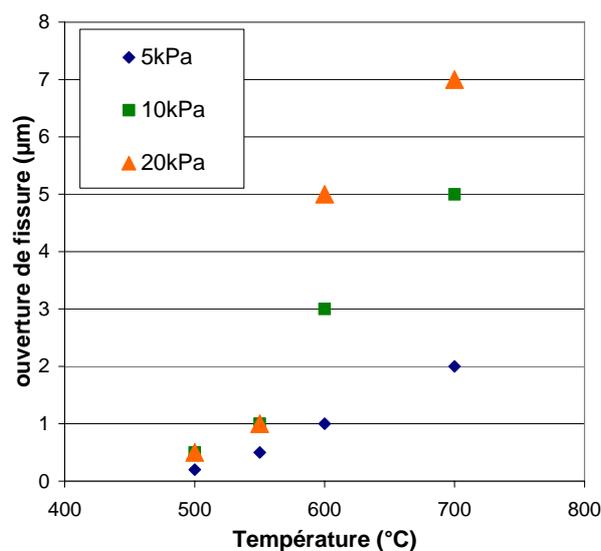


Figure III-41 : Ouverture maximale de fissure pouvant être cicatrisée avant la consommation de 20 μm d'interphase de carbone en fonction de la température à pression atmosphérique ($P(\text{O}_2)=20$ kPa, $v(\text{gaz})=0,2$ ou 2 cm/s)

Plus la température est élevée, plus des fissures larges pourront être totalement cicatrisées avant que 20 μ m de carbone ne soit consommé au niveau de l'interphase. D'autre part, plus la pression partielle en oxygène est élevée, plus le flux de formation en B₂O₃ augmente et plus des fissures larges pourront être rapidement cicatrisées.

III-6) Conditions expérimentales de cicatrisation de fissures planes dans des composites réels

Afin de valider les conditions de cicatrisation prévues par le modèle, des essais d'oxydation ont été menés sur des fissures modèles planes dans des composites réels sous une pression partielle en oxygène fixée à 20 kPa, pour une vitesse de gaz en zone froide de 0,2 cm/s et pour des températures de 550 et 700°C.

III-6)-a. Effet de la température

La cicatrisation des fissures planes modèles dans des composites réels est validée dans un premier temps par l'analyse de la variation de masse globale mesurée. Puis, des observations morphologiques de la fissure permettront de mesurer l'épaisseur des couches de B₄C le long de la fissure et vérifier l'étalement de l'oxyde dans la fissure. L'oxyde formé sera analysé par XPS notamment afin de mettre en évidence la participation des couches riches en SiC au processus de cicatrisation en fonction de la température.

► Variations de masse

Les variations de masse mesurées lors des essais d'oxydation des fissures planes dans des composites réels à 550 et 700°C sous 20 kPa d'oxygène pour des ouvertures de fissure proches (13 \pm 5) μ m sont illustrées sur la Figure III-42.

Quelle que soit la température, la perte de masse enregistrée au début de l'essai est liée à la consommation rapide de l'interphase de pyrocarbone autour des fibres SiC.

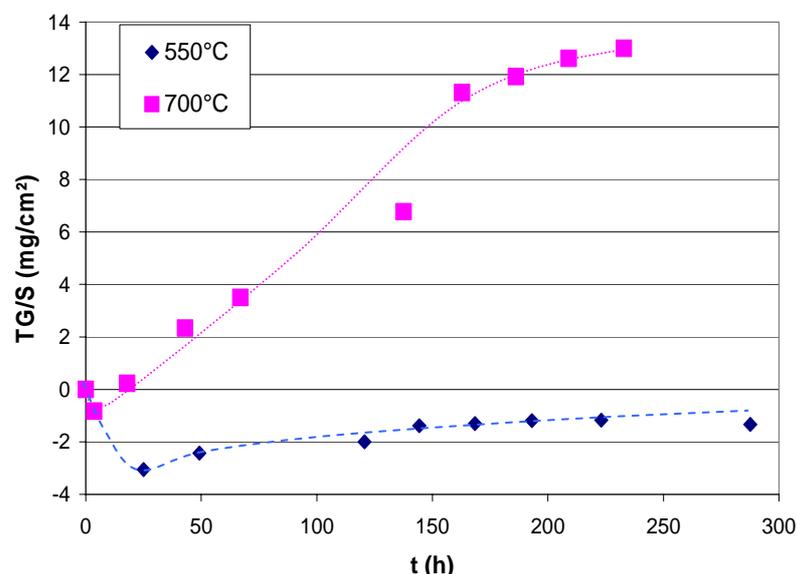


Figure III-42 : Effet de la température sur la variation de masse globale mesurée sous atmosphère sèche ($P(O_2) = 20$ kPa, $v(\text{gaz}) = 0,2$ cm/s, largeur de fissure $\approx (13 \pm 5)$ μ m)

A 550°C, la cicatrisation d'une fissure plane modèle d'environ 13 μ m d'ouverture est possible. La reprise en masse observée après environ 30 h d'oxydation n'implique pas forcément la cicatrisation complète de la fissure. En effet, compte tenu de la faible réactivité des constituants de la matrice, seuls les espaces entre phases ou les chemins directs vers l'interphase seraient bouchés en 30 h. La cicatrisation de la fissure matricielle ne s'opère que

plus tard compte tenu de son ouverture importante. Dans ces conditions, le temps estimé de cicatrisation de fissures matricielles ayant une ouverture de $(13 \pm 5) \mu\text{m}$ est respectivement de $(105 \pm 70) \text{ h}$ à 550°C .

Par contre à 700°C , au bout de 4 h, le processus de cicatrisation est activé puisque seul un gain de masse est observé. La cicatrisation d'une fissure plane modèle d'environ $13 \mu\text{m}$ d'ouverture doit avoir lieu en environ $(2 \pm 1,3) \text{ h}$.

Ces temps de cicatrisation estimés sont en accord avec les données expérimentales à 550 et 700°C .

► Observations morphologiques

Les fissures planes modèles oxydées à 550 et 700°C sous air sec ($v(\text{gaz})=0,2 \text{ cm/s}$) ont été observées afin de mettre en évidence la localisation de l'oxyde dans la fissure (Figures III-43, III-44 et III-45).

Après 300 h d'oxydation sous air sec à 550°C , la fissure est très largement ouverte au niveau du seal-coat dans laquelle seule de la résine d'enrobage est mise en évidence par des observations morphologiques, l'oxyde s'étant décollé lors de la découpe (Figure III-43a).

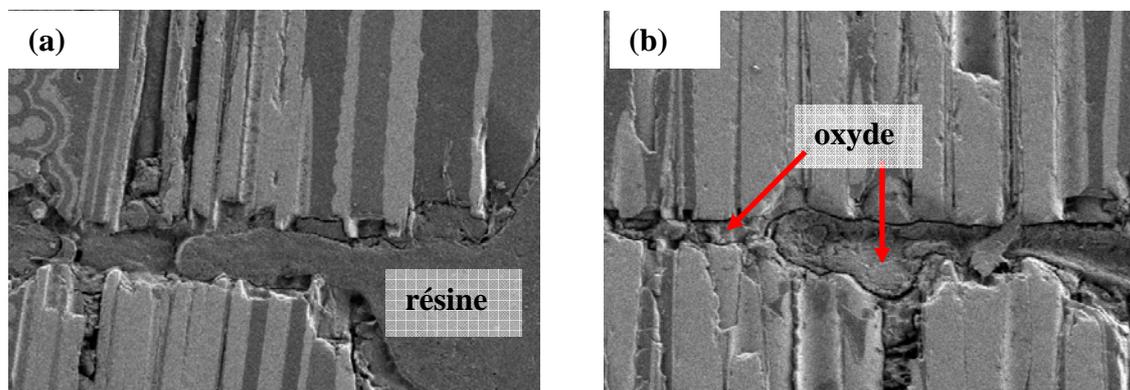


Figure III-43 : Micrographies en électrons secondaires du seal-coat (a) et d'un fil transverse à cœur du composite (b) de la fissure plane oxydée à 550°C sous 20 kPa d'oxygène après environ 300 h ($v(\text{gaz})=0,2 \text{ cm/s}$)

Seuls quelques points de pontage sont observés à cœur du composite au niveau des couches de B_4C dans les fils transverses (Figure III-43b et Figure III-44). Par ailleurs, les effets de synergie lors de l'oxydation simultanée des constituants de la MAC, étudiés précédemment, sont également mis en évidence au sein de la fissure plane dans un composite réel oxydé à 550°C (Figure III-44).

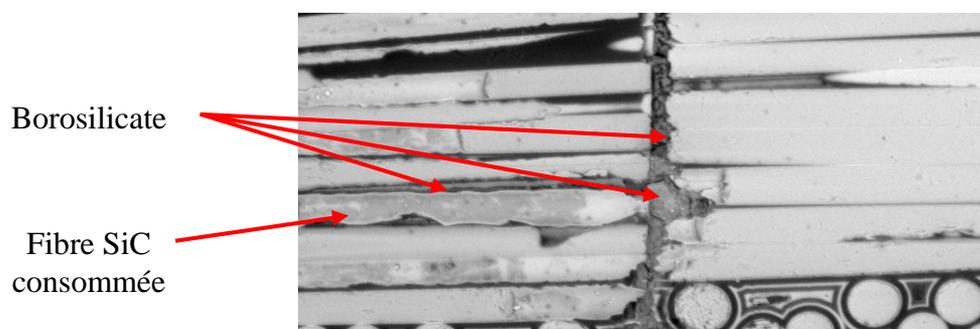


Figure III-44 : Micrographie en électrons rétrodiffusés de la fissure plane oxydée à 550°C sous 20 kPa d'oxygène après environ 300 h

Ainsi, par oxydation de la couche de B_4C présente entre les fils longitudinaux, du B_2O_3 est entré en contact avec les fibres SiC entraînant leur rapide dégradation.

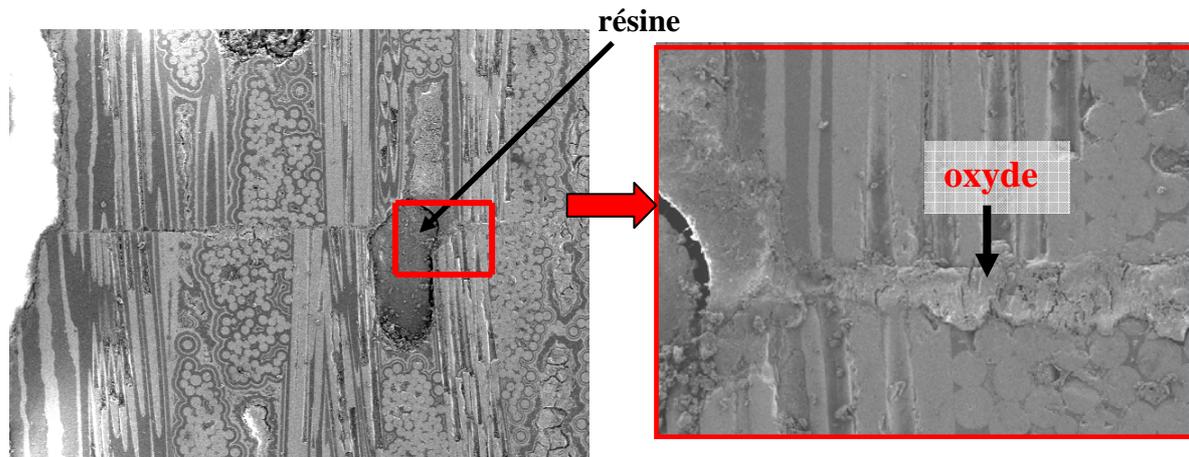


Figure III-45 : Micrographie en électrons secondaires (MEB) de la fissure plane oxydée à 700°C sous 20 kPa d'oxygène

Par contre, à 700°C, seules les couches de B_4C présentes dans le seal-coat ont été consommées permettant un rapide bouchage de la fissure matricielle sur toute sa longueur (par écoulement de l'oxyde) (Figure III-45).

De plus, à partir des observations MEB, il est possible de mesurer les épaisseurs de B_4C consommées le long de la fissure de part et d'autre (face 1 et face 2 se différenciant par la présence d'arrachage ou décollement de couche dans le seal-coat) (Figure III-46).

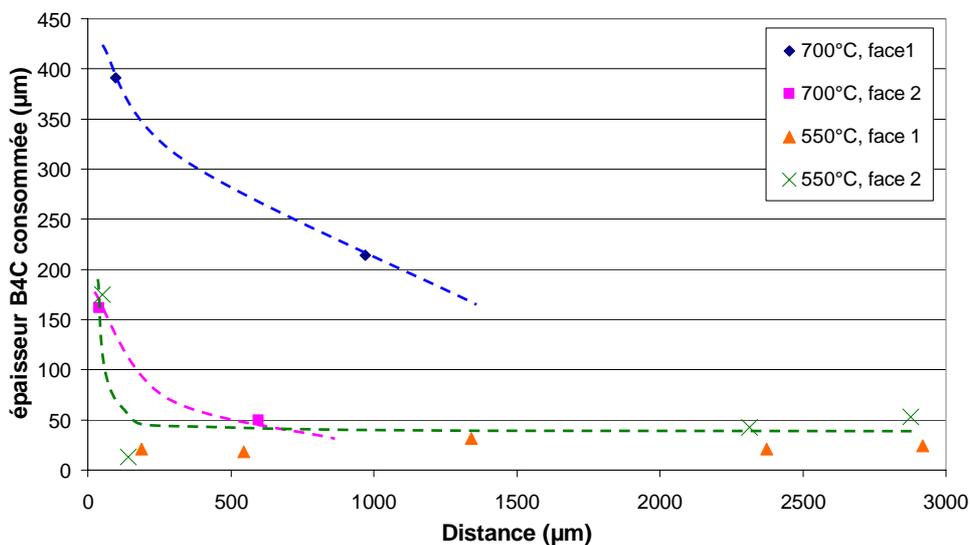


Figure III-46 : Profil de consommation des couches de B_4C le long de la fissure oxydée environ 300 h à 550 et 700°C sous 20 kPa d'oxygène

A 700°C, la cicatrisation de la fissure se fait par oxydation des couches de B_4C du seal-coat et de la première strate fibreuse. Par contre à 550°C, les couches de B_4C sont consommées régulièrement le long de la fissure avec des bouchages locaux de la fissure à cœur du composite.

Ainsi, pour une ouverture de fissure et une pression partielle en oxygène données, la cicatrisation d'une fissure plane dans un composite réel pourra être totale à 700°C ou locale à 550°C.

► Caractérisation de la couche d'oxyde

La couche d'oxyde formée le long de la fissure a été analysée par XPS en différents endroits le long de la surface d'une fissure non préenrobée, obtenue en séparant les deux faces d'une fissure (procédure décrite au § II-2)-c). Etant donné que la face analysée a été polluée par du carbone lors des différentes phases de préparation, des décapages ont été effectués pour chaque point de mesure. Pour la fissure oxydée à 550°C sous air sec, la détermination de la composition de l'oxyde présent dans la fissure est possible après un décapage d'environ 10 nm (Figure III-47).

La composition de l'oxyde varie entre le cœur et le bord de la face de la fissure analysée par XPS. La face analysée n'étant pas couverte de façon homogène par l'oxyde, du SiC appartenant au matériau est pris en compte (présence de liaisons Si-C par déconvolution du pic du silicium obtenu par XPS). Le rapport réel $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ dans l'oxyde est donc inférieur à celui estimé à 0,6 en bordure de la face et à 1,7 au cœur de la fissure à partir des profils de concentration. De ce fait, il est difficile de statuer sur la participation des couches riches en SiC au processus de cicatrisation.

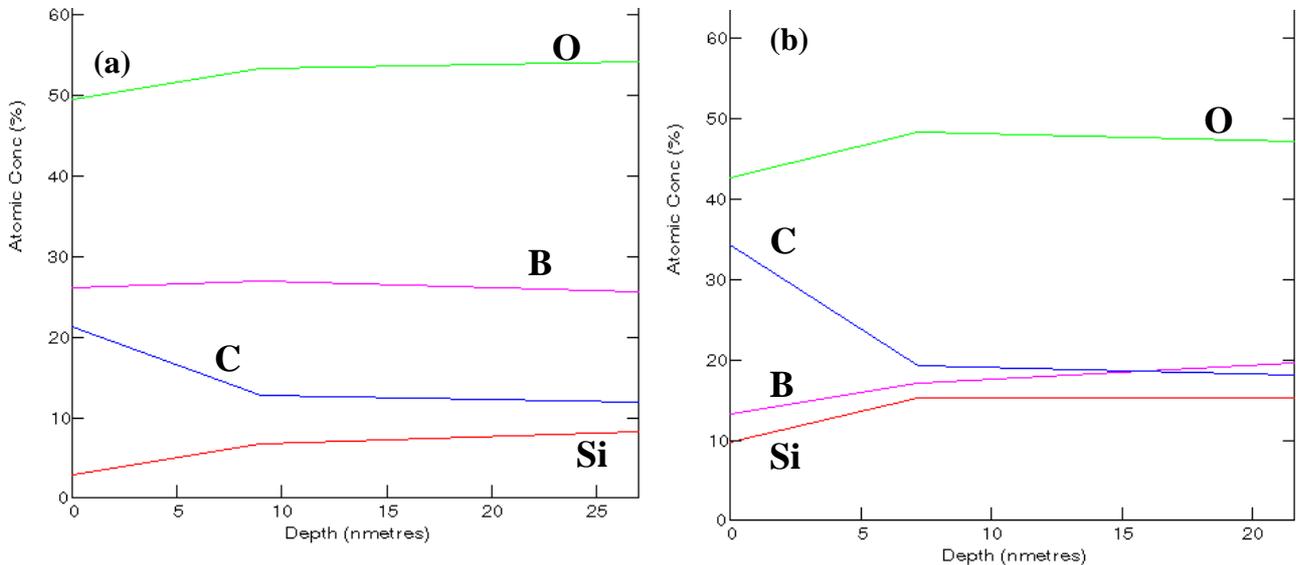


Figure III-47 : Analyses XPS avec un décapage ionique en bordure (a) et au cœur (b) de la fissure plane oxydée à 550°C sous 20 kPa d'oxygène ($v(\text{gaz})=0,2 \text{ cm/s}$)

De même, des décapages des zones analysées pour éliminer le carbone de pollution ont été nécessaires au niveau de chaque point d'analyse le long de la fissure oxydée à 700°C sous air sec afin de déterminer de manière plus précise le rapport $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ (intensité des signaux modifiée par l'écran que constitue la couche de carbone) (Figure III-48).

Quelle que soit la position analysée le long de la fissure, le silicium et le bore sont présents uniquement sous forme oxyde. Le rapport $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ passe de 2,7 en bordure à environ 0,9 à cœur. L'oxyde formé remplit totalement la fissure. Ces rapports traduisent également une participation importante des couches riches en SiC au processus de cicatrisation. Le plus fort taux de silice en surface peut provenir (i) de l'oxydation accélérée des couches riches en SiC en présence de B_2O_3 et sous plus forte concentration en oxygène et (ii) dans une moindre mesure d'une volatilisation de B_2O_3 activée uniquement thermiquement. Toutefois, ces rapports étant supérieurs à ceux donnés par le liquidus, le silicium peut être présent sous forme carbure sous la surface et perturber la mesure.

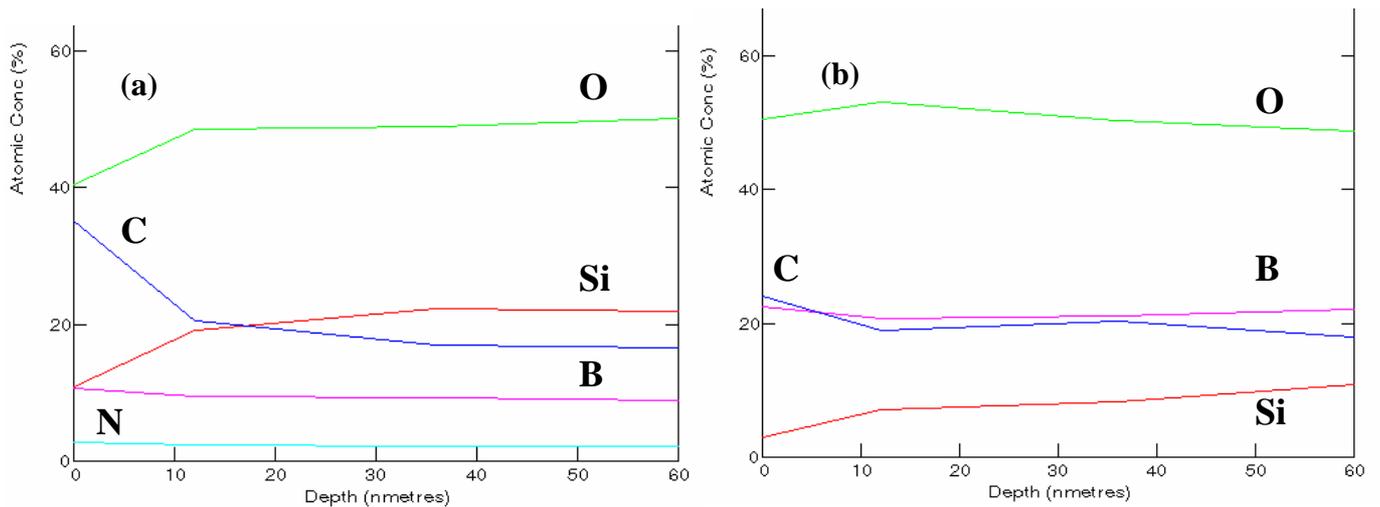


Figure III-48 : Profil en profondeur (décapage ionique) XPS de concentration en bordure (a) et au cœur (b) de la fissure oxydée à 700°C sous air sec ($P(O_2)=20$ kPa, $v(\text{gaz})=0,2$ cm/s)

Quelle que soit la température, l'oxyde présent au niveau du cœur de la fissure est un borosilicate riche en silice. L'implication des couches riches en SiC dans le processus de cicatrisation est sans doute accélérée par les effets de synergie dans les mécanismes d'oxydation avec l'oxyde de bore généré dès les premiers instants de l'oxydation.

III-6)-b. Comparaison des conditions de cicatrisation expérimentales et prédites

Afin de valider le modèle de prévision de cicatrisation de fissures matricielles par oxydation des couches de B_4C le long de la fissure, les prévisions des temps de cicatrisation vont être comparées avec les résultats expérimentaux.

► A 550°C

A partir des simulations, seules des fissures ayant une ouverture inférieure ou égale à $1\mu\text{m}$ pourraient être cicatrisées par rapport au temps critique de consommation de $20\mu\text{m}$ d'interphase de pyrocarbone. Dans le cas d'une fissure plane modèle de $13\mu\text{m}$ d'ouverture au sein d'un composite réel, la cicatrisation n'interviendrait qu'après une centaine d'heure d'oxydation. Ce temps de cicatrisation est très largement supérieur au temps critique imposé par la consommation de $20\mu\text{m}$ d'interphase de pyrocarbone. Ainsi, une perte de masse est enregistrée jusqu'à un temps d'environ 30 h en accord avec un temps de cicatrisation élevé.

► A 700°C

A partir des simulations, quelle que soit son ouverture, une fissure matricielle pourrait être cicatrisée en un temps inférieur au temps critique de consommation de l'interphase de pyrocarbone.

La fissure plane dans le composite réel présente une ouverture de l'ordre de $13\mu\text{m}$. En accord avec les prévisions (temps de cicatrisation de l'entrée de la fissure en 2 h), cette fissure est totalement cicatrisée par écoulement de l'oxyde dans la fissure, formé en grande quantité au niveau de la première strate du composite. Toutefois, la perte de masse mesurée initialement est liée à la grande quantité de carbone susceptible de s'oxyder sur toute la surface de la fissure.

III-7) Bilan sur l'auto-cicatrisation des composites réels

Dans l'étude expérimentale de la cicatrisation de fissures matricielles, celles-ci sont considérées planes, traversant l'ensemble du composite et possédant une ouverture de l'ordre de la dizaine de microns. Par contre, au sein d'un composite réel, les fissures matricielles sont supposées avoir une ouverture plus faible et être déviées entre les couches de constituants avant leur déviation à l'interface fibre/matrice. Ce phénomène de déviation contribue à diminuer la pression partielle en oxygène en fond de fissure en augmentant la quantité de matériaux susceptibles de consommer l'oxygène le long du trajet de la fissure ainsi que la vitesse d'évacuation (à travers un réseau tortueux) des espèces gazeuses formées par les processus d'oxydation ou de volatilisation.

Dans la mesure où un bon accord a été obtenu entre les temps de cicatrisation prédits à partir du modèle et ceux déterminés expérimentalement, les conditions de cicatrisation d'une fissure réelle peuvent être prévues sous atmosphère sèche.

Ainsi, des fissures de moins de 1 micron d'ouverture pourront être cicatrisées dès 460°C et ce même pour les basses pressions partielles en oxygène ($P(O_2) \geq 2$ kPa) (telles que celles présentes en fond de fissure).

Synthèse

La volatilisation de l'oxyde de bore est négligeable pour des températures inférieures à 1000°C sous atmosphère sèche. L'addition de silice à l'oxyde de bore entraîne une diminution de la vitesse de volatilisation par formation de liaisons Si-O-B.

Deux domaines d'oxydation d'isomécanismes de B_4C ont été mis en évidence sous atmosphère sèche. Les lois cinétiques d'oxydation ont été établies pour ces deux domaines.

L'oxyde formé par oxydation de Si-B-C présente la composition du liquidus à la température de l'essai. L'oxydation est limitée par la diffusion de l'oxygène à travers une couche plus protectrice SiO_2+SiBC . Un modèle de type paralinéaire permettant de reproduire les courbes ATG a été développé. Les lois cinétiques d'oxydation ont été écrites.

L'oxydation des fibres SiC est accélérée en présence de B_2O_3 par dissolution de la couche de silice protectrice. La variation de masse globale suit un comportement parabolique qui inclut la superposition de plusieurs processus limités par la diffusion : de la silice dans du B_2O_3 et de l'oxygène dans la silice.

La présence d'une couche de B_2O_3 a peu d'impact sur la vitesse d'oxydation de Si-B-C.

Les temps de cicatrisation de fissures matricielles ont été calculés à partir des lois cinétiques d'oxydation des couches de B_4C en fonction des paramètres influents tels que la température, la pression partielle en oxygène et l'ouverture de la fissure. Ces conditions de cicatrisation ont été vérifiées expérimentalement.

BIBLIOGRAPHIE

- [Bertrand 2006] N. Bertrand, G. Bourget, J. Lachaud, F. Rebillat and G.L. Vignoles, Identification of intrinsic carbon fibres oxidation kinetics from experimental data and CFD modeling, CD-Rom "From the Science of Composites to Engineering Applications: the drawing future of composites", Conference proceedings of ECCM 12, edited by J. Lamon and A.T. Marques, 2006
- [Carrere 1996] P. Carrere, Comportement thermomécanique d'un composite de type SiCf/SiCm, Thèse de l'Université Bordeaux I, (1996), n° ordre 1592
- [Cohen 1959] M.H. Cohen, Molecular transport in liquids and glasses, J. of Chemical Physics 31 [5] (1959) 1164-1169
- [Ehrburger 1986] P. Ehrburger, P. Baranne & J. Lahaye, Inhibition of the oxidation of carbon-carbon composite by boron oxide, Carbon **24** [4] (1986) 495-499
- [Fahrenholtz 2005] W.G. Fahrenholtz, The ZrB₂ volatility diagram, J. Am. Ceram. Soc. **88** [12] (2005) 3509-3512
- [Farizy 2002] G. Farizy, Mécanisme de fluage sous air de composites SiC_f-SiBC, à matrice auto-cicatrisante, Thèse de l'Université de Caen, (2002)
- [Garitte 2007a] E. Garitte, F. Rebillat & A. Guette, Oxidation kinetics of B₄C model materials I: Behaviour under dry atmosphere, Soumis au J. eur. Ceram. Soc. (2007)
- [Garitte 2007b] E. Garitte, F. Rebillat & A. Guette, Prediction of the matrix crack cicatrisation from the oxidation kinetics of boron carbide under wet atmosphere, Acte de congrès HTCMC6 (2007) New Delhi (INDE)
- [Grigorev 1973] A.I. Grigorev & D.I. Polishchuk, Determination of the coefficient of oxygen diffusion in boron oxide and its dependence on temperature, Fiz. Aerodisp. Sist. **8** (1973) 87
- [Jabra 1979] R. Jabra, J. Phalippou & J. Zarzycki, Synthèse et caractérisation des verres du système SiO₂-B₂O₃ obtenus par pressage à chaud de gels, Revue de Chimie Minérale, **4** [16] (1979) 245-265
- [Landolt 1997] D. Landolt, Traité des Matériaux 12 : Corrosion et chimie de surface des métaux, Alden Press (1997) Edité par Presses Polytechniques et Universitaires Romandes
- [Lavrenko 1976] V.A. Lavrenko, A.P. Pomytkin, P.S. Kislyj & B.L. Grabchuk, Kinetics of high-temperature oxidation of boron carbide in oxygen, Oxidation of Metals **10** [2] (1976) 85-95

- [Martin 2003] X. Martin, Oxydation/corrosion de matériaux composites ($\text{SiC}_f/\text{SiBC}_m$) à matrice autocicatrisante, Thèse de l'Université Bordeaux I, (2003), n° ordre 2749
- [Napolitano 1965] A. Napolitano, P.B. Macedo & E.G. Hawkins, Viscosity and density of boron trioxide, *J. Am. Ceram. Soc.* **48** [12] (1965) 613-616
- [Nickel 1994] K.G. Nickel, Corrosion of advanced ceramics: Measurements and modelling, Kluwer Academic Publishers, Boston (1994) 59-71
- [Ogbuji 1998] L.U.J.T. Ogbuji, Subparabolic oxidation behavior of silicon carbide at 1300°C, *J. Electrochem. Soc.* **145** [8] (1998) 2876-2882
- [Piquero 1995] T. Piquero, H. Vincent, C. Vincent & J. Bouix, Influence of carbide coatings on the oxidation behavior of carbon fibers, *Carbon* **33** [4] (1995) 455-467
- [Quemard 2007] L. Quemard, F. Rebillat, A. Guette, H. Tawil & C. Louchet-Pouillier^b, Degradation Mechanisms of a SiC Fiber Reinforced Self-Sealing Matrix Composite in Simulated Combustor Environments, *J. Eur. Ceram. Soc.* **27** [1] (2007) 377-388
- [Rockett 1965] T.J. Rockett, Phase relations in the system boron oxide-silica, *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, [7] (1999) 1817-1825.
- [Sarrazin 2000] P. Sarrazin, A. Galerie & J. Fouletier, Les mécanismes de la corrosion sèche, Edité par EDP SCIENCES, Chapitre 5
- [Schreiber 1986] H.D. Schreiber, Redox kinetics and oxygen diffusion in borosilicate melt, *Phys. Chem. Glasses* **27** [4] (1986)
- [Sucov 1963] E.W. Sucov, Diffusion of oxygen in vitreous silica, *J. Am. Ceram. Soc.* **46** [1] (1963) 14-20
- [Viricelle 1997] J.P. Viricelle, Study of the oxidation behaviour, Brite-Euram Contract BE-5462, Université de Limoges
- [Wery 2006] S. Wery & F. Teyssandier, Etude thermodynamique des systèmes B-H-O et B-Si-H-O: modélisation de la vaporisation de B_2O_3 (c), Acte de Congrès Matériaux 2006 13-17 Novembre 2006 à Dijon, non publié

Chapitre IV : Conditions de cicatrisation sous atmosphère humide

Sous atmosphère humide, l'oxydation des différents constituants de la matrice devient complexe. En effet, l'oxyde de bore formé par oxydation est susceptible de se volatiliser par réaction avec la vapeur d'eau dès les basses températures, conduisant à une cicatrisation retardée des fissures matricielles. Les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de l'oxydation des constituants de la MAC sont mieux appréhendés en accord avec les caractérisations physico-chimiques. De plus, à partir du modèle de cicatrisation développé dans le chapitre deux, les conditions de cicatrisation de fissures matricielles d'ouverture inférieure à 10 μm sont déterminées. Des essais sur composite réel ont été menés en vue de valider les résultats.

IV-1) Volatilisation de l'oxyde formé en présence de vapeur d'eau	117
IV-1)-a. Volatilisation du B_2O_3	117
IV-1)-b. Effet de l'ajout de silice sur la volatilisation du B_2O_3	120
IV-2) Lois cinétiques d'oxydation de B_4C en présence de vapeur d'eau	123
IV-2)-a. Délimitation des domaines d'isomécanismes d'oxydation	123
IV-2)-b. Détermination des lois cinétiques	126
IV-2)-c. Découplage des mécanismes réactionnels	127
IV-3) Approche de l'oxydation de Si-B-C en présence de vapeur d'eau	130
IV-3)-a. Variations de masse enregistrée en fonction de la température	130
IV-3)-b. Caractérisation de l'oxyde formé	131
IV-3)-c. Proposition d'un scénario d'oxydation	133
IV-4) Prévion des conditions de cicatrisation de fissures modèles à partir des données obtenues sur dépôts plans de B_4C	133
IV-4)-a. Effet de la température à vitesse de gaz et ouverture de fissure constantes	134
IV-4)-b. Effet de la vitesse des gaz à température et ouverture de fissure constantes	135
IV-4)-c. Conditions de cicatrisation de fissures planes	136
IV-5) Conditions expérimentales de cicatrisation de fissures planes dans un composite réel en présence de vapeur d'eau	137
IV-5)-a. Effet de la température	137
IV-5)-b. Effet de la vitesse des gaz	140
IV-5)-c. Effet du cyclage thermique	145
IV-5)-d. Comparaison des conditions de cicatrisation expérimentales et prédites	151
IV-6) Bilan sur l'auto-cicatrisation des composites réels	152

Le comportement sous atmosphère humide des différents constituants de la matrice autocicatrisante est étudié dans ce chapitre en présence de vapeur d'eau. La quantité d'oxyde formé par oxydation des différentes couches de la matrice ainsi que sa stabilité chimique sont des paramètres clés dans la prévision de la cicatrisation de fissures matricielles. Des essais de durée de vie sont menés sur des fissures modèles au sein de composites réels afin de valider les conditions de cicatrisation déterminées par le modèle de prévision de cicatrisation à partir de l'oxydation des couches de B_4C .

IV-1) Volatilisation de l'oxyde formé en présence de vapeur d'eau

Sous atmosphère sèche, la volatilisation du B_2O_3 n'est plus négligeable pour des températures supérieures à $900^\circ C$ (§ III-1)-a). Par contre, en présence d'humidité, l'oxyde de bore va former des espèces $H_xB_yO_z$ (g) très volatiles [Piquero 1993, Martin 2003, Jacobson 2005]. Afin de prévoir la cicatrisation de fissures matricielles, il est nécessaire de déterminer les vitesses de volatilisation de l'oxyde formé en fonction de la pression partielle en eau et de sa composition. De plus, l'effet de la vitesse des gaz sur la vitesse de volatilisation du B_2O_3 est également abordé.

IV-1)-a. Volatilisation du B_2O_3

Contrairement à ce qui a été mis en évidence sous air sec, la volatilisation du B_2O_3 en présence de vapeur d'eau est importante et ce dès les basses températures ($\approx 500^\circ C$) (Figure IV-1).

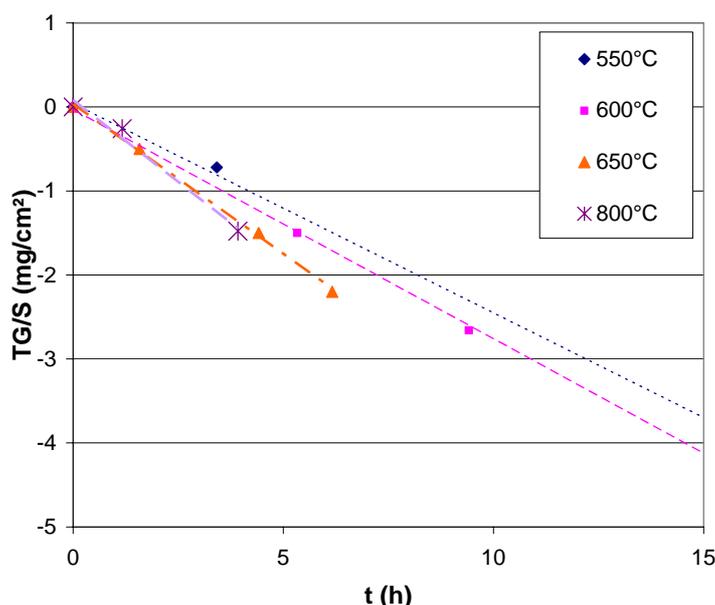


Figure IV-1 : Variations de masse relatives à la volatilisation du B_2O_3 pur mesurées en four tubulaire sous air humide ($P(H_2O) = 1,5$ kPa, $P(O_2) = 20$ kPa, $v(gaz) = 0,2$ cm/s)

Afin d'écrire la loi cinétique de volatilisation du B_2O_3 en présence de vapeur d'eau, des essais sont menés pour des températures comprises entre 550 et $900^\circ C$ et pour des pressions partielles en eau comprises entre $1,5$ et 3 kPa pour une vitesse des gaz en zone froide de $0,2$ cm/s. Les évolutions de ces vitesses en fonction de la température sont comparées avec celle de X. Martin obtenues pour des pressions partielles en eau comprises entre 5 et 10 kPa [Martin 2003]. En reportant le logarithme de la constante linéaire de volatilisation du B_2O_3 en fonction de l'inverse de la température pour les différentes pressions partielles en eau considérées, un changement de pente est observé entre 650 et $700^\circ C$ (Figure IV-2). Ce dernier

est à mettre en relation avec un changement de l'espèce hydroxyde formée par les réactions entre B_2O_3 et la vapeur d'eau en fonction de la température (H_3BO_3 et $H_3B_3O_6$ à basse température et HBO_2 à haute température) (§ I-3)-b). La température de ce changement de mécanisme est également abaissée pour les plus faibles pressions partielles en eau (plus de $100^\circ C$ de décalage en diminuant la pression partielle en eau de 10 à 1,5 kPa) [Wery 2007]. De plus, pour des pressions partielles en eau inférieures à 10 kPa, l'espèce H_3BO_3 est quasi inexistante (pression partielle proche de celle de HBO_2) vis-à-vis de $H_3B_3O_6$ sur tout le domaine de température notamment dans celui précédemment noté basse température.

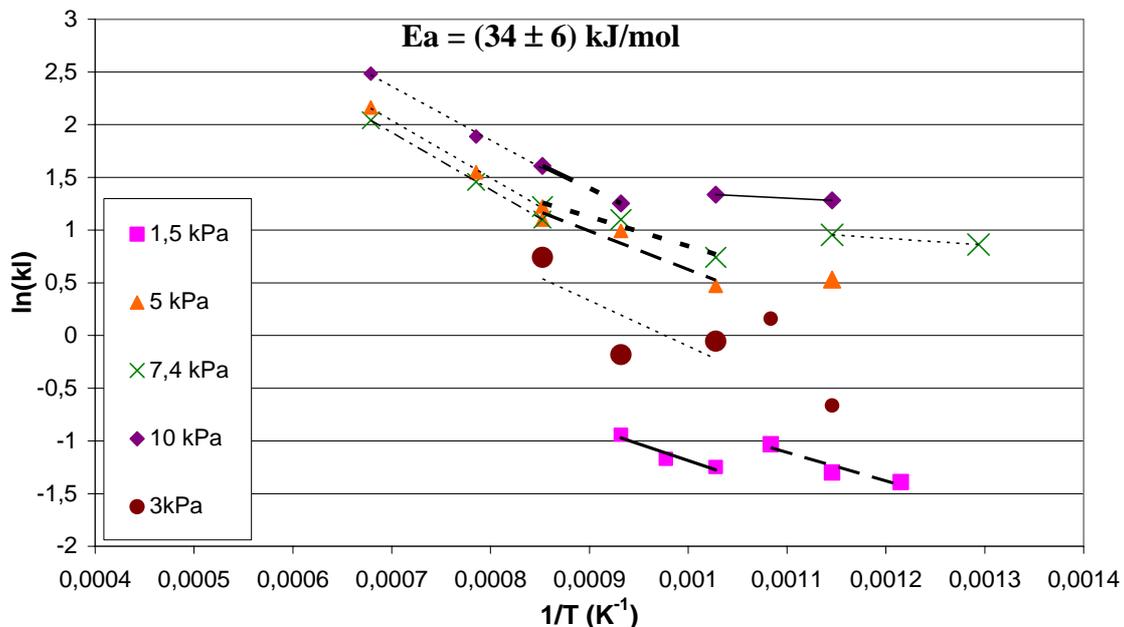


Figure IV-2 : Détermination de l'énergie d'activation liée à la volatilisation de B_2O_3 sous air humide ($P(O_2) = 20 \text{ kPa}$, $v(\text{gaz}) = 0,2 \text{ cm/s}$)

Une énergie d'activation a été estimée à $(34 \pm 6) \text{ kJ/mol}$ pour des températures comprises entre 700 et $900^\circ C$ et pour des pressions partielles en eau comprises entre 1,5 et 10 kPa. Pour des températures supérieures à $900^\circ C$, l'énergie d'activation n'est pas modifiée (contrairement à l'ordre partiel déterminé ci-dessous).

Pour le domaine des basses températures (inférieures à $700^\circ C$), l'énergie d'activation serait plus faible que celle déterminée aux plus hautes températures (de l'ordre de 22 kJ/mol pour une pression partielle en eau de 1,5 kPa).

Un ordre partiel associé à la pression partielle en eau a été déterminé en reportant le logarithme de la constante linéaire de volatilisation en fonction du logarithme de la pression partielle en eau (Figure IV-3).

Il varie fortement avec la température. En effet, pour des températures inférieures à $700^\circ C$, l'ordre partiel est de l'ordre de 1,4. D'après les données thermodynamiques à l'équilibre pour la volatilisation du B_2O_3 en présence d'eau, $H_3B_3O_6$ est l'espèce formée majoritairement, et l'ordre réactionnel devrait être de 1,5.

Pour des températures comprises entre 700 et $900^\circ C$, l'équilibre thermodynamique prévoit la coexistence des 3 espèces hydroxydes ($H_3B_3O_6$ restant l'espèce majoritaire). L'ordre réactionnel devrait être compris entre 1,5 et 0,5 (valeur de 0,5 attendue pour H_3BO_3 et HBO_2). Pour des températures supérieures ou égales à $900^\circ C$ (en fonction de la pression partielle en eau), l'équilibre thermodynamique prévoit que HBO_2 devient l'espèce majoritaire. L'ordre réactionnel attendu devrait être proche de 0,5.

Les ordres réactionnels liés à la pression partielle en eau déterminés expérimentalement sont en accord avec ceux prévus à partir des équilibres thermodynamiques sur les différents domaines de température.

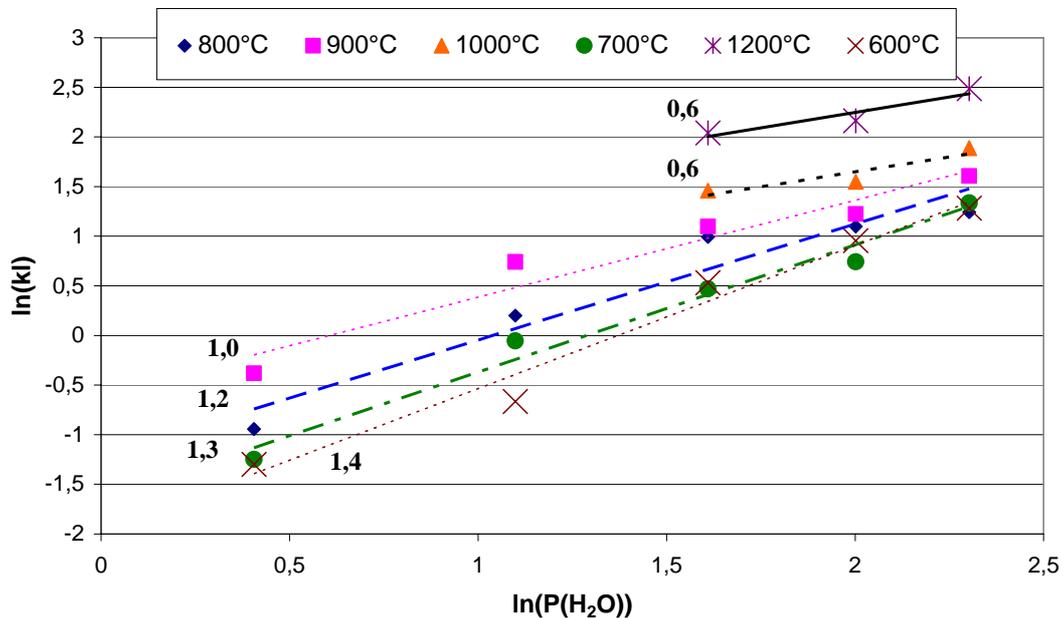


Figure IV-3 : Détermination de l'ordre réactionnel associé à l'eau pour la volatilisation de B₂O₃ sous air humide en fonction de la température (P(O₂) = 20 kPa, v(gaz) = 0,2 cm/s)

Une loi cinétique de volatilisation peut donc être écrite en variation de masse de B₂O₃ pour des températures respectivement de :

- pour des températures comprises entre 700 et 900°C

$$k_1(\text{mg/cm}^2\cdot\text{h}) = 0.0035 \times \exp\left(-\frac{35000}{R \times T}\right) \times P(\text{H}_2\text{O})^{1,2} \quad (\text{Rel. IV-1})$$

- pour des températures supérieures ou égales à 900°C

$$k_1(\text{mg/cm}^2\cdot\text{h}) = 0.67 \times \exp\left(-\frac{35000}{R \times T}\right) \times P(\text{H}_2\text{O})^{0,6} \quad (\text{Rel. IV-2})$$

La vitesse de volatilisation du B₂O₃ est également fonction de la vitesse des gaz (mesurée en zone froide) (Figure IV-4).

Quelle que soit la température, une dépendance de la volatilisation de l'oxyde de bore avec la vitesse des gaz peut être mise en évidence par une loi du type $k_1 = f(v^n)$. Le rapport des constantes linéaires de volatilisation du B₂O₃ sous air humide est proportionnel à la racine carrée du rapport des vitesses des gaz ($n = 0,5$). Le paramètre limitant la volatilisation du B₂O₃ sous air humide serait donc la diffusion des espèces hydroxydes et/ou de H₂O(g) à travers la couche limite (au dessus du verre dans le fond du creuset).

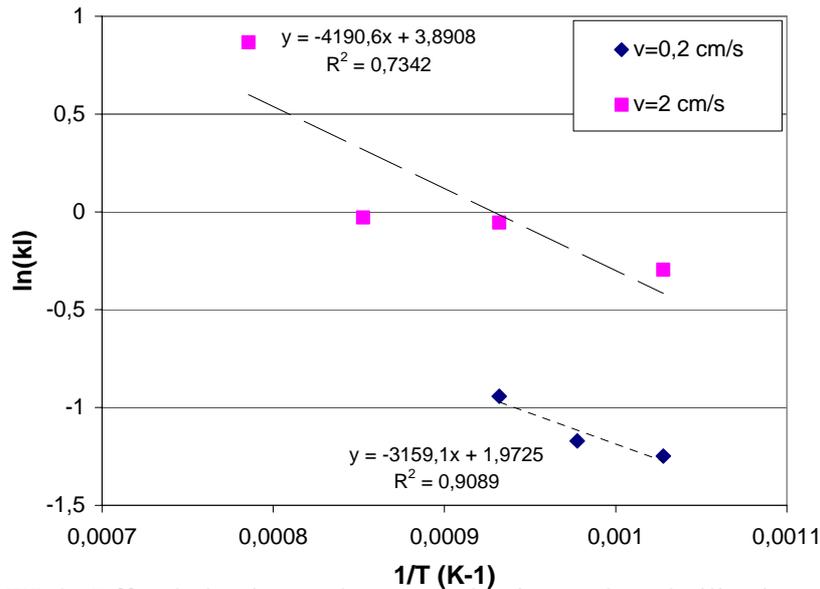


Figure IV-4 : Effet de la vitesse de gaz sur la vitesse de volatilisation du B_2O_3 sous air humide ($P(H_2O)=1,5$ kPa, $P(O_2)=20$ kPa) pour plusieurs températures

Une énergie d'activation a été déterminée à (36 ± 2) kJ/mol pour des températures comprises entre 700 et 900°C pour la volatilisation de B_2O_3 sous des pressions partielles en eau de 1,5 et 3 kPa et une vitesse des gaz de 2 cm/s en zone froide. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle obtenue pour une vitesse des gaz dix fois plus faible. Les mécanismes réactionnels liés à la volatilisation du B_2O_3 ne sont pas modifiés par la vitesse des gaz. Une loi cinétique de volatilisation de B_2O_3 sous air humide peut également être établie en variation de masse d'oxyde ($mg/cm^2.h$) pour une vitesse des gaz en zone froide de 2 cm/s pour des températures supérieures à 700°C (Rel. IV-3).

$$k_1 (mg/cm^2.h) = 46.2 \times \exp\left(-\frac{36000}{R \times T}\right) \quad (\text{Rel. IV-3})$$

La vitesse des gaz va être un paramètre accélérateur de la volatilisation de l'oxyde formé pouvant ainsi retarder la cicatrisation des fissures matricielles.

IV-1)-b. Effet de l'ajout de silice sur la volatilisation du B_2O_3

L'ajout d'un oxyde tel que la silice à l'oxyde de bore permet de limiter sa volatilisation par formation de liaisons Si-O-B [Wang 1998, Martens 2000], mais le mélange borosilicaté présente une plus grande efficacité à jouer son rôle d'agent cicatrisant ou protecteur. La volatilisation du B_2O_3 au sein de plusieurs mélanges borosilicatés a été étudiée sous 20 kPa d'oxygène et pour des pressions partielles en eau de 1,5 et 3 kPa à 650 et 800°C (Figure IV-5).

A 650°C sous 1,5kPa d'eau, l'introduction de silice entraîne une diminution de la volatilisation de l'oxyde, d'autant plus marquée que le taux massique de silice dans le borosilicate est important. D'autre part, la forme des courbes de volatilisation des borosilicates sous air humide est similaire à celle sous air sec. Ainsi, pour un borosilicate contenant seulement 20% massique de silice, la réduction de la volatilisation n'intervient qu'au bout d'environ 3h (changement de pente de la droite). En effet, dans les premiers instants de l'essai, le B_2O_3 non lié en surface va se volatiliser avec une vitesse comparable à celle mesurée sur de l'oxyde de bore pur. Puis, la vitesse de volatilisation diminue au cours du temps au fur et à mesure que l'oxyde s'enrichit localement en silice (Figure IV-5).

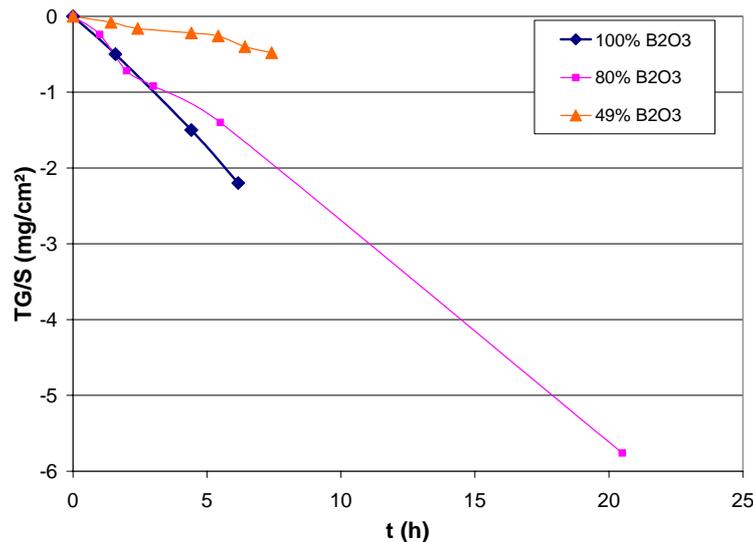


Figure IV-5 : Effet de la proportion de B_2O_3 sur la volatilisation de mélanges borosilicatés sous 20 kPa d'oxygène et 1,5 kPa d'eau à $650^\circ C$ ($v(\text{gaz}) = 0,2 \text{ cm/s}$)

La constante de volatilisation peut alors être déterminée et associée à une composition du borosilicate recalculée en considérant que la perte de masse est liée uniquement au B_2O_3 . Les constantes de volatilisation estimées en fonction du temps à 650 et $800^\circ C$ pour différents mélanges borosilicatés sont reportées en fonction de la teneur massique en silice sur la Figure IV-6.

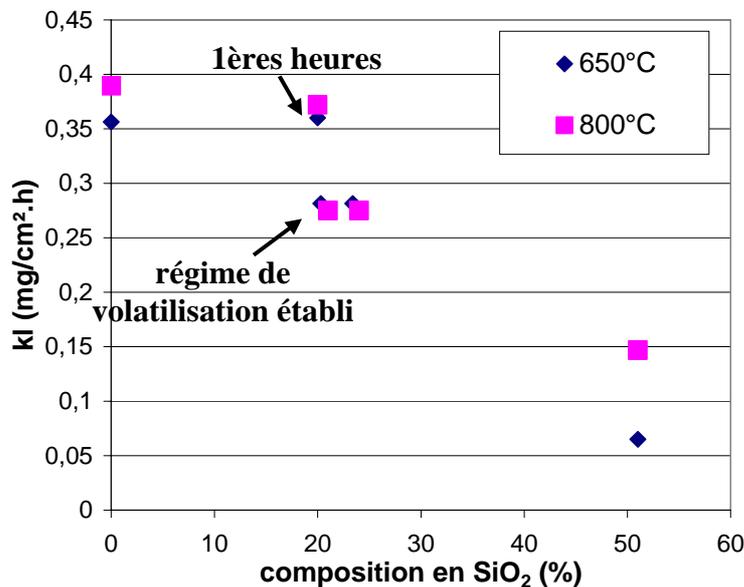


Figure IV-6 : Evolution de la constante de volatilisation en fonction de la proportion de silice contenue dans le borosilicate sous 1,5 kPa d'eau ($v(\text{gaz})=0,2 \text{ cm/s}$)

De même que sous atmosphère sèche, la volatilisation du B_2O_3 au sein de borosilicates est limitée par la formation de liaisons Si-O-B mises en évidence par Infra-Rouge (§ III-1)-b). Le même phénomène est observé quelle que soit la température, la pression partielle en eau et la vitesse des gaz en zone froide. Dans les Tableau IV-1a et IV-1b sont regroupées les constantes cinétiques de volatilisation estimées initialement ($kl(i)$) et pour des temps longs ($kl(\ll \text{diff} \gg)$) pour plusieurs températures et pressions d'eau pour une vitesse des gaz en zone froide de $0,2 \text{ cm/s}$.

P(H ₂ O) kPa	1,5						3		
Taux B ₂ O ₃ (%mass)	100	80	66	57	49	28,5	100	80	28,5
Taux B ₂ O ₃ (%mol)	100	77	63	53	45	26	100	77	26
kl(i) (mg/cm ² .h)	0,36	0,36	0,43	0,20	0,06	0,04	1,10	1,01	0,26
kl(diff) (mg/cm ² .h)	0,36	0,28	0,28	0,20	0,06	0,04	1,10	0,78	0,26

Tableau IV-1a : Constantes linéaires de volatilisation du B₂O₃ au sein de borosilicates en fonction de la pression d'eau à 650°C (v(gaz)=0,2 cm/s)

P(H ₂ O) kPa	1,5				3		
Taux B ₂ O ₃ (%mass)	100	80	49	28,5	100	49	28,5
Taux B ₂ O ₃ (%mol)	100	77	45	26	100	45	26
kl(i) (mg/cm ² .h)	0,39	0,37	0,15	0,01	1,17	0,03	0,01
kl(diff) (mg/cm ² .h)	0,39	0,27	0,15	0,01	1,17	0,03	0,01

Tableau IV-1b : Constantes linéaires de volatilisation du B₂O₃ au sein de borosilicates en fonction de la pression d'eau à 800°C (v(gaz)=0,2 cm/s)

avec kl(i) la constante cinétique de volatilisation mesurée dans les premiers instants et kl(« diff ») la constante cinétique de volatilisation mesurée au-delà du changement de pente. Quelle que soit la température et la pression partielle en eau, kl(« diff ») diminue avec l'augmentation du taux en silice du mélange borosilicaté.

Des essais de volatilisation ont également été menés sur des mélanges borosilicatés avec différentes teneurs massiques en B₂O₃ sous flux continu d'air humide (P(H₂O)=3 kPa) pour une vitesse des gaz en zone froide de 2 cm/s (Tableau IV-2).

T (°C)	500°C		600°C	
Taux B ₂ O ₃ (%)	100	80	100	80
kl(i) (mg/cm ² .h)	0,69	0,46	0,94	0,53
kl(diff) (mg/cm ² .h)	0,69	0,11	0,94	0,01

Tableau IV-2 : Constantes linéaires de volatilisation du B₂O₃ au sein de borosilicates en fonction de la température sous flux continu d'air humide (P(H₂O)= 3 kPa, v(gaz)= 2 cm/s)

Quelle que soit la vitesse des gaz considérée en zone froide, la vitesse de volatilisation du B₂O₃ au sein de mélanges borosilicatés diminue avec l'introduction de silice. De plus, la vitesse de volatilisation augmente nettement avec la vitesse des gaz : à 600°C, sous 3 kPa d'eau pour une vitesse des gaz de 2 cm/s, la vitesse de volatilisation est très élevée par rapport à celle déterminée pour une vitesse des gaz de 0,2 cm/s (dont l'ordre de grandeur est extrapolable du Tableau IV-1a).

La volatilisation de l'oxyde de bore en présence ou non de silice n'est pas négligeable sous atmosphère humide et ce dès les basses températures de l'ordre de 460°C. De ce fait, les variations de masse enregistrées lors de l'oxydation des dépôts de B₄C et/ou Si-B-C seront représentatives à la fois de la formation et de la volatilisation de l'oxyde. Un découplage des deux contributions sera donc nécessaire afin d'établir les lois cinétiques d'oxydation de B₄C et Si-B-C sous atmosphère humide.

IV-2) Lois cinétiques d'oxydation de B_4C en présence de vapeur d'eau

La volatilisation de l'oxyde de bore n'étant plus négligeable sous atmosphère humide, lors de l'oxydation de dépôts plans de B_4C , deux phénomènes antagonistes se produisent simultanément :

- l'oxydation de B_4C entraînant la formation du B_2O_3 est limitée par la diffusion des espèces oxydantes à travers la couche d'oxyde et suit une loi parabolique (k_p en mg^2/cm^4h)
- la volatilisation du B_2O_3 (thermique et chimique) est limitée par les vitesses de réactions interfaciales avec l'eau et suit une loi linéaire (k_l en mg/cm^2h)

Ces deux phénomènes se produisant simultanément, la variation de masse expérimentale est décrite par un modèle paralinéaire (§ II-4)-c.).

IV-2)-a. Délimitation des domaines d'isomécanismes d'oxydation

Afin de déterminer les réactions globales en fonction de la température et de la pression partielle en eau pour une vitesse de gaz donnée, les variations de masse mesurées lors de l'oxydation de B_4C sous convection libre d'air humide ($P(H_2O)= 1,5$ kPa, $v(gaz)= 0,2$ cm/s) sont reportées sur la Figure IV-7 en fonction de la température.

Pour des températures inférieures ou égales à $650^\circ C$, le matériau ne subit qu'une perte de masse dès les premiers instants de l'essai : le régime d'oxydation des dépôts de B_4C est donc actif. Dans ce cas, la vitesse de volatilisation du B_2O_3 est initialement nettement supérieure à celle de sa formation. Par contre, pour des températures supérieures ou égales à $700^\circ C$ sous flux continu d'air humide contenant 1,5 kPa d'eau, le matériau enregistre un gain de masse dans les premiers instants de l'essai (Figure IV-7). La vitesse initiale de formation de l'oxyde est devenue supérieure à celle de sa volatilisation. Par ailleurs, la présence d'une couche d'oxyde en croissance à la surface du dépôt contribue à diminuer la vitesse d'oxydation en limitant la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde. Par suite, la vitesse de formation de l'oxyde devient égale à celle de sa volatilisation (au début de la partie linéaire dans la redescente). Au-delà, le dépôt n'enregistre alors qu'une perte de masse linéaire représentative de la récession stable du dépôt.

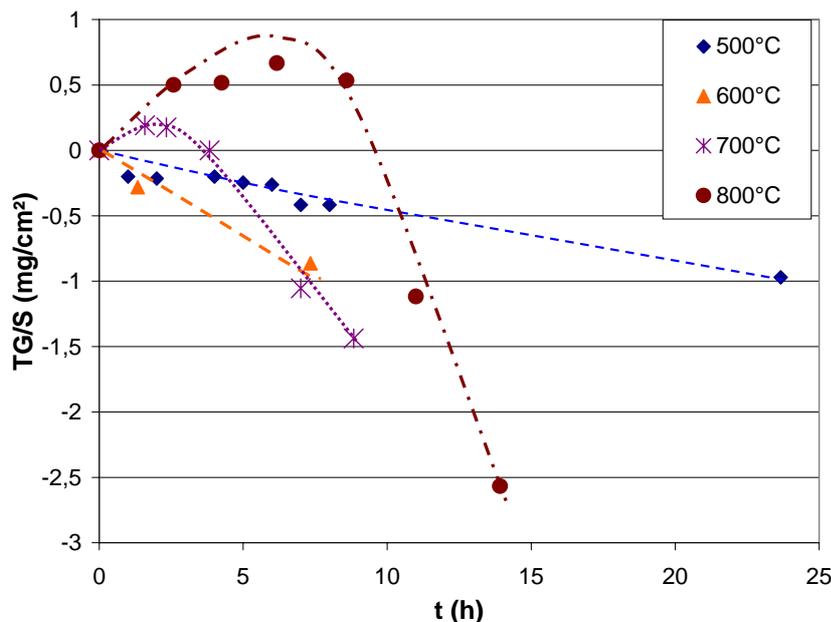


Figure IV-7 : Effet de la température sur la variation de masse globale mesurée lors de l'oxydation de B_4C sous flux continu d'air humide ($P(H_2O) = 1,5$ kPa, $P(O_2)=20$ kPa, $v(gaz) = 0,2$ cm/s)

Ce même phénomène de transition d'un régime actif à un régime passif d'oxydation avec l'augmentation de la température est également observé quelle que soit la vitesse des gaz en zone froide et la pression partielle en eau [Garitte 2006] (annexe 3). Ainsi, la température de transition entre ces régimes d'oxydation de B_4C est accrue avec l'augmentation de la vitesse des gaz et/ou de la pression partielle en eau (Figure IV-8).

Cette transition est représentée sur la Figure IV-8 dans le cas de l'oxydation de B_4C sous des atmosphères gazeuses caractérisées par le rapport $P(H_2O)/P(O_2)$ (avec $P(O_2)=20$ kPa et $P(H_2O) \in [0-20]$ kPa) pour différentes vitesses de gaz en zone froide. Ainsi, pour une vitesse de gaz de 0,2 cm/s, pour une pression partielle en eau inférieure ou égale à 1,5 kPa, une oxydation passive de B_4C est obtenue pour une température au moins égale à 700°C. Par contre, pour des pressions partielles en eau plus élevées ($P(H_2O)$ supérieures à 10 kPa) et pour une vitesse des gaz de 0,2 cm/s, une oxydation passive de B_4C ne sera atteinte que pour des températures au moins égales à 750°C. De même, cette température de transition passe de 650°C sous convection libre ($v(\text{gaz}) \approx 0$ cm/s) à environ 800°C sous flux continu ($v(\text{gaz})=2$ cm/s) pour des pressions partielles en eau inférieures ou égales à 3 kPa.

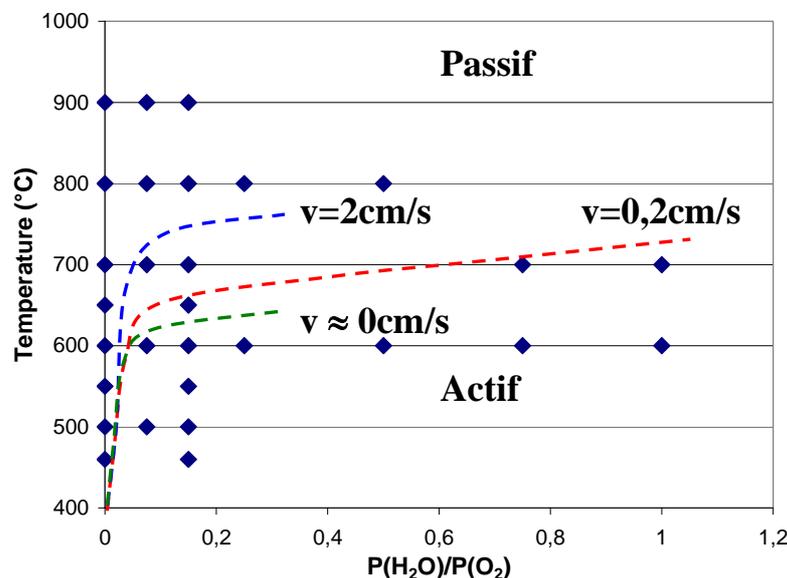


Figure IV-8 : Transition entre les régimes d'oxydation actif et passif de B_4C sous diverses atmosphères gazeuses pour différentes vitesses de gaz pour une pression partielle en O_2 fixée à 20 kPa (point = essai)

► Caractérisations physico-chimiques

Des caractérisations physico-chimiques ont été menées sur la couche d'oxyde formée par oxydation de B_4C sous atmosphère humide afin d'identifier le mécanisme de dégradation et délimiter le domaine des basses températures où il y a absence d'oxyde à la surface du dépôt. Ainsi, des spectres Raman ont été réalisés sur la couche d'oxyde formée par oxydation sous flux continu d'air humide ($P(H_2O)=1,5$ kPa, $v(\text{gaz})=2$ cm/s) (Figure IV-9).

La surface analysée par spectroscopie Raman des dépôts de B_4C oxydés à 550 et 600°C sous flux continu d'air humide apparaît être exempte d'oxyde. En effet, la bande observée aux environs de 500 cm^{-1} est liée aux liaisons entre les différents icosaèdres $B_{11}C$ et celle observée entre 900 et 1400 cm^{-1} est relative aux modes de vibration des icosaèdres $B_{11}C$ (Figure IV-9a). Par contre, pour des températures d'essai supérieures à 600°C, la surface des dépôts de B_4C est couverte d'une couche d'oxyde de bore mise en évidence par la présence des pics caractéristiques de H_3BO_3 (à 500 et 882 cm^{-1}) (Figure IV-9a). Pour des températures supérieures ou égales à 650°C, la présence des bandes caractéristiques du carbone a été mise en évidence à la surface du dépôt (bandes autour de 1300 et 1600 cm^{-1}) (Figure IV-9b).

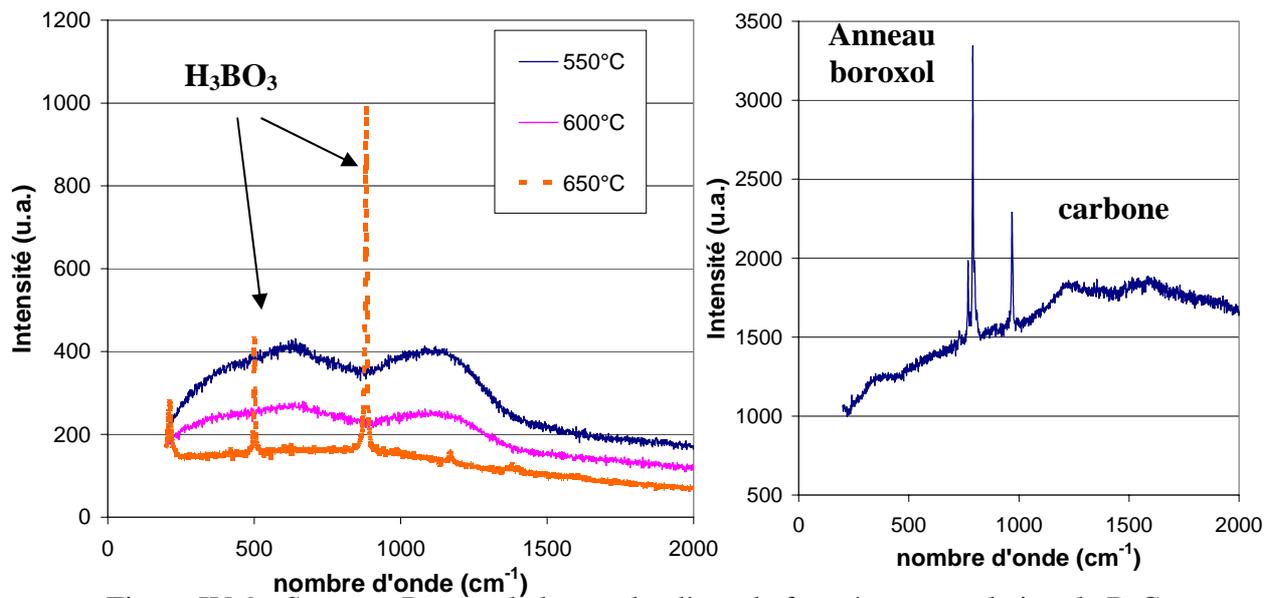


Figure IV-9 : Spectres Raman de la couche d'oxyde formée par oxydation de B_4C sous flux continu d'air humide (a) à basse température et (b) à $800^\circ C$ ($P(H_2O)=1,5 \text{ kPa}$, $P(O_2)=20 \text{ kPa}$, $v(\text{gaz})=2 \text{ cm/s}$)

Ainsi, le mécanisme réactionnel d'oxydation de B_4C est identique à celui observé sous atmosphère sèche (§ III-2)-a). En effet, la couche de B_2O_3 agit comme un inhibiteur de l'oxydation du carbone en bloquant les sites actifs [Ehrburger 1986]. De plus, sous de faibles pressions partielles en oxygène, en accord avec les données thermodynamiques, trois phases coexisteraient en équilibre : B_4C , B_2O_3 et le carbone (Figure III-9) [Martin 2003]. Les dépôts de B_4C oxydés à 550 et $800^\circ C$ sous flux continu d'air humide ($P(H_2O)=1,5 \text{ kPa}$, $P(O_2)=20 \text{ kPa}$, $v(\text{gaz})=2 \text{ cm/s}$) ont été observés afin de mettre en évidence la couche d'oxyde (Figure IV-10).

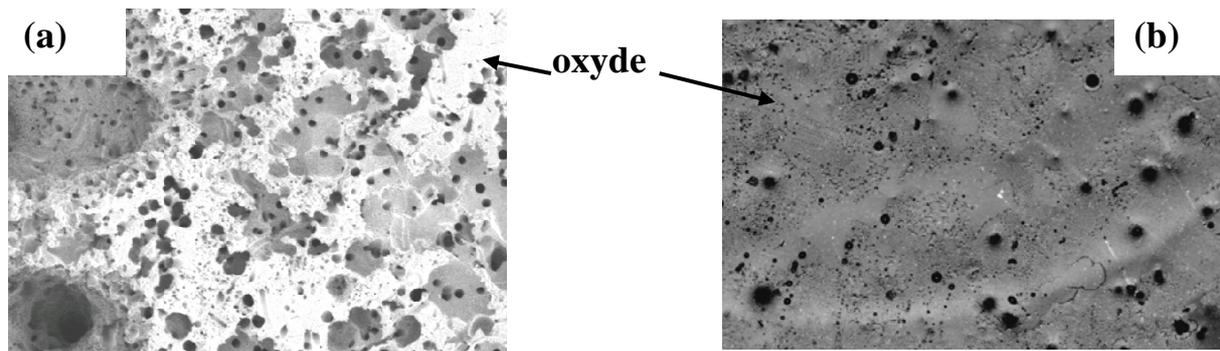


Figure IV-10 : Micrographie de la surface du dépôt B_4C oxydé à $550^\circ C$ (a) et $800^\circ C$ (b) sous flux continu d'air humide ($P(H_2O)=1,5 \text{ kPa}$, $v(\text{gaz})=2 \text{ cm/s}$)

La Figure IV-10a met en évidence une corrosion par piqûres de la surface du dépôt de B_4C et une couche d'oxyde non uniforme sur le dépôt oxydé à $550^\circ C$. Les trous observés à la surface de la couche d'oxyde formée à $800^\circ C$ peuvent être le signe de l'évacuation du $CO_2 (g)$ (Figure IV-10b).

IV-2)-b. Détermination des lois cinétiques

Le dépôt subit une récession stable, traduite par une perte de masse linéaire avec le temps aux basses températures dans le domaine d'oxydation active ou dès que les vitesses de volatilisation et de formation de l'oxyde sont égales à hautes températures dans le domaine d'oxydation passive. Dans le domaine passif, ce comportement est associé à une épaisseur de la couche d'oxyde, « e », demeurant constante dans le temps (Figure IV-11).

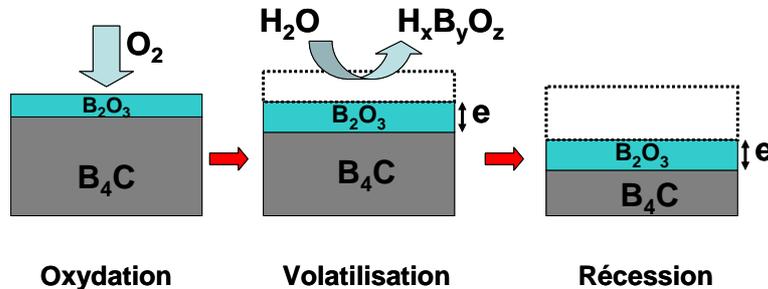


Figure IV-11 : Schématisation du phénomène de récession dans le domaine d'oxydation passive en accord avec la Figure II-9 (§ II-4)-c)

Quelle que soit la température, la constante de vitesse de récession k_r (en $\mu\text{m/h}$) est estimée à partir de la pente des pertes de masse (notée K équivalant directement au départ de B_4C sous la forme de diverses espèces gazeuses) (Rel. IV-4).

$$k_r (\mu\text{m/h}) = \frac{K (\text{mg/cm}^2\text{h})}{\rho(\text{B}_4\text{C})} \cdot 10^4 \quad (\text{Rel. IV-4})$$

Les constantes de récession de B_4C déterminées en fonction de la température sous flux continu d'air humide ($v(\text{gaz})=0,2$ ou 2 cm/s) sont regroupées dans le tableau IV-3.

	$v(\text{gaz})$ cm/s	T (°C)	550	600	650	700	800	900	1000
k_r ($\mu\text{m/h}$)	2	P(H ₂ O)=1.5kPa		1,06	0,99	1,81		1,31	1,73
		P(H ₂ O)=3kPa	0,63		1,71		2,39		
	0,2	P(H ₂ O)=1.5kPa	0,58	0,44	0,67	0,63	2,29		
		P(H ₂ O)=3kPa	0,63		0,90	1,20			

Tableau IV-3 : Effets de la pression partielle en eau et la température sur les constantes de vitesse de récession de B_4C déterminées sous flux continu d'air humide ($v(\text{gaz})=0,2$ ou 2 cm/s)

La fluctuation des valeurs des constantes de vitesse de récession dans le domaine 650-700°C est à relier au changement de mécanisme de volatilisation du B_2O_3 mise en évidence précédemment (§ IV-1)-a). Par ailleurs, une augmentation de la vitesse des gaz d'un facteur dix contribue à augmenter notablement la vitesse de récession des dépôts de B_4C pour une pression partielle en eau similaire. De plus, l'augmentation de la pression partielle en eau entraîne une accélération de la vitesse de récession des dépôts de B_4C sous flux continu d'air humide à vitesse des gaz en zone froide identique.

Les mécanismes associés à la récession pouvant être différents selon le domaine d'oxydation étudié (actif ou passif), il est nécessaire de reporter le logarithme de la constante cinétique de récession en fonction de l'inverse de la température (Figure IV-12).

Ainsi, il semble que pour cette gamme de pression partielle en eau et ces vitesses des gaz, le mécanisme de récession des dépôts de B_4C est similaire pour des températures inférieures ou égales à 800°C. La transition entre un régime actif et passif d'oxydation n'entraîne pas de modification du mécanisme de récession.

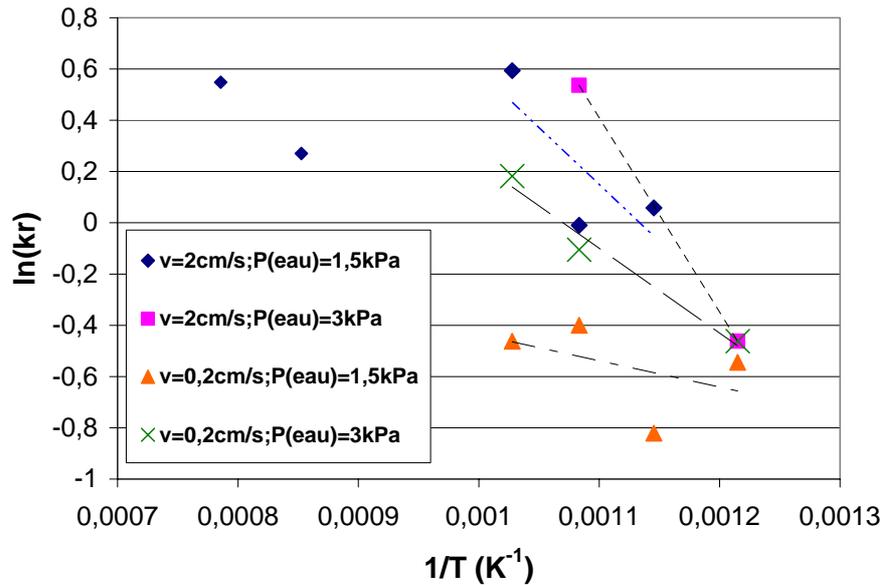


Figure IV-12 : Détermination de l'énergie d'activation (E_a) associée à la récession de B_4C pour plusieurs pressions partielles en eau et vitesses des gaz ($P(O_2)=20\text{ kPa}$)

L'énergie d'activation liée à la récession de B_4C a été déterminée à $(35 \pm 3)\text{ kJ/mol}$ pour des pressions partielles en eau de 1,5 et 3 kPa et des vitesses de gaz de 0,2 et 2 cm/s. Cette valeur est très proche de l'énergie d'activation liée à la volatilisation du B_2O_3 estimée à $(34 \pm 6)\text{ kJ/mol}$ pour des températures supérieures ou égales à 700°C .

Toutefois, une rupture de pente est mise en évidence au-delà de 900°C sous 1,5 kPa d'eau pour une vitesse des gaz de 2 cm/s. Celle-ci est sans doute liée à une modification de la vitesse de volatilisation du B_2O_3 liée au changement des espèces hydroxydes formées en fonction de la température (§ IV-1)-a).

IV-2)-c. Validation des mécanismes d'oxydation

En se basant sur les variations de masse mesurées expérimentalement, les analyses physico-chimiques de la couche d'oxyde et les vitesses de volatilisation du B_2O_3 , il est possible de déterminer les mécanismes réactionnels en identifiant le phénomène prépondérant et l'interaction entre les différents phénomènes. Les constantes cinétiques (exprimées en mg de $B_2O_3/\text{cm}^2.\text{h}$) d'oxydation (mesurées sous atmosphère sèche), de récession de B_4C et de volatilisation du B_2O_3 sont reportées et comparées en fonction de la température sur la Figure IV-13.

Quelle que soit la vitesse des gaz imposée en zone froide, il y a un assez bon accord entre les vitesses de volatilisation expérimentales (k_l) et calculées à partir de la récession stable du B_4C (k_r) sur toute la gamme de températures considérées. Les écarts étant liés à l'addition des fluctuations sur les mesures indépendantes des différentes vitesses expérimentales. Les lois cinétiques de volatilisation du B_2O_3 s'appliqueraient donc directement pour recalculer les vitesses de récession de B_4C dans un large domaine de conditions expérimentales.

Le même phénomène est observé sous 3 kPa d'eau pour une vitesse des gaz de 0,2 cm/s en zone froide.

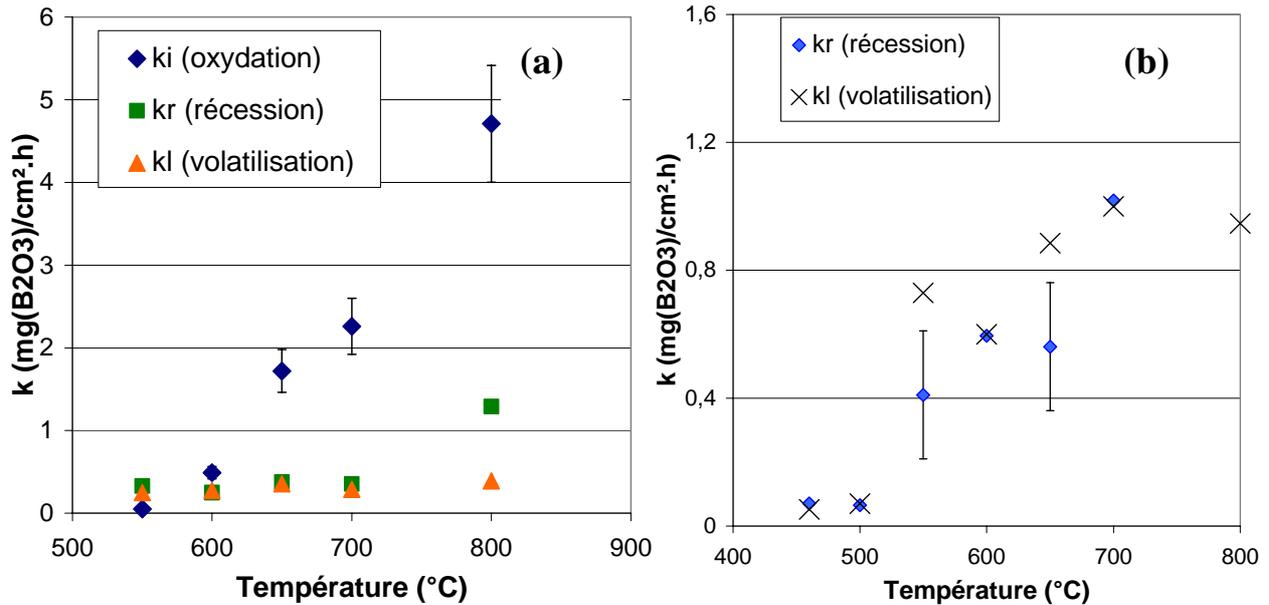


Figure IV-13 : Comparaison des constantes cinétiques d'oxydation, de récession et de volatilisation en fonction de la température sous 1,5 kPa d'eau
(a) pour $v(\text{gaz})=0,2 \text{ cm/s}$ et (b) pour $v=2 \text{ cm/s}$

► Oxydation active

A 550°C , les vitesses de récession et de volatilisation, exprimées en masse de B_2O_3 , sont supérieures à celle d'oxydation (Figure IV-13). La constante d'oxydation a été mesurée sous atmosphère sèche, c'est-à-dire sans participation de la vapeur d'eau comme agent oxydant. Pour que la vitesse de volatilisation de l'oxyde soit supérieure à celle de sa formation par oxydation, la vapeur d'eau doit aussi agir en tant qu'oxydant. Ceci serait dû à l'absence d'une couche d'oxyde de bore en surface du dépôt (Figure IV-9a). En effet, le B_2O_3 en réagissant avec la vapeur d'eau empêche sa diffusion et limite ainsi son potentiel oxydant [Woodley 1969].

Pour des températures supérieures à 550°C , la vitesse d'oxydation en régime actif est augmentée par rapport à celle mesurée sous air sec et limitée par la quantité d'espèces $\text{H}_x\text{B}_y\text{O}_z$ formées (maintien de l'équilibre thermodynamique entre la phase gazeuse et le solide dans les conditions considérées). Dans ces conditions, l'action de la vapeur d'eau en tant qu'agent oxydant est limitée. Le phénomène limitant l'oxydation active est la volatilisation de l'oxyde de bore.

► Oxydation passive

Divers travaux sur des systèmes formant du B_2O_3 par oxydation sous atmosphère humide [Martin 2003] montrent que les effets des deux espèces oxydantes O_2 et H_2O sont supposés découplés. Ainsi, l'oxydation du dépôt de B_4C est majoritairement liée à l'action de l'oxygène tandis que la volatilisation du B_2O_3 , activée chimiquement, dépendrait uniquement de la vapeur d'eau.

Pour vérifier cette hypothèse, la variation de masse liée à l'oxydation de B_4C sous atmosphère humide peut être calculée à partir des constantes cinétiques mesurées indépendamment pour des vitesses de gaz en zone froide identiques :

- la constante de vitesse parabolique d'oxydation de B_4C par O_2 , k_p , mesurée sous atmosphère sèche (§ III-2)
- la constante cinétique de volatilisation du B_2O_3 par réaction avec H_2O , k_l , mesurée sous atmosphère humide sur du B_2O_3 pur (§ IV-1)-a)

La variation de masse ainsi calculée en recombinaison ces données à l'aide d'un modèle paralinéaire est comparée à celle mesurée expérimentalement dans les mêmes conditions de température, de composition de l'atmosphère gazeuse oxydante et de vitesse des gaz en zone froide (Figure IV-14 et IV-15).

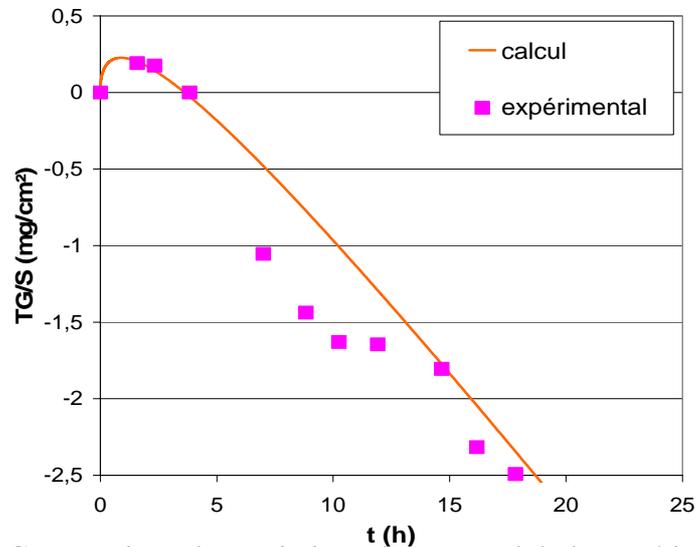


Figure IV-14 : Comparaison des variations de masse globale expérimentale et estimée pour l'oxydation de B_4C à $700^\circ C$ à pression atmosphérique d'air humide ($P(H_2O)=1,5$ kPa, $P(O_2)=20$ kPa, $v(gaz)=0,2$ cm/s)

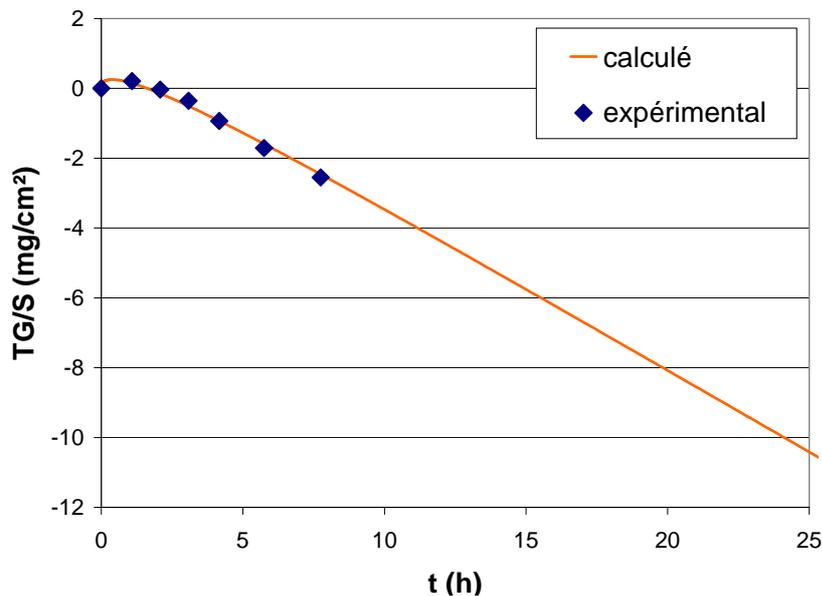


Figure IV-15 : Comparaison des variations de masse globale expérimentale et estimée pour l'oxydation de B_4C à $700^\circ C$ à pression atmosphérique d'air humide ($P(H_2O)=1,5$ kPa, $P(O_2)=20$ kPa, $v(gaz)=2$ cm/s)

Il y a un bon accord entre la courbe expérimentale et celle calculée en utilisant un modèle paralinéaire. Ainsi, l'oxygène est donc l'oxydant principal des dépôts de B_4C sous atmosphère humide et l'eau n'a qu'un impact sur la stabilité chimique de l'oxyde formé dans le temps (action « découplée » des espèces oxydantes introduites). Ce mécanisme peut être considéré comme maintenu quelle que soit la géométrie de l'échantillon, notamment dans une fissure au sein d'une matrice auto-cicatrisante.

IV-3) Approche de l'oxydation de Si-B-C en présence de vapeur d'eau

Le dépôt Si-B-C étant constitué d'un mélange de B_4C et SiC , l'étude de l'oxydation de dépôts de Si-B-C sous air humide doit mettre en évidence l'impact de l'introduction du silicium sur l'oxydation de B_4C , les mécanismes d'oxydation et la stabilité thermique et chimique de l'oxyde formé au cours du temps. Deux phénomènes interviennent simultanément :

- l'oxydation des dépôts de Si-B-C conduisant à la formation d'un borosilicate est limitée par la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde
- la volatilisation du B_2O_3 au sein de mélanges borosilicatés qui peut être limitée sur des temps longs par la diffusion du B_2O_3 dans le borosilicate (§ IV-1)-b)

La concurrence entre ces deux mécanismes est similaire à celle servant de base à l'écriture du modèle paralinéaire (§ II-4)-c).

IV-3)-a. Variations de masse enregistrées en fonction de la température

Des essais d'oxydation ont été menés sur des dépôts Si-B-C sous de faibles pressions partielles en eau (comparables à celles présentes dans l'air ambiant) pour plusieurs vitesses de gaz et pour des températures comprises entre 500 et 900°C. Sur la Figure IV-16 sont reportées les variations de masse enregistrées expérimentalement durant l'oxydation de Si-B-C sous flux continu d'air humide ($P(H_2O)=1,5$ kPa, $P(O_2)=20$ kPa) pour une vitesse des gaz en zone froide de 0,2 cm/s pour quelques températures.

La dispersion des points observée pour l'oxydation de Si-B-C à 550 et 700°C peut être due à la réhydratation de l'oxyde lors des sorties hors du four de l'échantillon, où il est soumis à l'air ambiant, afin de le peser.

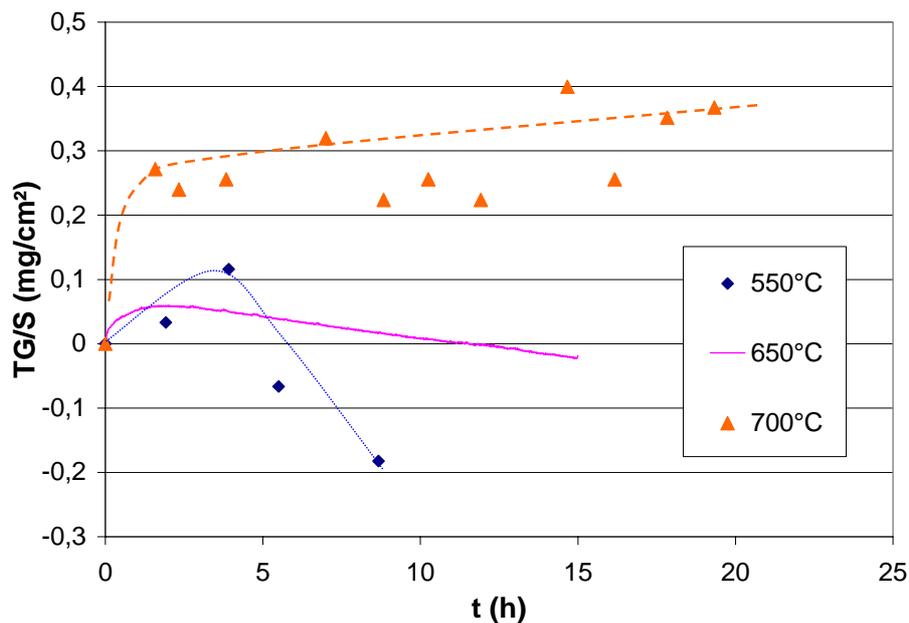


Figure IV-16 : Effet de la température sur la variation de masse globale mesurée lors de l'oxydation de dépôts Si-B-C sous flux continu d'air humide ($P(H_2O)=1,5$ kPa, $P(O_2)=20$ kPa, $v(\text{gaz})=0,2$ cm/s)

Pour des températures inférieures ou égales à 650°C, le matériau enregistre un faible gain de masse, puis une perte de masse régulière. Dans ces conditions, la vitesse de formation du borosilicate devrait devenir similaire à celle de la volatilisation du B_2O_3 dans le borosilicate (dans cette gamme de pression, la silice ne se volatilise pas). De par la volatilisation du B_2O_3 au sein du borosilicate, l'oxyde formé s'enrichit en silice au cours du temps. Ce phénomène entraînerait une modification des propriétés de l'oxyde. Ainsi, l'oxyde deviendrait moins

perméable à l'oxygène et plus stable chimiquement vis-à-vis de l'eau (diminution de la vitesse d'oxydation) (§ IV-1)-b).

Pour des températures supérieures à 650°C, le matériau enregistre d'abord un rapide gain de masse, signe que la vitesse de formation de l'oxyde (qui augmente avec la température) est supérieure à celle de sa volatilisation. Toutefois, la présence d'une couche d'oxyde en croissance à la surface du dépôt entraîne un ralentissement de la prise de masse. Celle-ci est limitée par la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde. Par ailleurs, une diminution de la volatilisation de la couche d'oxyde se produit de par son enrichissement en silice, le bilan massique restant positif.

Un comportement similaire d'oxydation de Si-B-C a été observé pour des vitesses des gaz en zone froide plus élevées (Figure IV-17).

L'augmentation de la vitesse des gaz retarde l'observation d'une oxydation passive des dépôts de Si-B-C. Pour une vitesse des gaz dix fois plus élevées, l'allure des courbes de variations de masse ne peut être décrit par un modèle paralinéaire qu'à partir d'une température d'environ 800°C (déjà observé à 550°C pour une vitesse des gaz de 0,2 cm/s). A 900°C, une récession stable s'établit toujours après un temps d'environ 30 à 40 h.

Par ailleurs, pour des températures inférieures ou égales à 700°C, pour des temps longs, une stabilisation de la variation de masse est observée (contrairement à l'allure observée pour une vitesse des gaz de 0,2 cm/s). Cette stabilisation peut masquer une poursuite de l'oxydation avec une compensation à chaque instant de la volatilisation du B₂O₃ au sein du borosilicate et l'oxydation de Si-B-C. De plus, la vitesse de volatilisation de la couche d'oxyde diminue de par son enrichissement en silice.

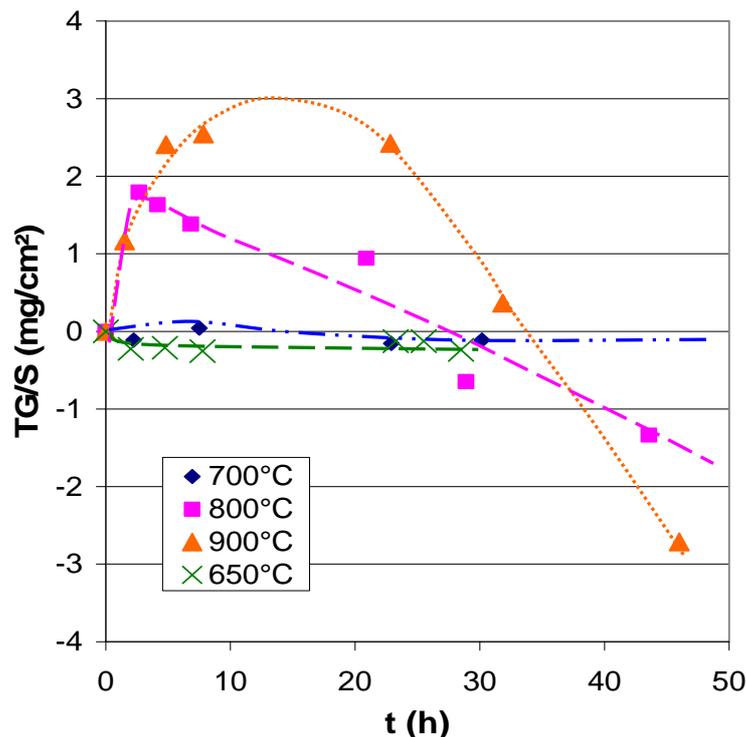


Figure IV-17 : Effet de la température sur la variation de masse globale mesurée lors de l'oxydation de dépôts Si-B-C sous flux continu d'air humide ($P(\text{H}_2\text{O})=1,5\text{kPa}$, $P(\text{O}_2)=20\text{kPa}$, $v(\text{gaz})=2\text{cm/s}$)

IV-3)-b. Caractérisation de l'oxyde formé

Des observations morphologiques au MEB des sections des dépôts de Si-B-C oxydés sous flux continu d'air humide à pression atmosphérique ($P(\text{H}_2\text{O})=1,5\text{ kPa}$, $P(\text{O}_2)=20\text{ kPa}$,

$v(\text{gaz})=0,2 \text{ cm/s}$) à 650°C ont mis en évidence la présence d'une couche intermédiaire à l'interface entre la couche de borosilicate et le dépôt de Si-B-C (Figure IV-18).

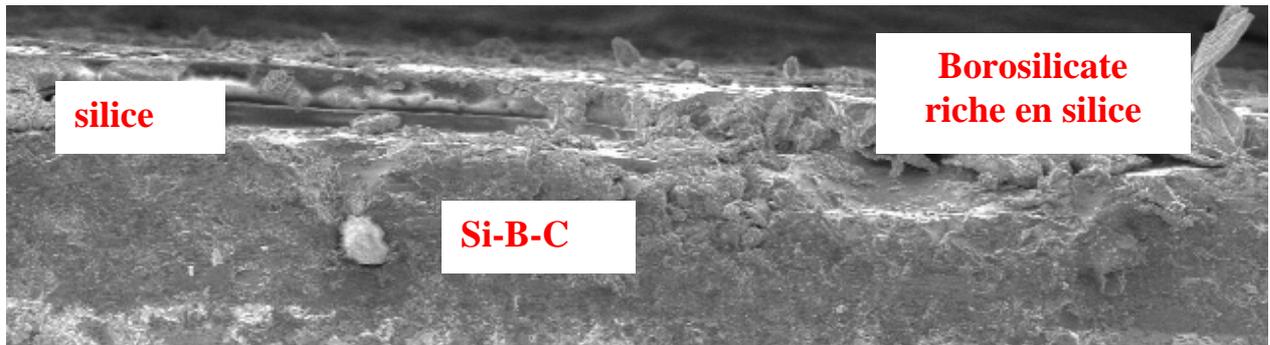


Figure IV-18 : Observation morphologique en électrons secondaires du dépôt de Si-B-C oxydé à 650°C sous flux continu d'air humide à pression atmosphérique ($P(\text{H}_2\text{O})=1,5 \text{ kPa}$, $P(\text{O}_2)=20 \text{ kPa}$, $v(\text{gaz})=0,2 \text{ cm/s}$)

Analysée par EDS, cette couche est constituée de silice. Elle a été formée par précipitation de la silice excédentaire (c'est-à-dire non dissoute par le borosilicate) lorsque le borosilicate a atteint la composition du liquidus à la température de l'essai (Figure IV-19). Ce processus est accéléré par l'élimination par volatilisation du B_2O_3 .

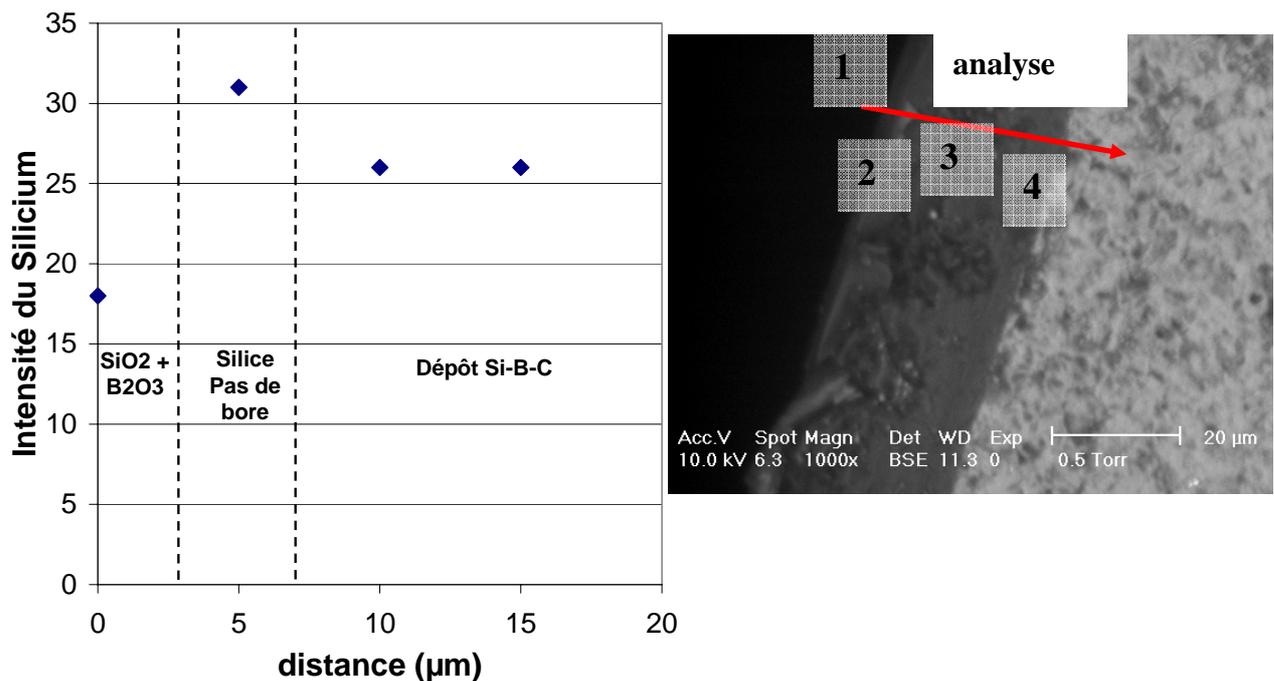


Figure IV-19 : Intensité des pics EDX de Si dans la couche d'oxyde formée par oxydation de Si-B-C à 650°C sous flux continu d'air humide à pression atmosphérique en fonction de la position d'analyse ($P(\text{H}_2\text{O})=1,5 \text{ kPa}$, $P(\text{O}_2)=20 \text{ kPa}$, $v(\text{gaz})=0,2 \text{ cm/s}$)

Pour des températures supérieures à 650°C , cette couche de silice a également été observée et ce quelle que soit la vitesse des gaz (Figure IV-20).

Ainsi à 800°C , une couche de silice a été mise en évidence entre la couche de borosilicate et le substrat de SiC, le dépôt de Si-B-C ayant été entièrement consommé. Compte tenu de l'épaisseur du dépôt de Si-B-C et de sa composition, la couche de silice formée résulte également de l'oxydation du substrat de SiC fritté accélérée au contact de l'oxyde de bore.

Malgré la formation d'une couche de silice protectrice (par précipitation de la silice excédentaire suite à la volatilisation du B_2O_3), le dépôt de Si-B-C d'environ $31 \mu\text{m}$ d'épaisseur a pu être totalement consommé sur des temps longs de l'ordre de 24 h à 800°C sous flux continu d'air humide à pression atmosphérique ($P(\text{H}_2\text{O})=1,5 \text{ kPa}$, $P(\text{O}_2)=20 \text{ kPa}$, $v(\text{gaz})=0,2 \text{ cm/s}$).

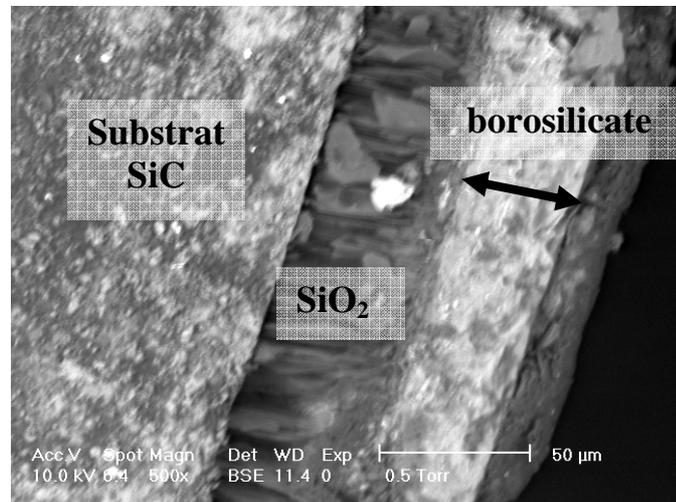


Figure IV-20 : Observation de la couche d'oxyde formée après oxydation complète des $30 \mu\text{m}$ du dépôt de Si-B-C à 800°C sous flux continu d'air humide à pression atmosphérique ($P(\text{H}_2\text{O})=1,5 \text{ kPa}$, $P(\text{O}_2)=20 \text{ kPa}$, $v(\text{gaz})=0,2 \text{ cm/s}$)

IV-3)-c. Proposition d'un scénario d'oxydation

Le mécanisme d'oxydation par l'oxygène de Si-B-C sous air humide est peu différent de celui proposé sous atmosphère sèche. Le dépôt de Si-B-C s'oxyde pour former un oxyde borosilicaté possédant la composition du liquidus à la température de l'essai. Toutefois, en présence de vapeur d'eau, la volatilisation du B_2O_3 devient très importante. Ainsi, l'oxyde s'enrichit en silice au fur et à mesure de la volatilisation de l'oxyde de bore. De ce fait, le borosilicate atteint plus rapidement la composition du liquidus à la température de l'essai d'oxydation et une couche nette de silice protectrice est formée sur le dépôt.

La couche de silice formée limite l'oxydation de Si-B-C (diffusion de l'oxygène ralentie) tandis que la volatilisation de l'oxyde de bore est limitée par la formation de liaisons Si-O-B au sein d'un borosilicate saturé en silice. Pour des temps longs à basse température et pour une vitesse des gaz de 2 cm/s , la stabilisation de la masse observée est liée à une compensation à chaque instant du gain de masse lié à la formation de l'oxyde et une volatilisation importante (par rapport à celle mesurée pour une vitesse des gaz plus faible).

IV-4) Prévion des conditions de cicatrization de fissures modèles à partir des données obtenues sur dépôts plans de B_4C

Dans un composite SiC/MAC, il est supposé que l'étape de la mise en place de la cicatrization des fissures matricielles est principalement assurée par l'oxydation des couches de B_4C pour des températures inférieures à 1000°C . Toutefois, de par la réactivité des dépôts de Si-B-C sous atmosphère humide (§ IV-3)), le processus de cicatrization ne serait pas assuré uniquement par oxydation des couches de B_4C pour des températures supérieures à 700°C . Afin d'estimer les conditions de cicatrization de ces fissures planes (dont la préparation a été présentée au § II-2)-c), les données obtenues pour l'oxydation de dépôts plans de B_4C sont utilisées dans le cas d'une fissure matricielle à partir du modèle établi (§ II-4)-e). La pression

partielle en oxygène tout le long de la fissure est supposée égale à la pression extérieure (condition optimale ou par excès). Il a été vérifié que la diffusion des gaz oxydants dans le four n'est pas un paramètre limitant, c'est-à-dire que $P(O_2)$ en surface de l'échantillon est très proche de celle imposée (compte tenu de la vitesse de consommation). De plus, tant que le bouchon d'oxyde n'est pas formé, la diffusion de l'oxygène dans la fissure est assurée.

Connaissant l'architecture et la composition chimique des différentes couches dans ces composites, il est possible de déterminer la localisation de la cicatrisation (dans le seal-coat ou au niveau des strates fibreuses) en fonction de la température, de la vitesse des gaz et de l'ouverture de la fissure. Le flux de formation du B_2O_3 par oxydation des couches matricielles de B_4C est comparé au flux de volatilisation de l'oxyde. Les calculs sont menés en considérant l'épaisseur cumulée des couches de B_4C au niveau de chaque strate fibreuse (en relation directe avec les fractions volumiques des phases de B_4C dans un toron) sous la forme d'une seule couche (Figure II-12). Ces flux de formation de B_2O_3 sont additionnés au fur et à mesure que le nombre de strates considéré augmente et donc avec l'augmentation de l'épaisseur de B_4C réactive alors que la vitesse de volatilisation reste constante [Garitte 2007] et (annexe 4). Les calculs d'estimation des temps de cicatrisation ont été menés pour des températures comprises entre 500 et 800°C, pour 3 conditions de vitesse de gaz (convection libre, $v=0,2$ cm/s ou $v=2$ cm/s) et pour des ouvertures de fissures de 1 à 15 μm .

IV-4)-a. Effet de la température à vitesse de gaz et ouverture de fissure constantes

Sur la Figure IV-21 sont reportés les temps de cicatrisation estimés à 550°C pour plusieurs ouvertures de fissure ainsi que le temps critique de cicatrisation (le temps critique est défini à partir de l'oxydation d'une longueur d'interphase de carbone de 20 μm). Les points correspondent au cumul des couches de B_4C dans une strate fibreuse incluant les fils longitudinaux et les fils transverses.

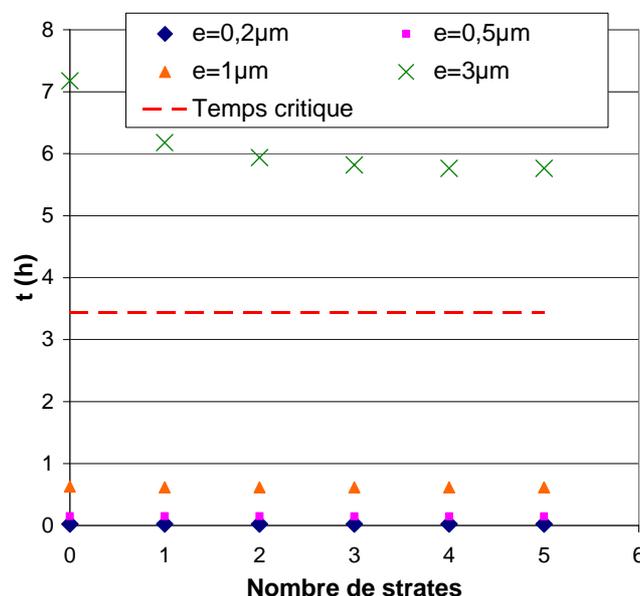


Figure IV-21 : Effet de l'ouverture de fissure sur le temps calculé de cicatrisation au niveau des différentes strates (de la surface vers le cœur) à 550°C sous flux continu d'air humide ($P(H_2O)=1,5$ kPa, $P(O_2)=20$ kPa, $v(gaz)=0,2$ cm/s)

Ainsi, à 550°C, seules des fissures d'environ 2 μm d'ouverture maximale seraient susceptibles d'être cicatrisées en moins de 3,4 h (temps critique de cicatrisation) et ce quelle que soit la strate fibreuse considérée sous faible flux continu libre d'air humide ($v(gaz)=0,2$

cm/s). Par contre, pour une fissure de 3 μm , si la cicatrisation a lieu, elle débiterait certainement à cœur du matériau (temps de cicatrisation plus faible).

Sur la Figure IV-22 sont regroupés les temps de cicatrisation estimés sous flux continu d'air humide à pression atmosphérique ($v(\text{gaz})=0,2 \text{ cm/s}$) pour une ouverture de fissure de 1 μm en fonction de la température.

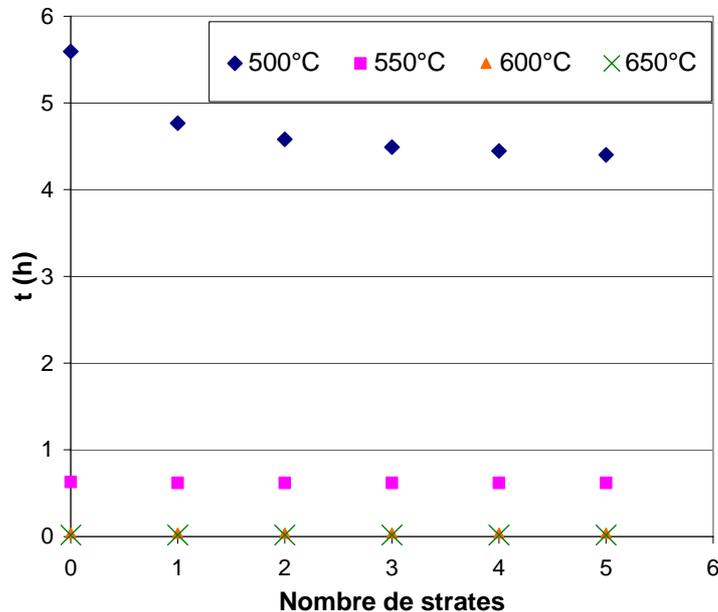


Figure IV-22 : Effet de T sur le temps estimé de cicatrisation le long d'une fissure de 1 μm d'ouverture en fonction de la localisation de chaque strate sous flux continu d'air humide ($P(\text{H}_2\text{O})=1,5 \text{ kPa}$, $P(\text{O}_2)=20 \text{ kPa}$, $v(\text{gaz})=0,2 \text{ cm/s}$)

A 500°C, le temps de cicatrisation d'une fissure matricielle de 1 μm d'ouverture diminue avec la localisation plus à cœur de la strate (numéro croissant). En effet, la couche superficielle (seal-coat =niveau 0) étant directement en contact avec le milieu gazeux humide, le temps de cicatrisation est le plus élevé (environ 5,5 h). Les strates fibreuses plus à cœur seront moins soumises à la volatilisation puisque la phase gazeuse dans la fissure sera déjà saturée en espèces $\text{H}_x\text{B}_y\text{O}_z$ formées par la volatilisation de B_2O_3 (formé par oxydation des premières strates fibreuses). Le temps de cicatrisation d'une fissure matricielle de 1 μm pourrait être abaissé à environ 4,5 h.

Par contre, pour des températures supérieures ou égales à 600°C, la cicatrisation d'une fissure matricielle de 1 μm d'ouverture a lieu rapidement au niveau du seal-coat en moins d'une heure, protégeant ainsi les strates fibreuses successives le long de la fissure par écoulement de l'oxyde.

IV-4)-b. Effet de la vitesse des gaz à température et ouverture de fissure constantes

Sur la Figure IV-23 sont reportés les temps de cicatrisation estimés au niveau des différentes strates le long d'une fissure de 3 μm d'ouverture à 700°C pour différentes vitesses de gaz. Ceci doit permettre de mettre en évidence le basculement entre des conditions de cicatrisation et une absence de cicatrisation avec l'augmentation de la vitesse des gaz en fonction du niveau dans la fissure de la strate considérée.

Le temps de cicatrisation augmente avec la vitesse des gaz. En effet, en imposant une vitesse des gaz en zone froide de 2 cm/s, l'évacuation des espèces gazeuses hors de la fissure est

favorisée conduisant à une augmentation de la vitesse de volatilisation du B_2O_3 . De ce fait, la consommation du matériau va augmenter avec la vitesse des gaz.

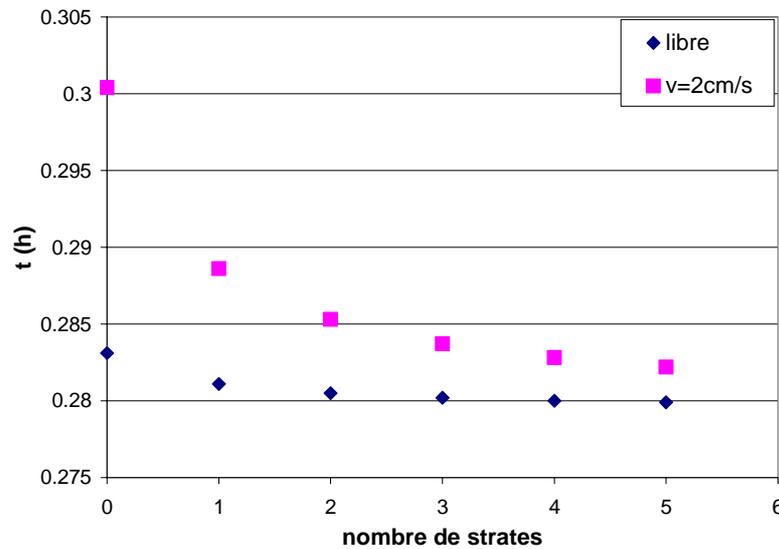


Figure IV-23 : Effet de la vitesse des gaz à 700°C sur le temps calculé de cicatrisation au niveau des différentes strates le long d'une fissure de 3 μm sous air humide à pression atmosphérique

IV-4)-c. Conditions de cicatrisation de fissures planes

Quelle que soit la température, la cicatrisation est plus rapide à cœur du composite. De même, plus la fissure matricielle est large, plus le temps de cicatrisation va être long. Les temps de cicatrisation diminuent avec l'augmentation de la température pour une ouverture de fissure donnée sous air humide et ce quelle que soit la vitesse des gaz imposée en zone froide. D'autre part, l'augmentation de la vitesse des gaz entraîne une augmentation du temps de cicatrisation.

A partir des temps de cicatrisation estimés pour des ouvertures de fissure inférieures ou égales à 5 μm sous flux continu d'air humide ($P(\text{H}_2\text{O})=1,5$ kPa, $P(\text{O}_2)=20$ kPa) pour plusieurs vitesses de gaz, l'ouverture maximale de la fissure pouvant être cicatrisée dans le délai du temps critique (défini par la consommation de 20 μm d'interphase de carbone (§ II-4)-e)) est déterminée en fonction de la température (Tableau IV-4).

T(°C)		500	550	600	650	700	800
temps critique (h)		11,1	3,4	1,2	0,48	0,21	0,05
v(gaz) (cm/s)	0,2	1	2	5	3	4	4,5
	2	0,5	1	3	1	2	2,5

Tableau IV-4 : Ouverture de fissure maximale pouvant être cicatrisée avant la consommation de 20 μm d'interphase de carbone en fonction de la température sous flux continu d'air humide à pression atmosphérique ($P(\text{H}_2\text{O})=1,5$ kPa, $P(\text{O}_2)=20$ kPa, $v(\text{gaz})=0,2$ ou 2 cm/s)

Quelle que soit la température, l'augmentation de la vitesse des gaz conduit à une diminution de l'ouverture maximale de la fissure pouvant être cicatrisée en un temps inférieur au temps critique. De plus, quelle que soit la vitesse des gaz, la fissure la plus large pourra être cicatrisée à une température de 600°C. Ce phénomène est à relier à une vitesse de volatilisation du B_2O_3 plus faible à 600°C (Tableau IV-4).

IV-5) Conditions expérimentales de cicatrison de fissures planes dans un composite réel en présence de vapeur d'eau

Afin de valider les temps de cicatrison estimés, des essais d'oxydation dans des conditions similaires ont été menés sur des composites réels avec des fissures planes modèles. Dans un premier temps les variations de masse seront présentées et discutées. Puis, des observations morphologiques et des analyses physico-chimiques permettront de conclure sur l'activation du processus d'autocicatrison par comparaison avec les temps de cicatrison et épaisseurs de matériau consommés estimés.

IV-5)-a. Effet de la température

La cicatrison des fissures planes modèles dans des composites réels est validée dans un premier temps par l'analyse de la variation de masse globale mesurée. Puis, des observations morphologiques de la fissure permettront de mesurer l'épaisseur des couches de B_4C le long de la fissure et vérifier l'étalement de l'oxyde dans la fissure. L'oxyde formé sera analysé par XPS pour déterminer la nature de l'oxyde et des liaisons chimiques en son sein (la participation des couches riches en SiC au processus de cicatrison en fonction de la température pourra être mise en évidence si des taux importants de silice sont mesurés).

► Variation de masse

Les variations de masse mesurées lors des essais d'oxydation des fissures planes dans des composites réels à 550 et 700°C sous flux continu d'air humide ($P(H_2O)=1,5$ kPa, $P(O_2)=20$ kPa, $v(gaz)=0,2$ cm/s) pour des ouvertures de fissure égales à (9 ± 4) μm à 550°C et à (8 ± 2) μm à 700°C sont illustrées (Figure IV-24).

Théoriquement, dans ces conditions à 700°C, le temps estimé de cicatrison de fissures matricielles de (8 ± 2) μm d'ouverture est de $(0,6\pm 0,4)$ h. Par contre, la cicatrison d'une fissure plane modèle de (9 ± 4) μm d'ouverture est impossible à 550°C.

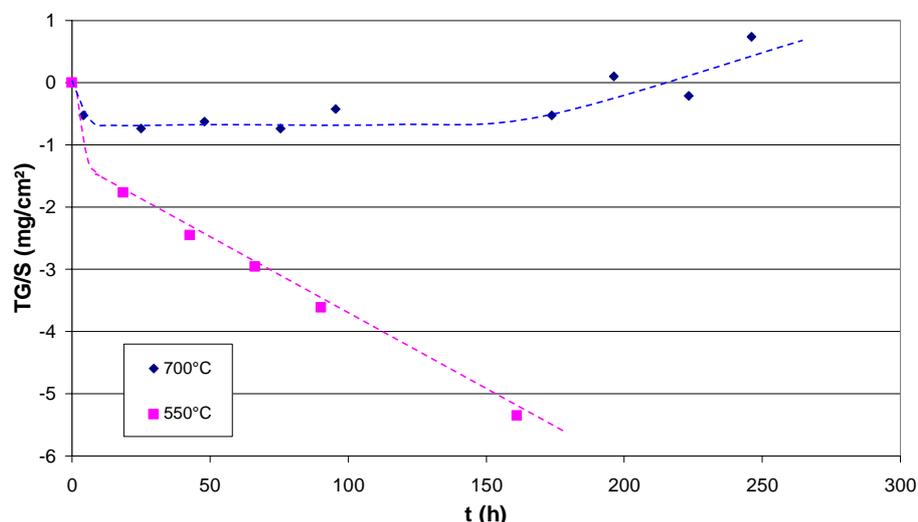


Figure IV-24 : Effet de la température sur la variation de masse globale mesurée sous flux continu d'air humide ($P(H_2O)=1,5$ kPa, $P(O_2)=20$ kPa, $v(gaz)=0,2$ cm/s, largeur de fissure $\approx (9\pm 4)$ μm à 550°C et (8 ± 2) μm à 700°C)

Quelle que soit la température, la perte de masse enregistrée au début de l'essai est liée à la consommation rapide de l'interphase de pyrocarbone autour des fibres SiC ainsi qu'à la volatilisation du B_2O_3 .

A 550°C, seule une perte de masse est enregistrée durant les 160 h d'oxydation de cette fissure sous flux continu d'air humide contenant 1,5 kPa d'eau. Dans ces conditions, la

cicatrisation de fissures matricielles apparaîtrait bien impossible en accord avec les temps de cicatrisation simulés.

A 700°C, la variation de masse se stabilise après moins de 50 h d'oxydation sous flux continu d'air humide contenant 1,5 kPa d'eau, signe que la vitesse des pertes de masse (à la fois par volatilisation du B_2O_3 et par oxydation active de l'interphase de carbone) est devenue égale à celle de formation d'oxyde. Puis, après environ 170 h d'oxydation, un gain de masse est mis en évidence. La reprise en masse est liée principalement à une diminution de la vitesse de volatilisation de l'oxyde formé suite à son enrichissement en silice (participation des couches riches en SiC au processus de cicatrisation). Toutefois, la cicatrisation de la fissure plane modèle interviendrait en un temps supérieur au temps critique (qui est de 0,2 h à 700°C). Ainsi, des longueurs importantes d'interphase de carbone seront consommées avant que la fissure matricielle ne soit cicatrisée conduisant à la rupture prématurée du matériau composite.

Les temps de cicatrisation expérimentaux sont supérieurs à ceux prévus. Ce « décalage » peut être lié à l'écoulement de l'oxyde hors de la fissure entraînant une augmentation de la volatilisation du B_2O_3 (surface d'oxyde soumise à l'environnement oxydant plus importante). La cicatrisation de la fissure peut se produire même si une perte de masse est mesurée. Dans une moindre mesure, l'écoulement de l'oxyde dans la fissure peut retarder son bouchage.

Le scénario de cicatrisation sera établi en déterminant la localisation du bouchon d'oxyde, en mesurant les épaisseurs de B_4C et Si-B-C consommées en fonction de la localisation de la strate (i.e. son numéro) et la composition de l'oxyde formé (notamment en observant les échantillons oxydés à $T < 700^\circ C$).

► Observations morphologiques

Des observations morphologiques ont également été faites sur les surfaces oxydées à 550 et 700°C sous flux continu d'air humide après séparation de la fissure modèle afin de mettre en évidence la répartition de l'oxyde le long de cette surface (Figure IV-25 et Figure IV-26 respectivement). D'autre part, à partir des observations MEB, il est possible de mesurer les épaisseurs de B_4C consommées de part et d'autre le long de la fissure (face 1 et face 2) en fonction de la température (Figure IV-27).

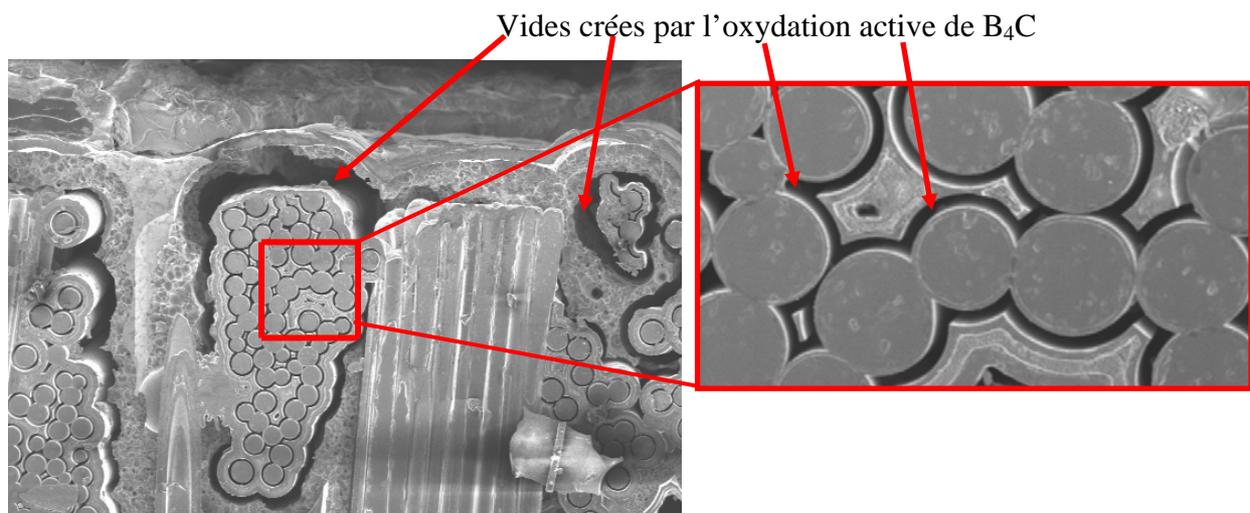


Figure IV-25 : Observation MEB de la surface après séparation des 2 faces d'une fissure modèle oxydée 160h sous flux continu d'air humide à 550°C
($P(H_2O)=1,5$ kPa, $P(O_2)=20$ kPa, $v(\text{gaz})=0,2$ cm/s, ouverture de fissure=9 μm)

A 550°C, les couches de B₄C à proximité du seal-coat ont été totalement consommées et les couches de Si-B-C ont commencé à s'oxyder (Figure IV-25). Respectivement, une couche de borosilicate est formée en extrême surface de Si-B-C (récession stable de ces couches rapidement observées (§ IV-3)-a)). Ainsi, les couches de borosilicate formées participant au processus de cicatrisation restent d'épaisseurs très faibles vis-à-vis de l'ouverture de la fissure. La fissure matricielle d'environ 9 µm d'ouverture n'est pas cicatrisée à 550°C, seuls quelques pontages ponctuels ont été observés à cœur. A 550°C, l'oxydation des couches de B₄C est plus uniforme sur toute la section de la fissure.

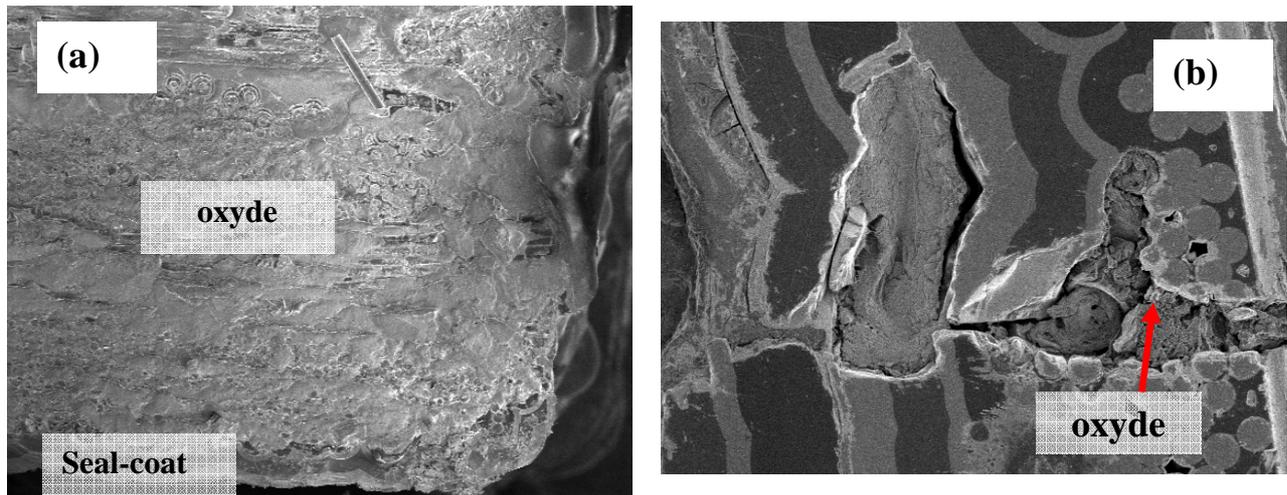


Figure IV-26 : Observation MEB de (a) la surface après séparation des 2 faces d'une fissure modèle et (b) de la fissure enrobée polie oxydée 160 h sous flux continu d'air humide à 700°C (P(H₂O)=1,5 kPa, P(O₂)=20 kPa, v(gaz)=0,2 cm/s, ouverture de fissure=8 µm)

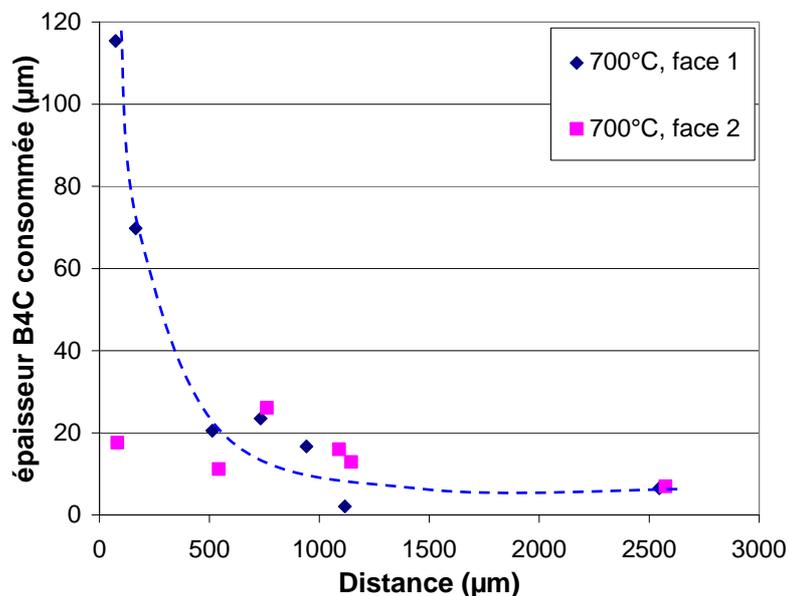


Figure IV-27 : Profil de consommation des couches de B₄C le long de la fissure oxydée environ 300 h à 700°C sous flux continu d'air humide (P(H₂O)=1,5 kPa, P(O₂)=20 kPa, v(gaz)=0,2 cm/s)

A 700°C, l'oxyde a recouvert entièrement la surface obtenue après séparation de la fissure plane (Figure IV-26a). De plus, l'observation de cette fissure montre que les couches de B₄C ont été consommées quasiment uniquement au niveau du seal-coat. Le reste de la fissure a été rempli par écoulement de l'oxyde formé proche de la surface (Figure IV-26b).

A 700°C, la consommation des couches de B₄C est plus importante au niveau du seal-coat (Figure IV-27). Toutefois, les couches de B₄C sont consommées également sur la demi longueur de la fissure. Ainsi, dans ces conditions d'oxydation ($v(\text{gaz})=0,2 \text{ cm/s}$ et $P(\text{H}_2\text{O})=1,5 \text{ kPa}$), les strates fibreuses à cœur du composite doivent participer à la cicatrisation afin que le flux de formation du B₂O₃ (somme pour toutes les strates) devienne supérieur à celui de volatilisation.

► Caractérisations de la couche d'oxyde

Des profils en ligne par XPS ont permis d'analyser la couche d'oxyde présente dans la fissure afin de comparer les compositions du mélange d'oxyde en fonction de la température d'oxydation dans des conditions identiques de flux de gaz oxydant (Figure IV-28).

A 550°C, l'oxyde est formé essentiellement au droit de B₄C et est constitué uniquement de B₂O₃. De ce fait, les couches riches en SiC ne semblent pas participer au processus de cicatrisation de la fissure matricielle à 550°C.

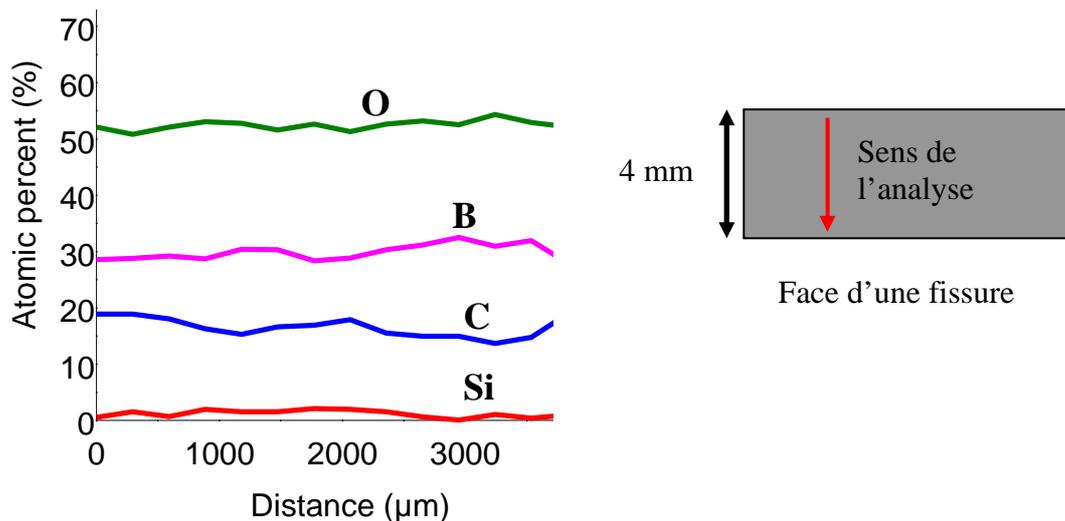


Figure IV-28 : Profil de concentration XPS le long de la fissure plane oxydée 300 h à 700°C sous flux continu d'air humide ($P(\text{H}_2\text{O})=1,5\text{kPa}$, $P(\text{O}_2)=20\text{kPa}$, $v(\text{gaz})=0,2\text{cm/s}$)

Par contre, à 700°C, le rapport SiO₂/B₂O₃ est d'environ 0,1 le long de la fissure. La vitesse de formation du B₂O₃ est donc encore nettement supérieure à celle de la silice. Le borosilicate formé n'a pas encore atteint la composition du liquidus (teneur molaire en B₂O₃ égale à 91% au lieu de 64%). Dans ces conditions, la participation des couches de Si-B-C à la cicatrisation de la fissure matricielle semble être limitée (du moins en 300 h).

La participation des couches de Si-B-C est augmentée avec la température.

IV-5)-b. Effet de la vitesse des gaz

De plus, des essais d'oxydation ont été menés sur des fissures planes modèles dans des composites réels afin de mettre en évidence l'effet de la vitesse des gaz sur le temps de cicatrisation d'une fissure d'ouverture comparable.

► Variations de masse

L'effet de la vitesse des gaz a été étudié à 550 et 700°C sous air ambiant sous 2 ou 3 conditions de vitesse des gaz (mesurées en zone froide) pour des ouvertures de fissure comparables (Figure IV-29).

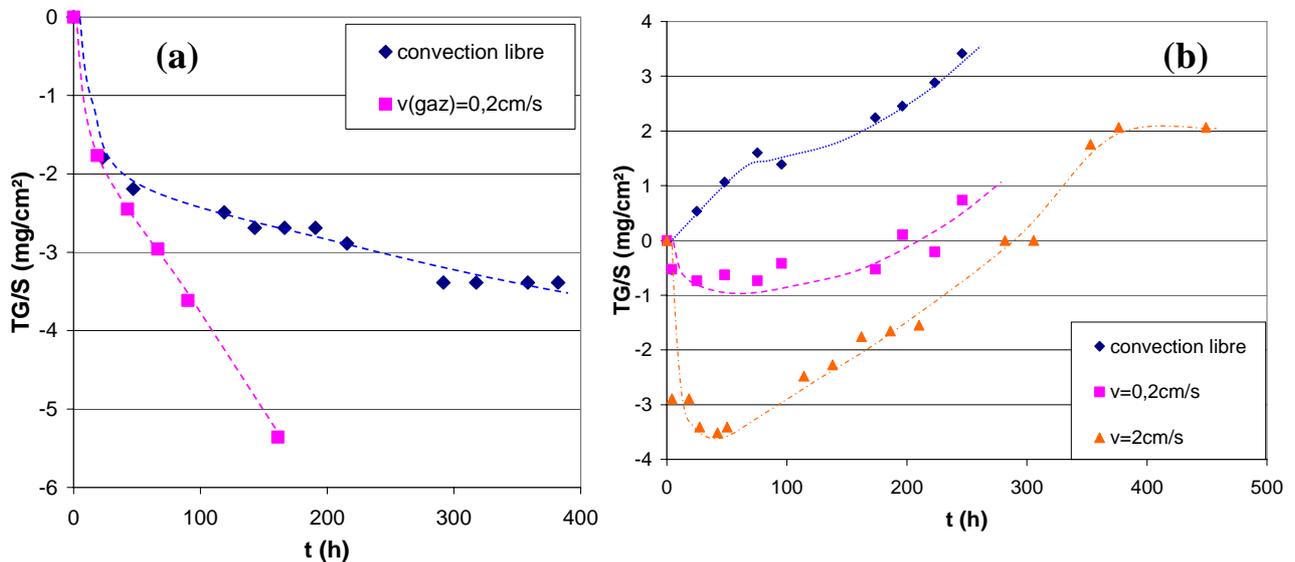


Figure IV-29 : Effet de la vitesse des gaz sur la variation de masse globale mesurée pour l'oxydation de la fissure plane modèle (a) à 550°C et (b) à 700°C sous air humide (ouverture de fissure $\approx (9\pm 1) \mu\text{m}$)

A 550°C, quelle que soit la vitesse des gaz (convection libre ou flux continu ($v=0,2 \text{ cm/s}$)), pour une fissure matricielle de $(4,6\pm 0,1) \mu\text{m}$ sous convection libre et de $(9\pm 4) \mu\text{m}$ sous flux continu les calculs prédisent que la cicatrisation n'a pas lieu. Ce résultat est en accord avec les variations de masse mesurées expérimentalement. En effet, à 550°C, quelle que soit la vitesse des gaz, seule une perte de masse est enregistrée sur toute la durée de l'essai d'oxydation. Cette perte de masse est liée à la consommation de l'interphase de carbone ainsi qu'à la volatilisation de l'oxyde de bore. L'augmentation de la vitesse des gaz conduit à une augmentation de la perte de masse. Ceci est lié notamment à une augmentation de la vitesse de volatilisation du B_2O_3 par renouvellement de l'atmosphère gazeuse sous flux continu d'air humide ($v(\text{gaz})=0,2 \text{ cm/s}$).

A 700°C, le temps estimé de cicatrisation de fissures matricielles d'environ $9 \mu\text{m}$ d'ouverture est de $(0,6\pm 0,4) \text{ h}$ sous flux continu avec $v(\text{gaz})=0,2 \text{ cm/s}$, de $(1,2\pm 0,3) \text{ h}$ sous flux continu avec $v(\text{gaz})=2 \text{ cm/s}$ et de $(0,8\pm 0,2) \text{ h}$ sous convection libre. Expérimentalement, à 700°C, l'augmentation de la vitesse des gaz conduit à une augmentation de la variation de masse de même qu'à 550°C. Ainsi, sous flux continu, quelle que soit la vitesse des gaz ($0,2$ ou 2 cm/s), durant les 50 premières heures de l'essai, seule une perte de masse est observée, signe que la vitesse de volatilisation du B_2O_3 est supérieure à celle de sa formation. La perte de masse maximale est d'autant plus importante que la vitesse des gaz est élevée. Puis, un gain de masse est observé, lié à la formation d'un oxyde plus stable. La vitesse de volatilisation diminue et devient inférieure à celle d'oxydation (même si la vitesse d'oxydation diminue avec le temps puisque la vitesse de diffusion de l'oxygène décroît). Par contre, sous convection libre ($v\approx 0 \text{ cm/s}$), le processus de cicatrisation est immédiat puisque seule une prise de masse est observée et ce dès les premiers instants de l'essai.

Plus la vitesse des gaz est élevée, plus le processus de cicatrisation est retardé dans le temps de par l'augmentation de la vitesse de volatilisation du B_2O_3 dû au renouvellement de l'atmosphère gazeuse (évacuation des espèces $H_xB_yO_z$ favorisée).

A $700^\circ C$, la cicatrisation peut avoir lieu même si une perte de masse est observée. En effet, de même que précédemment, un écoulement de l'oxyde hors de la fissure, à l'origine d'une augmentation de la vitesse de volatilisation, peut retarder la reprise en masse attendue (accompagnant la cicatrisation d'une fissure).

► Observations morphologiques

Les surfaces obtenues par séparation des fissures planes modèles oxydées à $550^\circ C$ et $700^\circ C$ sous deux conditions de flux ont été observées au MEB afin de mettre en évidence un effet de la vitesse des gaz sur la localisation de l'oxyde sur la surface (Figure IV-30 et Figure IV-31).

Les fissures oxydées à $700^\circ C$ sous air humide sous trois conditions de flux enrobée et polie ont été observées au MEB afin de mettre en évidence la consommation des couches de B_4C le long de la fissure (Figure IV-32).

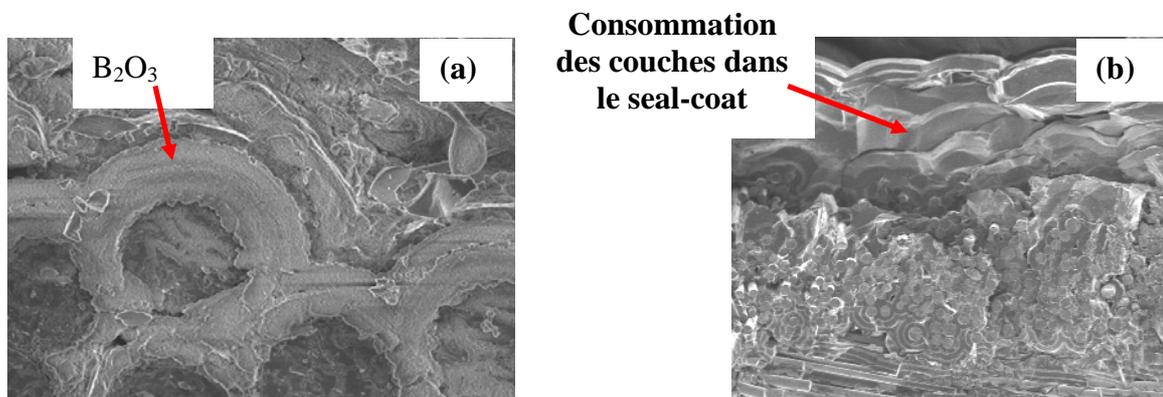


Figure IV-30 : Observation MEB de la surface après séparation d'une fissure modèle oxydée 215 h sous air ambiant à $550^\circ C$ ($P(H_2O)=1,9$ kPa, $v(gaz) \approx 0$ cm/s, ouverture= $4,6$ μm)
(a) oxyde formé autour des fibres SiC et (b) observation du seal-coat

Ainsi, à $550^\circ C$, quelle que soit la vitesse des gaz, la couche d'oxyde n'est présente qu'au cœur du matériau et non sur le seal-coat (Figure IV-30). De plus, il a été observé sous convection libre d'air humide que, compte tenu de la forte viscosité du B_2O_3 à cette température, l'oxyde formé reste localisé sur la couche matricielle de B_4C dont il résulte (« auréole » autour des fibres SiC) (Figure IV-30). En complément, une analyse par spectroscopie d'électrons Auger a été faite sur l'auréole entourant la fibre de SiC sur une fissure modèle oxydée à $550^\circ C$ sous convection libre d'air ambiant. Celle-ci met en évidence la formation exclusive de B_2O_3 au dessus de la couche de B_4C . Ceci montre qu'aux basses températures : (i) l'écoulement du B_2O_3 est limité, (ii) l'augmentation des vitesses d'oxydation des matériaux à base de SiC par mise en contact avec du B_2O_3 ne peut pas se produire et (iii) la cicatrisation ne pourra se faire que localement à cœur de la fissure.

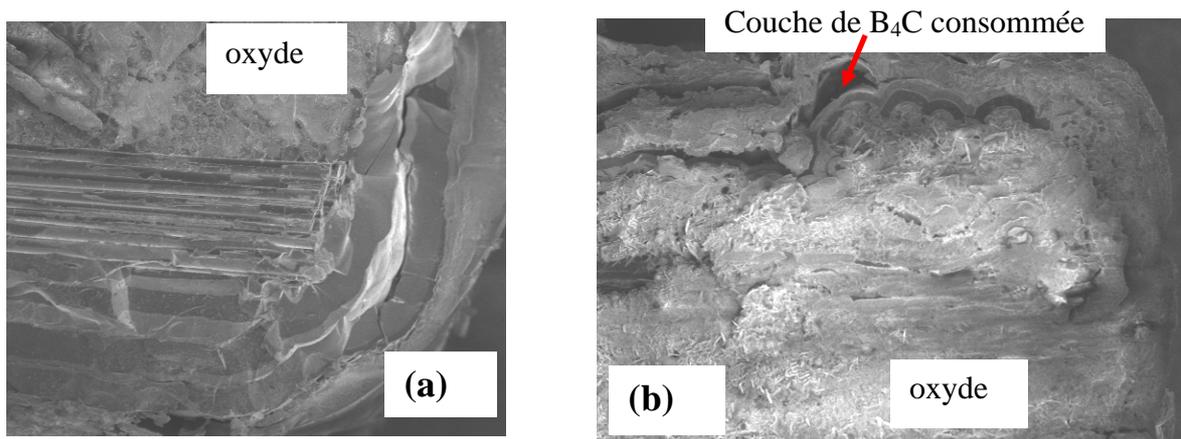


Figure IV-31 : Observation au MEB de la fissure modèle après 245h d'oxydation sous air humide à 700°C ($P(H_2O) \approx 1,5$ kPa ; ouverture= (9 ± 1) μ m)
 (a) sous convection libre et (b) sous flux continu ($v(\text{gaz})=0,2$ cm/s)

Sur la Figure IV-32 est reporté le gradient de consommation de B_4C le long et de part et d'autre de la fissure modèle dans le cas d'un essai d'oxydation de 250 h à 700°C sous 1,5kPa d'eau pour une vitesse des gaz de 0,2 cm/s et sous convection libre.

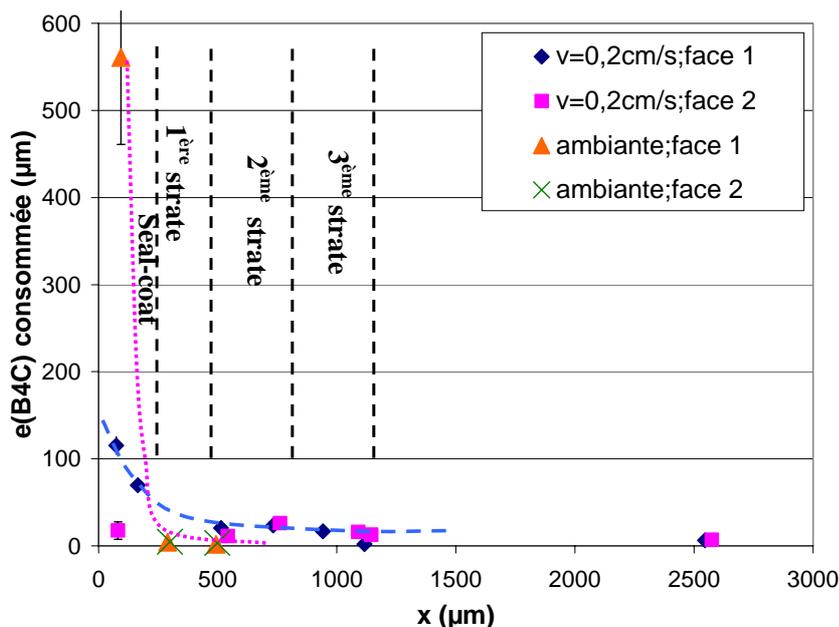


Figure IV-32 : Effet de la vitesse des gaz sur l'épaisseur de B_4C consommée en fonction de la position dans la fissure mesurée après environ 300 h à 700°C sous air humide ($P(H_2O) \approx 1,5$ kPa, $P(O_2)=20$ kPa)

A 700°C, quelle que soit la vitesse des gaz, les faces obtenues par séparation de la fissure sont couvertes d'oxyde intégralement à l'exception du seal-coat (l'oxyde peut y avoir été arraché lors de la séparation). De plus, la consommation des couches de B_4C au niveau du seal-coat semble être d'autant plus étendue que la vitesse des gaz est élevée (Figure IV-31). De plus à 700°C, la consommation des couches de B_4C a essentiellement lieu au niveau du seal-coat et des 2 premiers fils longitudinaux (Figure IV-32). Le cœur du matériau est protégé et nappé par de l'oxyde formé proche de la surface et ce pour les 2 conditions de flux (la consommation de B_4C devient difficilement mesurable au niveau de la 3^{ème} strate (seulement quelques μ m)). A titre d'exemple, sous convection libre, la consommation de B_4C se produit

et donc est mesurable uniquement dans le seal-coat (Figure IV-33a). La fissure est bouchée par de l'oxyde sur toute sa longueur (Figure IV-33b).

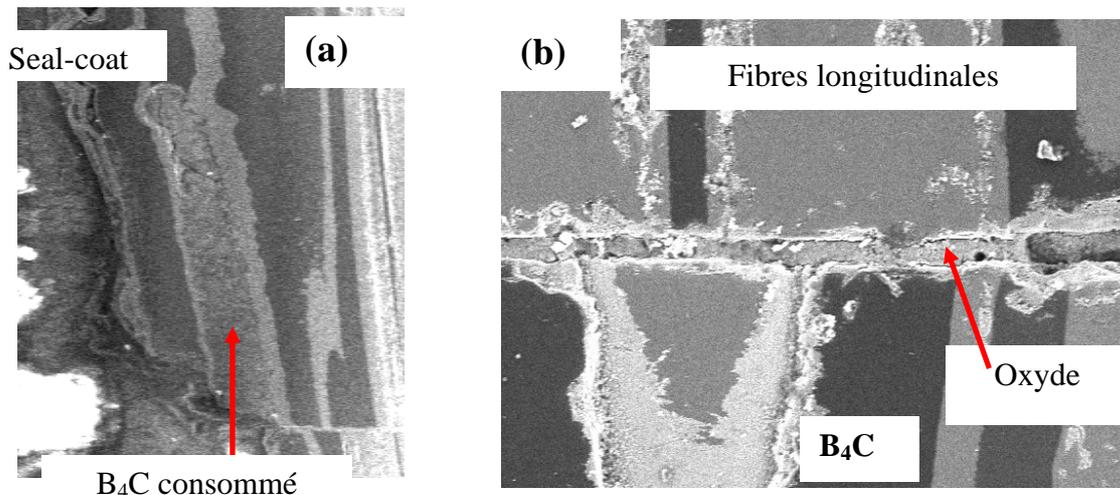


Figure IV-33 : Observation au MEB de la fissure modèle après 245h d'oxydation sous convection libre à 700°C ($P(\text{H}_2\text{O})=1,2$ kPa ; ouverture de fissure= $9\ \mu\text{m}$)
(a) dans le seal-coat et (b) dans un fil longitudinal au cœur de l'échantillon

De ce fait, plus la vitesse de gaz est faible, plus le processus d'autocicatrisation est efficace avec un remplissage de la fissure par de l'oxyde (y compris au niveau de surfaces à cœur non oxydées). La consommation du B₄C reste essentiellement localisée dans le seal-coat (Figure IV-33). Ces résultats sont en accord avec les calculs des temps de cicatrisation et sa localisation (dans le seal-coat).

Ainsi, l'augmentation de la vitesse des gaz conduit à une consommation plus importante des couches de B₄C des strates internes au dépend de celles du seal-coat. En effet, de larges chemins de diffusion de l'oxygène restant ouverts, les couches plus à cœur participent d'autant plus à la formation du bouchon.

Finalement, à 700°C, l'augmentation de la vitesse des gaz conduit à une participation des couches plus à cœur du composite.

► Caractérisations de la couche d'oxyde

Un décapage de la surface obtenue après séparation des deux faces d'une fissure oxydée à 550°C sous convection libre a été effectué afin de déterminer la composition réelle de l'oxyde (élimination de la pollution de surface). A 550°C, la présence d'oxyde n'a été observé qu'à cœur de la fissure (conformément au scénario précédemment cité). L'oxyde est constitué essentiellement de B₂O₃. Le silicium étant présent sous forme oxyde et carbure, le rapport SiO₂/B₂O₃ ne peut pas être déterminé.

Le profil XPS effectué sur la fissure oxydée à 700°C pour une vitesse des gaz élevée de 2 cm/s Figure IV-34 montre par comparaison avec celui effectué à plus faible vitesse des gaz (Figure IV-28) :

- le rapport SiO₂/B₂O₃ augmente à cœur de la fissure avec la vitesse des gaz passant de 0,05 (95% molaire de B₂O₃) sous convection libre à 0,08 (92% molaire de B₂O₃) pour une vitesse des gaz de 0,2 cm/s et à 0,3 (77% molaire de B₂O₃) pour une vitesse des gaz de 2 cm/s. Toutefois, la composition du liquidus n'a pas été atteinte (64% molaire de B₂O₃).

- le rapport SiO₂/B₂O₃ est plus important (environ égal à 1, équivalent à 50% molaire de B₂O₃) en bordure de la fissure (et devient supérieur à la composition du liquidus), la volatilisation du B₂O₃ étant augmentée. Une précipitation de la silice devrait donc s'être produite.

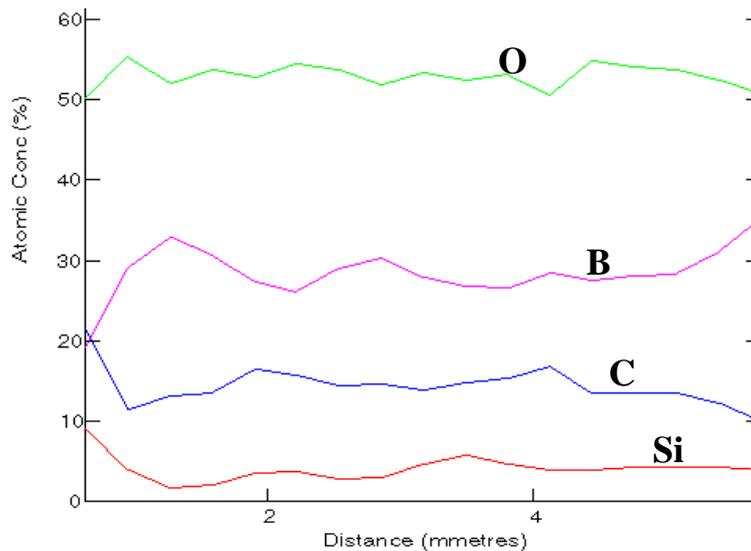


Figure IV-34 : Profil XPS de concentration en ligne lors de la traversée d'une fissure d'un côté à l'autre du composite oxydée 400 h à 700°C sous flux continu d'air humide ($P(\text{H}_2\text{O})=1,5$ kPa, $P(\text{O}_2)=20$ kPa, $v(\text{gaz})=2$ cm/s)

L'augmentation de la vitesse des gaz entraîne un accroissement de la concentration en oxygène à cœur de la fissure puisque la cicatrisation est d'autant moins présente proche des bords. Ainsi, les couches riches en SiC peuvent s'oxyder plus rapidement et ce d'autant plus qu'elles sont en contact avec l'oxyde de bore. De plus, à plus forte vitesse des gaz, le flux de volatilisation du B_2O_3 est plus important conduisant à un enrichissement en silice de l'oxyde. Finalement, pour une vitesse des gaz élevée, les strates fibreuses plus à cœur sont obligées de participer au processus de cicatrisation, les couches en surface n'assurant plus le bouchage de la fissure.

IV-5)-c. Effet du cyclage thermique

La cicatrisation des fissures matricielles dépend de la capacité des différentes couches matricielles à produire rapidement une quantité d'oxyde importante. De plus, une fois ce bouchon d'oxyde formé, il faut s'assurer de son maintien au cours du temps lorsque le matériau est soumis notamment à des cyclages thermiques :

- abaissement de la température par rapport à celle de formation de l'oxyde
- augmentation de la température par rapport à celle de formation de l'oxyde

Des essais d'oxydation ont été menés sur des fissures planes dans un composite réel sous atmosphère humide afin d'étudier la tenue du bouchon d'oxyde. Les deux températures retenues pour le cyclage thermique sont 550°C (non cicatrisation de la fissure attendue) et 700°C (cicatrisation rapide de la fissure). Les variations de masse ont été mesurées lors de ces cyclages thermiques sous flux continu d'air humide ($P(\text{H}_2\text{O})=1,5$ kPa, $P(\text{O}_2)=20$ kPa, $v(\text{gaz})=0,2$ cm/s).

► Cyclage actif/passif

- Variations de masse

Dans le cas du cyclage thermique 550°C/700°C, seule une perte de masse est enregistrée durant les 90h de l'essai à 550°C en accord avec l'essai précédent dans les mêmes conditions (§ IV-5)-a) (Figure IV-35). Celle-ci est due à la volatilisation de l'oxyde de bore et à l'oxydation active des interphases de carbone. Par contre, dès que la fissure plane modèle est portée à 700°C, un rapide gain de masse se produit. En effet, un gain en masse est attendu lors

d'une oxydation à 700°C d'une fissure plane modèle, avec l'oxydation passive des dépôts de B₄C et Si-B-C.

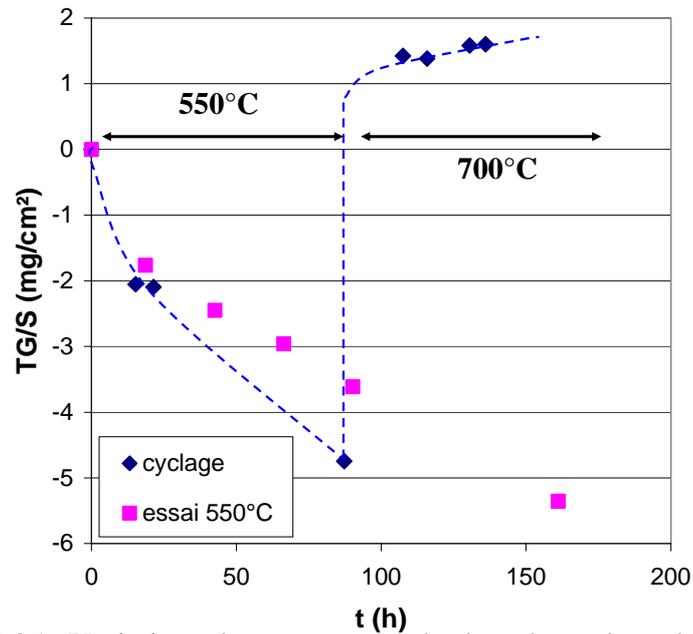


Figure IV-35 : Variations de masse mesurées lors du cyclage thermique : 90 h à 550°C puis 50 h à 700°C sous flux continu d'air humide ($P(\text{H}_2\text{O})=1,5$ kPa, $v(\text{gaz})=0,2$ cm/s)

- Observations morphologiques

L'échantillon ayant subi un cyclage thermique (90 h à 550°C puis 50 h à 700°C) a été observé au MEB afin de mettre en évidence la localisation de l'oxyde dans la fissure (Figure IV-36b) et son étalement sur les surfaces (obtenues après séparation de la fissure) (Figures IV-36a).

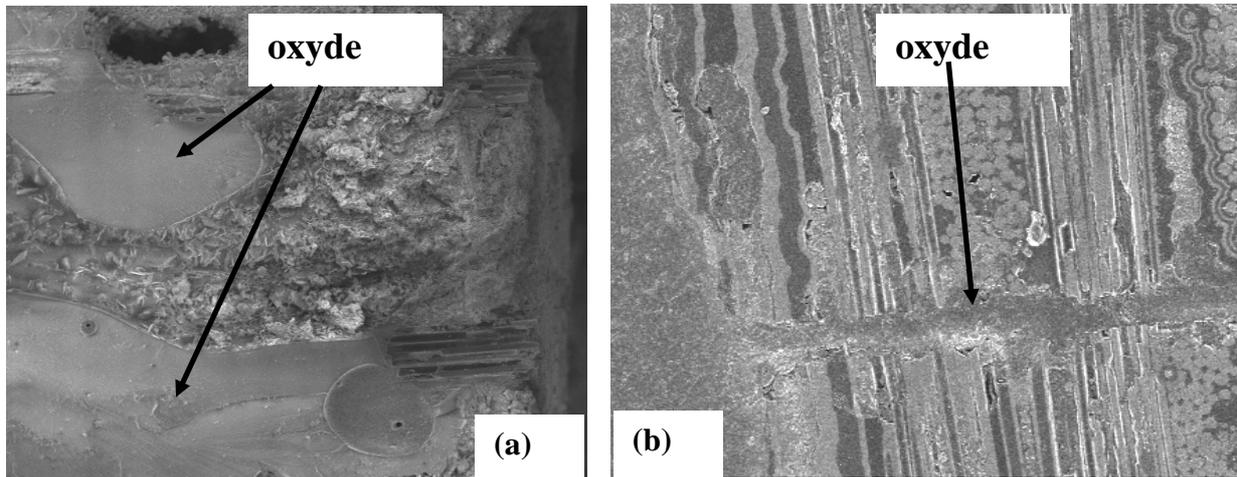


Figure IV-36 : Observation au MEB (a) de la surface obtenue par séparation de la fissure modèle et (b) de la section polie de la fissure après un cyclage thermique 90 h à 700°C et 70 h à 550°C sous air humide ($P(\text{H}_2\text{O})\approx 1,5$ kPa ; ouverture de fissure= (9 ± 1) μm , $v(\text{gaz})=0,2$ cm/s)

Lors de la séparation des faces de la fissure, la rupture a pu se produire soit proche du matériau (surface plus rugueuse) ou dans la couche d'oxyde (surface fragile) (Figure IV-36a). L'oxyde formé s'est écoulé dans la fissure et non vers l'extérieur, permettant ainsi son bouchage (Figure IV-36b).

Sur la Figure IV-37 est reporté le gradient de consommation de B_4C le long et de part et d'autre de la fissure plane modèle ayant subi un cyclage thermique (90 h à $550^\circ C$ puis 50 h à $700^\circ C$) sous flux continu d'air humide ($P(H_2O)=1,5$ kPa, $P(O_2)=20$ kPa, $v(gaz)=0,2$ cm/s).

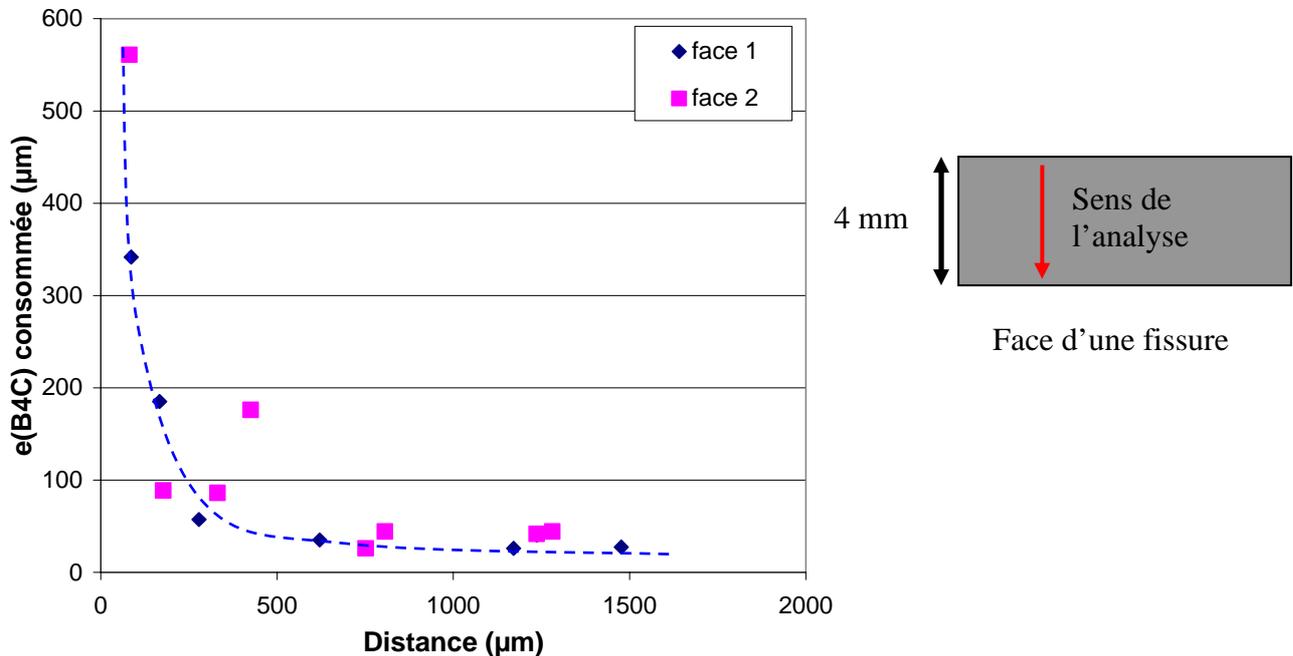


Figure IV-37 : Epaisseur de B_4C consommée en fonction de la position dans la fissure ayant subi un cyclage thermique (90 h à $550^\circ C$ puis 50 h à $700^\circ C$) sous flux continu d'air humide ($P(H_2O) \approx 1,5$ kPa, $P(O_2)=20$ kPa, $v(gaz)=0,2$ cm/s)

Les épaisseurs de B_4C consommées le long de la fissure lors de ce cyclage thermique sont comparées à celle mesurées lors d'un essai d'oxydation d'une fissure plane modèle à $700^\circ C$ pendant une durée totale égale. Les épaisseurs consommées sont nettement plus élevées dans le cas du cyclage à la fois dans le seal-coat et à cœur du composite (les épaisseurs étant multipliées par cinq).

- Caractérisation de la couche d'oxyde

La surface obtenue par séparation de la fissure modèle oxydée 90h à $550^\circ C$ puis 50h à $700^\circ C$ présentant un taux de carbone trop important sur le profil de concentration XPS, des découpes ont été fait à plusieurs endroits de la surface afin de pouvoir déterminer le rapport SiO_2/B_2O_3 (Figure IV-38a et IV-38b).

Un gradient en silice est observé lors de la traversée d'une fissure d'un côté à l'autre du composite. Le rapport SiO_2/B_2O_3 passe de 0,4 au centre à 1,4 sur le bord. La composition du liquidus a été atteinte en bordure de la fissure mais pas à cœur.

La teneur élevée en silice mise en évidence en bordure de la fissure est liée d'une part à une oxydation plus importante des couches riches en SiC (la concentration en oxygène étant plus importante en bordure de la fissure) et d'autre part à la volatilisation de l'oxyde de bore (responsable d'un enrichissement local en silice).

Lors des 90 h d'essai d'oxydation à $550^\circ C$, l'oxyde formé à cœur de la fissure est constitué quasi uniquement de B_2O_3 . Ainsi, l'oxyde obtenu à cœur de la fissure après le cyclage thermique à $700^\circ C$ est toujours riche en B_2O_3 . Par ailleurs, l'oxyde formé en bordure de la fissure étant très riche en silice, sa viscosité est fortement augmentée ce qui pourrait limiter son écoulement et/ou la diffusion de SiO_2 au sein de la fissure.

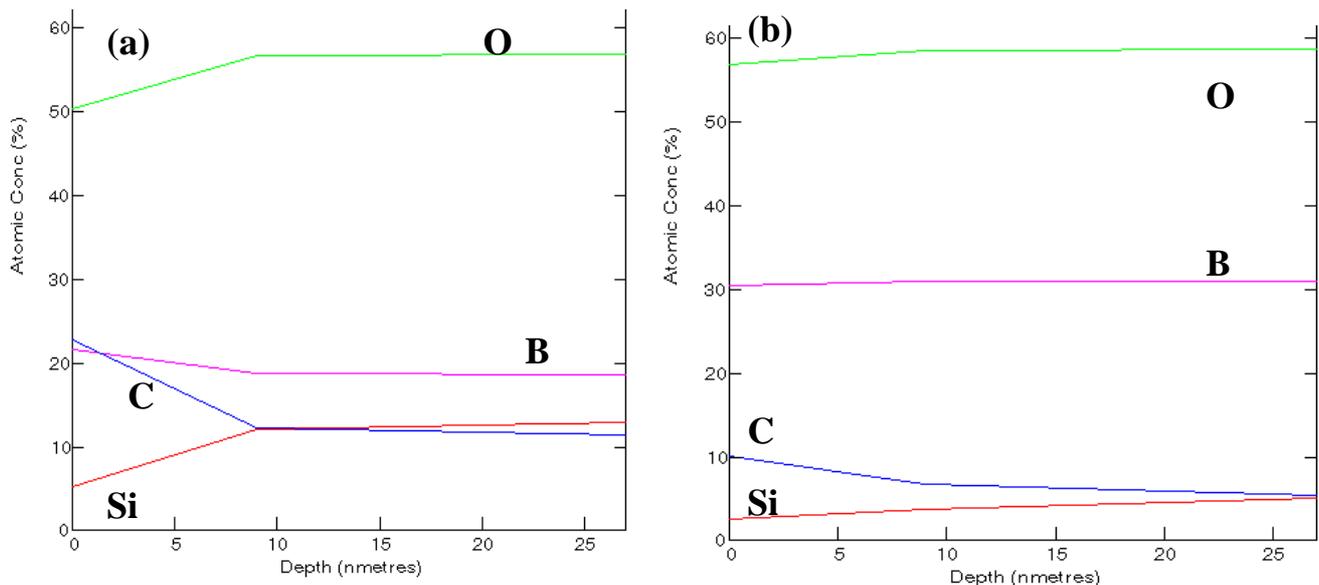


Figure IV-38 : Profil XPS de concentration (a) en bordure de la fissure et (b) à coeur du composite ayant subi 90 h à 550°C puis 50 h à 700°C sous flux continu d'air humide ($P(\text{H}_2\text{O})=1,5 \text{ kPa}$, $P(\text{O}_2)=20 \text{ kPa}$, $v(\text{gaz})=2 \text{ cm/s}$)

Lors d'un cyclage thermique de type actif/passif, l'oxydation des constituants a certainement été amorcée par le cycle à 550°C. De plus, la consommation sur une grande épaisseur des couches de B_4C entraîne la formation de chemin d'accès plus large pour l'oxygène vers le coeur de la fissure. Ainsi, les couches riches en SiC s'oxyderont plus rapidement (d'autant plus qu'elles sont en contact avec du B_2O_3). La participation des couches riches en SiC au processus de cicatrisation conduit à la formation d'un oxyde borosilicaté plus stable vis-à-vis de l'eau.

► Cyclage passif/actif

- Variation de masse

Lors du cyclage thermique 700°C/550°C, le comportement observé durant les 90 heures à 700°C est identique à celui obtenu précédemment (compte tenu de la dispersion des valeurs expérimentales suite à l'hydratation possible de l'oxyde lors de la sortie du four) (Figure IV-39). La reprise en masse progressive de l'échantillon après environ 100 h d'essai est liée à la stabilisation de l'oxyde vis-à-vis de l'eau (suite à son enrichissement en silice). A la suite du cycle réalisé à 700°C, la fissure est alors cicatrisée par un oxyde borosilicaté dont la teneur en silice est de 8% molaire (% montré comme inférieur à la composition du liquidus à 700°C qui est de 36% molaire). Lors du passage à 550°C, une stabilisation de la variation de masse est observée sur environ 50 h. L'abaissement de température conduit respectivement à une diminution de la volatilisation de l'oxyde (phénomène thermoactivé) et de la vitesse d'oxydation des couches matricielles (les espèces oxydantes devant diffuser à travers un bouchon cicatrisant). En effet, les couches matricielles des premières strates fibreuses sont moins réactives (largement consommées et par conséquent protégées lors du cycle à 700°C). La stabilisation de la variation de masse est sans doute momentanément liée à une compensation entre ces deux processus. Puis, une perte de masse est enregistrée, en accord avec le comportement déjà observé lors de l'essai à 550°C dans les mêmes conditions.

Lors du passage de 700 à 550°C, la composition du borosilicate saturée en silice (donnée par le liquidus) est appauvrie en silice. Respectivement, dans la fissure, avec le passage à 550°C, une partie importante de la silice doit précipiter. La variation de masse globale montre qu'elle ne participe plus à la stabilisation du bouchon. Le borosilicate présentant la composition du liquidus à 550°C se volatilise et un réseau de silice poreux est attendu en entrée de la fissure puis progressivement le long de celle-ci. Cette silice est non protectrice puisque le comportement global se rapproche de celui observé précédemment à 550°C (après un court temps de latence permettant au système d'atteindre l'équilibre). La perte de masse est due soit à une augmentation progressive de la volatilisation de l'oxyde par réouverture de chemins d'accès pour l'oxygène, soit à la forte diminution de réactivité des couches matricielles des premières strates (de par leur forte consommation à 700°C).

Toutefois, la vitesse de volatilisation étant proportionnelle à la section de la fissure, le vieillissement du bouchon (responsable de la formation d'un réseau de silice poreux) et donc la réouverture des chemins d'accès est au moins accélérée d'un facteur dix par rapport à une fissure d'environ 1 µm d'ouverture dans un composite réel.

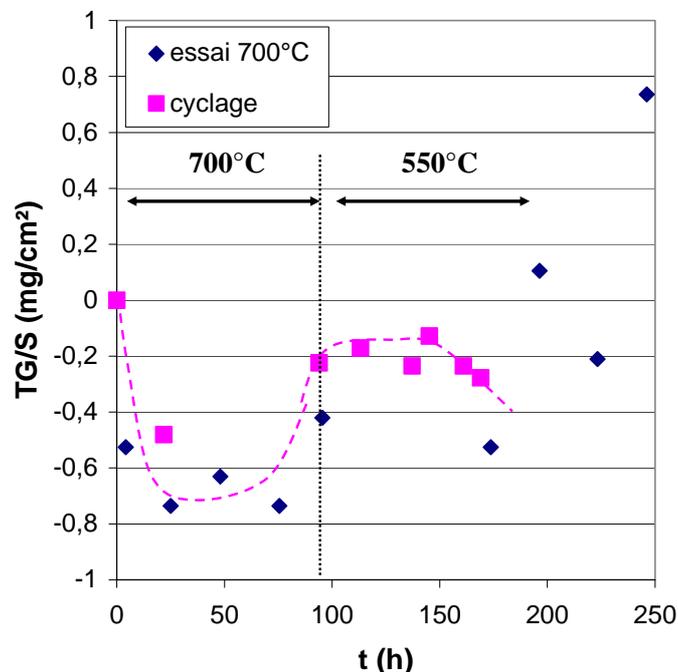


Figure IV-39 : Variations de masse mesurées lors d'un cyclage thermique :
90 h à 700°C puis 70 h à 550°C sous flux continu d'air humide
($P(\text{H}_2\text{O})=1,5$ kPa, $v(\text{gaz})=0,2$ cm/s)

- Observations morphologiques

L'oxyde formé a recouvert la surface obtenue après séparation de la fissure plane modèle ayant subi un cyclage thermique 700°C/550°C (Figure IV-40a). De plus, la fissure est apparemment uniformément bouchée (Figure IV-40b).

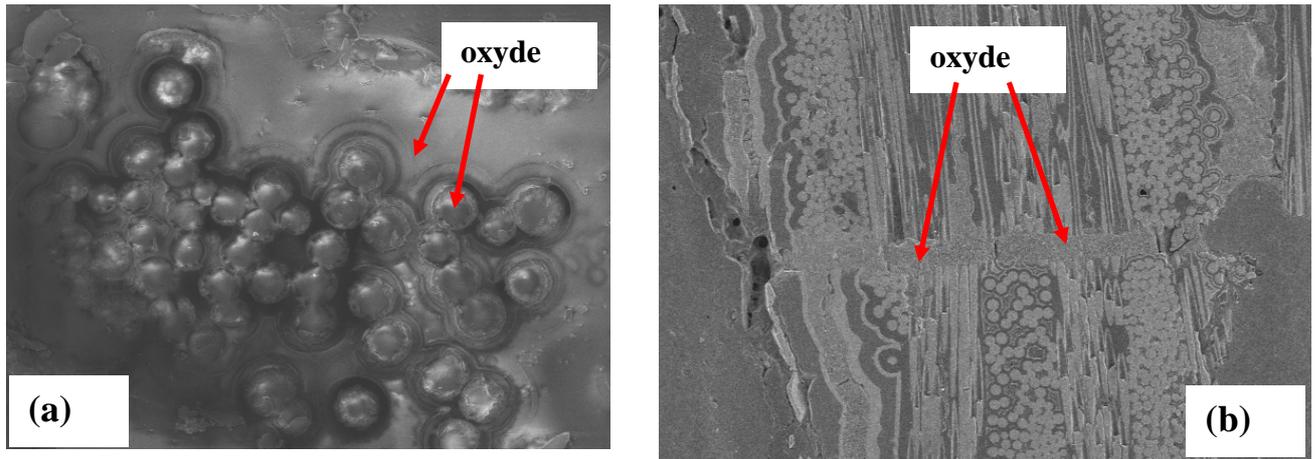


Figure IV-40 : Observation au MEB des fissures ayant subi des cyclages thermiques (a) 90 h à 550°C puis 50 h à 700°C et (b) 90 h à 700°C puis 70 h à 550°C sous flux continu d'air humide ($P(\text{H}_2\text{O})=1,5$ kPa, $v(\text{gaz})=0,2$ cm/s)

Sur la Figure IV-41 est reporté le gradient de consommation de B_4C le long et de part et d'autre de la fissure plane modèle ayant subi un cyclage thermique (90 h à 700°C puis 70 h à 550°C) sous flux continu d'air humide ($P(\text{H}_2\text{O})=1,5$ kPa, $P(\text{O}_2)=20$ kPa, $v(\text{gaz})=0,2$ cm/s). Les épaisseurs de B_4C consommées le long de la fissure lors de ce cyclage thermique sont nettement plus élevées que celles mesurées lors d'un essai d'oxydation d'une fissure plane modèle à 700°C sans cyclage à la fois dans le seal-coat et à cœur du composite. Le passage à la température de 550°C aurait donc conduit à une importante augmentation des épaisseurs consommées à travers toute la fissure.

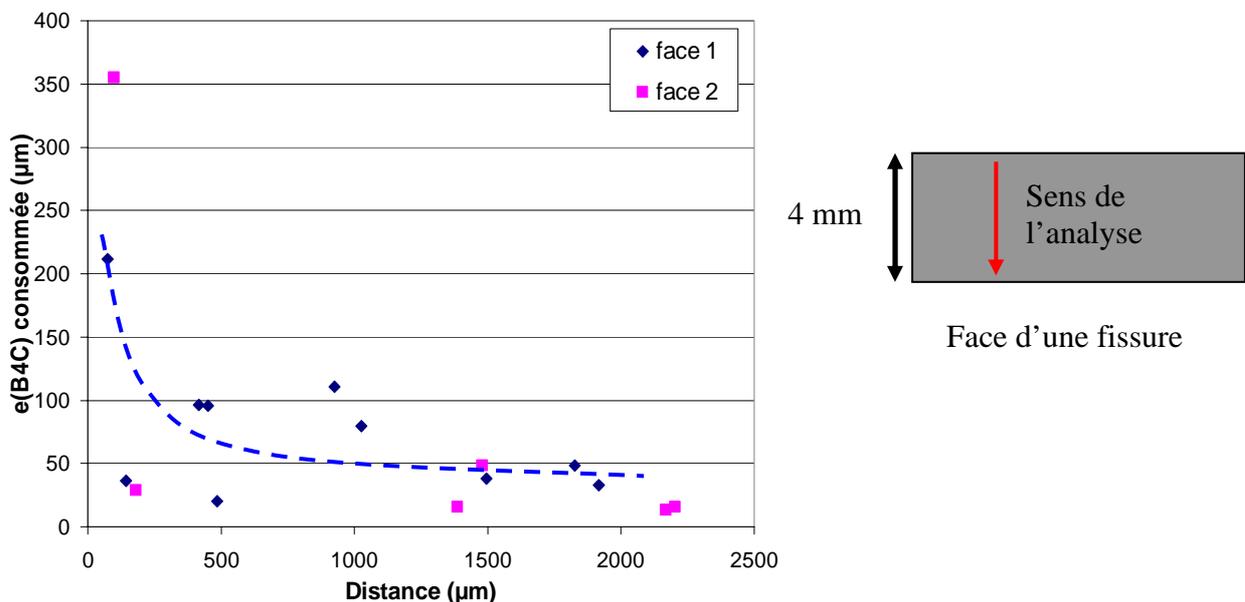


Figure IV-41 : Epaisseur de B_4C consommée en fonction de la position dans la fissure ayant subi un cyclage thermique (90 h à 700°C puis 70 h à 550°C) sous flux continu d'air humide ($P(\text{H}_2\text{O}) \approx 1,5$ kPa, $P(\text{O}_2)=20$ kPa, $v(\text{gaz})=0,2$ cm/s)

- Caractérisation de la couche d'oxyde

Un profil en ligne par XPS a été réalisé sur la surface séparée de la fissure plane modèle ayant subi un cyclage thermique (90 h à 700°C puis 70h à 550°C) sous flux continu d'air humide ($P(\text{H}_2\text{O}) \approx 1,5 \text{ kPa}$, $P(\text{O}_2) = 20 \text{ kPa}$, $v(\text{gaz}) = 0,2 \text{ cm/s}$) et sont représentées sur la Figure IV-42.

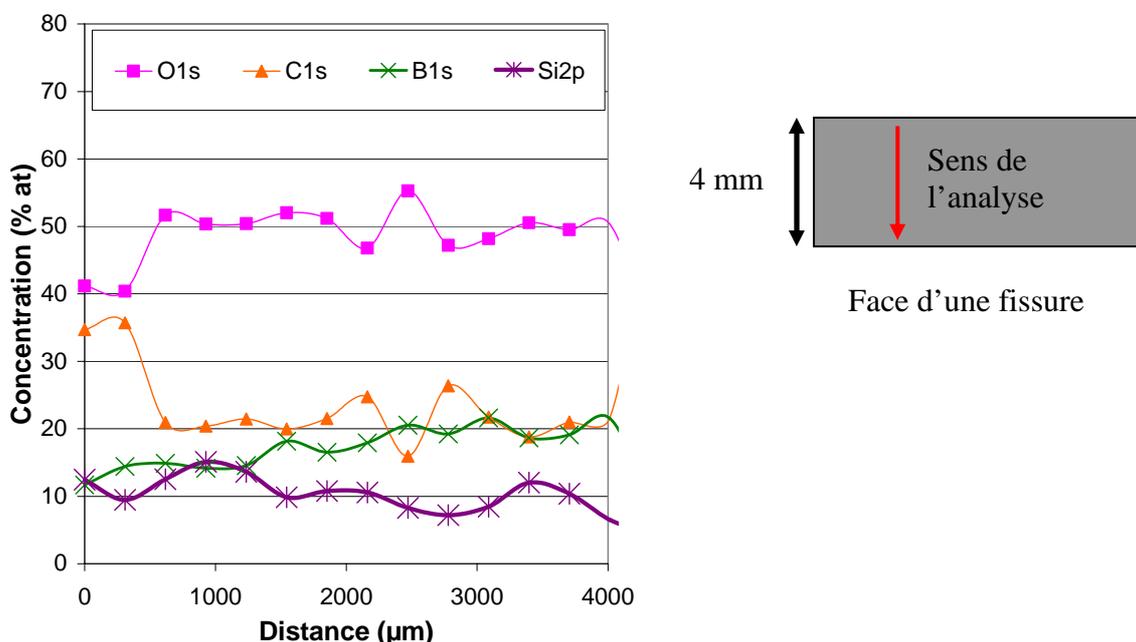


Figure IV-42 : Profil XPS de concentration en ligne lors de la traversée d'une fissure d'un côté à l'autre du composite ayant subi 90 h à 700°C puis 70 h à 550°C sous flux continu d'air humide ($P(\text{H}_2\text{O}) = 1,5 \text{ kPa}$, $P(\text{O}_2) = 20 \text{ kPa}$, $v(\text{gaz}) = 2 \text{ cm/s}$)

L'oxyde présente un rapport $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ moyen de 1,3. Ainsi, l'oxyde a une teneur en silice supérieure à celle du liquidus à 550°C. Par conséquent, le bouchon peut être constitué de grains de silice plus ou moins joints par du B_2O_3 résiduel, ce qui le rendrait poreux, suite aux 70 h d'essai à 550°C sous air humide.

► Bilan sur l'importance d'un cyclage thermique sur la cicatrisation

Un cyclage thermique de type actif/passif conduit à une cicatrisation de la fissure dès le passage à une température plus élevée. Le processus de cicatrisation est favorisé par l'ouverture de chemins d'accès pour l'oxygène vers le cœur du composite lors du cycle à basse température.

Par contre, un cyclage thermique passif/actif est plus pénalisant pour le composite. En effet, même si la fissure a été bouchée lors du cycle à haute température, le bouchon semble être détérioré suite à l'abaissement de la température. La cinétique de dégradation de l'oxyde cicatrisant est accélérée dans le cas de fissures planes et largement ouvertes telles que celles utilisées dans cette étude.

Finalement, quel que soit le cyclage thermique, les épaisseurs de B_4C consommées le long de la fissure sont beaucoup plus importantes que celles mesurées sans cyclage thermique.

IV-5)-d. Comparaison des conditions de cicatrisation expérimentales et prédites

Les essais d'oxydation de fissures planes modèles d'environ 10 µm d'ouverture ont été effectués sous air humide sous 3 conditions de flux de gaz oxydant, avec de faible pression partielle d'eau dans de l'air ($P(\text{H}_2\text{O}) \approx (1,5 \pm 0,3) \text{ kPa}$). Les échantillons oxydés ont été observés et caractérisés afin de mettre en évidence les mécanismes gérant le processus d'autocicatrisation en fonction de la température et de la vitesse des gaz.

Ainsi, on peut distinguer 2 mécanismes de cicatrisation en fonction de la température :

- aux faibles températures (550°C), seuls quelques pontages d'oxyde ont été observés au niveau du cœur du matériau ainsi qu'une consommation importante des couches de B₄C tout au long de la fissure sans que l'oxyde ne soit présent (oxydation active)

- pour des températures supérieures ou égales à 650°C, la cicatrisation de la fissure est totale. Le bouchon cicatrisant a été formé quasiment uniquement à partir de l'oxydation des couches matricielles dans le seal-coat. Les couches riches en SiC participent au processus de cicatrisation conduisant à la formation d'un borosilicate plus stable vis-à-vis de l'eau.

Les estimations théoriques, en accord avec les résultats expérimentaux, montrent qu'une cicatrisation à basse température sous atmosphère humide peut se produire uniquement à cœur du matériau. Les temps locaux de cicatrisation sont estimables à partir des lois cinétiques d'oxydation de B₄C et de volatilisation du B₂O₃ précédemment obtenues.

Par contre, pour des températures supérieures à 600°C, la cicatrisation peut avoir lieu même si une perte de masse est observée. En effet, l'écoulement de l'oxyde hors de la fissure conduit à augmenter la vitesse de volatilisation de l'oxyde.

De plus, quelle que soit la température, l'augmentation de la vitesse des gaz conduit à un retard de la cicatrisation de fissures matricielles ainsi qu'à une modification de la localisation de la cicatrisation (plus à cœur de la fissure).

Un autre paramètre majeur qui intervient dans la durée de vie des composites à matrice autocicatrisante est le cyclage thermique qu'il a subi au cours de son utilisation. Un cyclage actif/passif conduira à une cicatrisation de la fissure dès le passage à une température plus élevée. Par contre, lors d'un cyclage passif/actif, le bouchon d'oxyde formé lors du cycle à haute température subit un abaissement de son pouvoir cicatrisant suite à l'abaissement de la température qui le rendrait à priori poreux. Dans le cas de fissures modèles largement ouvertes, l'accélération du vieillissement du bouchon, observée expérimentalement, est liée à une volatilisation de l'oxyde de bore d'autant plus importante (proportionnelle à la section de la fissure) pouvant conduire à la réouverture de chemin d'accès pour l'oxygène vers le cœur du matériau pour un temps d'environ 50 heures.

De plus, ces cyclages conduisent à une consommation plus importante des couches de B₄C au niveau du seal-coat et sur toute la largeur du composite.

IV-6) Bilan sur l'auto-cicatrisation des composites réels

Dans l'étude expérimentale de la cicatrisation de fissures matricielles, celles-ci sont considérées planes, traversant l'ensemble du composite et possédant une ouverture de l'ordre de la dizaine de microns. Par contre, au sein d'un composite réel, les fissures matricielles sont supposées avoir une ouverture plus faible et être déviées entre les différents constituants matriciels avant l'interface fibre/matrice. Ce phénomène de déviation contribue à diminuer la pression partielle en oxygène et en vapeur d'eau en fond de fissure ainsi que la vitesse d'évacuation des espèces gazeuses formées par les processus d'oxydation ou de volatilisation.

Sous atmosphère humide, la volatilisation de l'oxyde de bore est importante et ce dès les basses températures (de l'ordre de 460°C). Dans le cas de la fissure modèle, la volatilisation est limitée par la convection forcée, c'est-à-dire par l'évacuation des espèces gazeuses formées. Dans un composite réel, les fissures matricielles étant déviées, leur tortuosité peut modifier le mécanisme limitant la volatilisation (§ II-4)-e) (Rel. IV-5).

$$\frac{Q(\text{convectif})}{Q(\text{diffusif})} = \frac{e(\text{ext})}{e(\text{locale})} \times L \times \frac{Vm}{D(H_x B_y O_z)} = \gamma \times L \times \frac{Vm}{D(H_x B_y O_z)} > 1 \quad (\text{Rel. IV-5})$$

Un paramètre gamma est défini comme le rapport de l'ouverture de la fissure sur l'ouverture locale (l'ouverture locale de la fissure étant fixée à $0,05 \mu\text{m}$) (Figure IV-43).

La volatilisation est limitée par la diffusion dans la fissure si le flux diffusif est inférieur au flux convectif, c'est-à-dire si la fissure est très longue ou voit sa section se réduire localement lors de sa propagation. Les conditions géométriques de la fissure pour lesquelles le flux diffusif devient plus faible que le flux convectif ont été déterminées. Un gradient de concentration des espèces $\text{H}_x\text{B}_y\text{O}_z$ dans la fissure en résulte avec un maximum au droit des couches de B_4C et proche de zéro en bordure de la fissure.

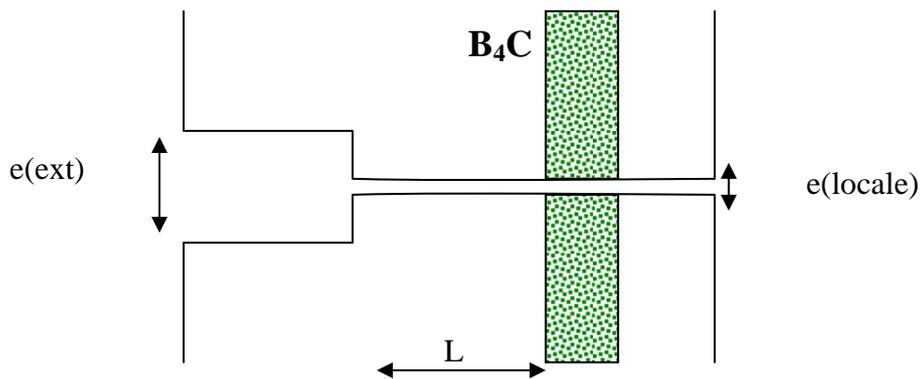


Figure IV-43 : Schéma du rétrécissement local de la fissure considéré

Sur la Figure IV-44, la limite entre un régime de volatilisation limité par la convection et un régime limité par la diffusion dans la fissure est reportée pour plusieurs températures et pour une vitesse des gaz de $0,2 \text{ cm/s}$ en zone froide en fonction de la longueur de diffusion et du paramètre gamma.

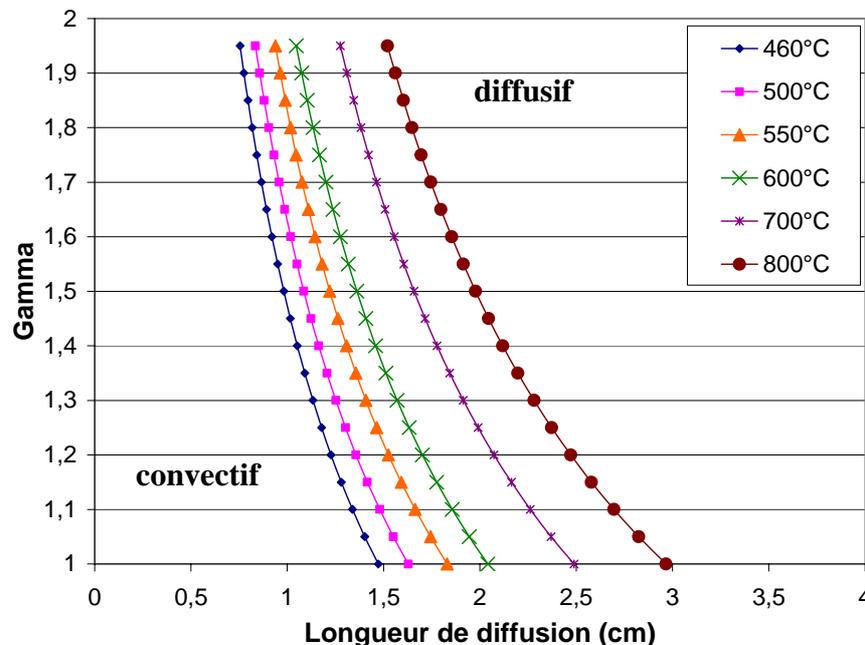


Figure IV-44 : Effet de la température sur la transition entre un régime convectif et un régime diffusif en fonction de la longueur de diffusion et du paramètre gamma ($P(\text{H}_2\text{O})=1,5 \text{ kPa}$, $v(\text{gaz})=0,2 \text{ cm/s}$)

Pour une valeur de gamma donnée, le passage en régime diffusif est décalé aux plus longues longueurs de fissure avec l'augmentation de la température.

A titre d'exemple pour une taille d'ouverture de fissure extérieure à 1 μm , il est possible de déterminer plus précisément cette transition entre un régime convectif et diffusif de volatilisation en fonction de l'ouverture locale (rétrécissement suite à la déviation) de la fissure et de sa longueur pour plusieurs températures comprises entre 460 et 800°C et pour une vitesse des gaz en zone froide de 0,2 cm/s (Figure IV-45).

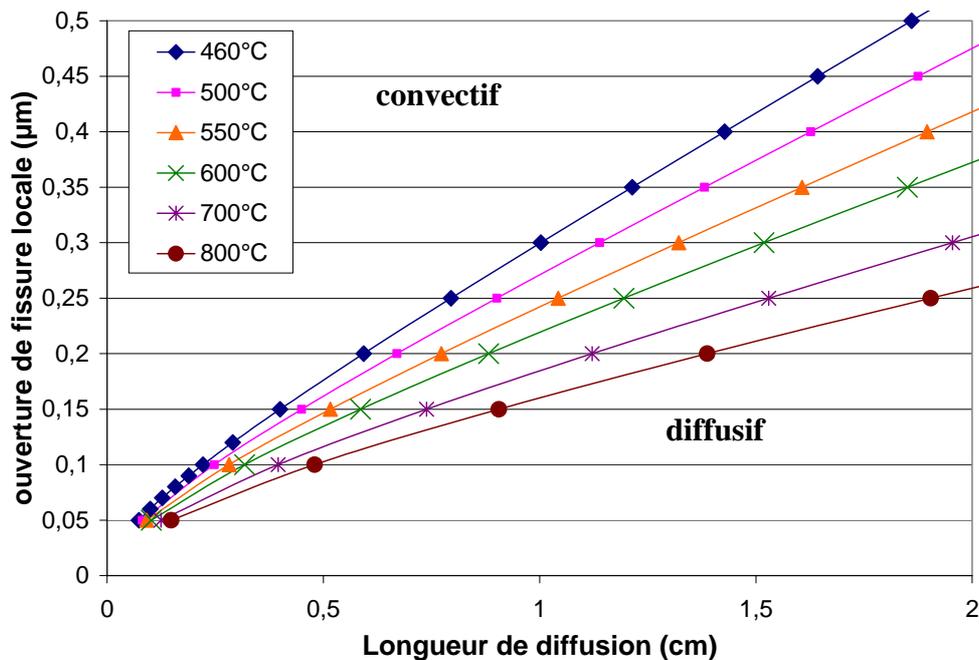


Figure IV-45 : Effet de la température sur la transition entre un régime convectif et un régime diffusif en fonction de la longueur de diffusion et de l'ouverture de fissure locale (ouverture fissure = 1 μm , $P(\text{H}_2\text{O})=1,5$ kPa, $v(\text{gaz})=0,2$ cm/s)

En se plaçant dans le domaine de volatilisation limitée par la diffusion des espèces hydroxydes le long de la fissure, il est intéressant de calculer le rapport entre le flux convectif et le flux diffusif qui est directement proportionnel au rapport de diminution de la volatilisation. La figure IV-45 montre ainsi dans quelle mesure la volatilisation peut être limitée au fond d'une fissure plus ou moins tortueuse et d'ouverture locale réduite.

A titre d'exemple, pour une fissure de 13 μm d'ouverture et une longueur de 2 cm, la volatilisation est limitée par la convection forcée. Expérimentalement, la présence d'oxyde à cœur de la fissure met en évidence qu'un appauvrissement de la concentration en eau le long de celle-ci ; la limitation de la quantité d'eau susceptible de diffuser contribue aussi à une diminution de la volatilisation de l'oxyde à cœur du matériau.

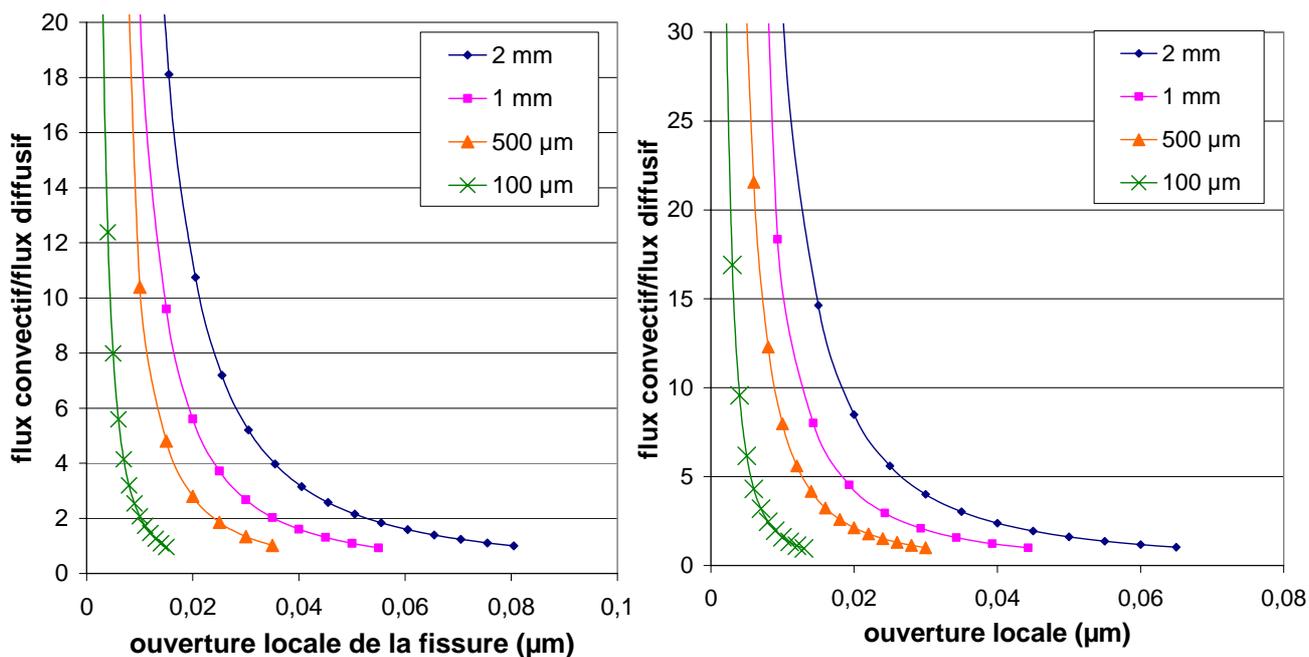


Figure IV-45 : Effet de la longueur de la fissure sur le rapport des flux convectif et diffusif en fonction de l'ouverture locale de la fissure (a) à 550°C et (b) à 700°C

Synthèse

La volatilisation de l'oxyde de bore n'est plus négligeable et ce dès les basses températures de l'ordre de 460°C sous atmosphère humide. En fonction de la température, trois domaines doivent être considérés de par les modifications des espèces hydroxydes formées (en accord avec les équilibres thermodynamiques). L'addition de silice à l'oxyde de bore entraîne une diminution de la vitesse de volatilisation par formation de liaisons Si-O-B.

A basse température, l'oxydation de B₄C est active sous atmosphère humide. A taux d'humidité constant, la température de transition à un régime passif dépend de la vitesse des gaz. De plus, l'effet des deux espèces oxydantes est découplé : la formation de l'oxyde est liée à la réaction du B₄C avec l'oxygène tandis que l'eau est responsable de la volatilisation de l'oxyde de bore.

Le comportement en oxydation de Si-B-C sous atmosphère humide est complexe en fonction de la vitesse des gaz. Pour une vitesse des gaz de 2 cm/s, une stabilisation de la variation de masse est observée à basse température suite à la formation d'une couche de silice entre le borosilicate et le dépôt de Si-B-C (l'oxyde ayant atteint la composition du liquidus). Un équilibre entre les gains de masse liés à l'oxydation et les pertes de masse associées à la volatilisation de l'oxyde apparaît atteint et persiste dans le temps.

Les temps de cicatrization de fissures matricielles ont été calculés à partir des lois cinétiques d'oxydation des couches de B₄C en fonction des paramètres influents tels que la température, la vitesse des gaz et l'ouverture de la fissure. Ces conditions de cicatrization ont été vérifiées expérimentalement.

Des fissures planes modèles d'environ 10 μm d'ouverture sont cicatrization totalement pour des températures supérieures ou égales à 650°C sous air avec des pressions partielles en humidité

inférieures à 2 kPa. Pour des températures plus faibles, la cicatrisation est localisée uniquement au cœur du composite. Par ailleurs, une augmentation de la vitesse des gaz conduit à retarder la cicatrisation de la fissure matricielle et ce quelle que soit la température. L'étude des effets de cyclage thermique sur l'efficacité de la cicatrisation d'une fissure modèle d'environ 10 μm de large a mis en évidence une évolution de la composition du bouchon d'oxyde en fonction de la température atteinte et une augmentation de la consommation des couches le long de la fissure afin de maintenir le bouchon. Un cyclage thermique de type actif/passif (non cicatrisation/cicatrisation) conduit à la cicatrisation rapide de la fissure dès le passage en régime passif. Par contre, un cyclage de type passif/actif peut entraîner une dégradation de l'efficacité du bouchon cicatrisant à limiter la diffusion de l'oxygène suite à la formation d'un réseau de silice poreux. Ce phénomène sera d'autant plus rapide que la fissure est largement ouverte.

BIBLIOGRAPHIE

- [Ehrburger 1986] P. Ehrburger, P. Baranne & J. Lahaye, Inhibition of the oxidation of carbon-carbon composite by boron oxide, *Carbon* **24** [4] (1986) 495-499
- [Garitte 2006] E. Garitte, F. Rebillat & A. Guette, Cinétique d'oxydation du B₄C sous atmosphère humide, Acte de congrès Matériaux 2006 (2006) Dijon
- [Garitte 2007] E. Garitte, F. Rebillat & A. Guette, Prediction of the matrix crack cicatrisation from the oxidation kinetics of boron carbide under wet atmosphere, Acte de congrès HTC6 (2007) New Delhi (INDE)
- [Jacobson 2005] N. Jacobson, D. Myers, E. Opila & E. Copland, Interactions of water vapor with oxides at elevated temperatures, *J. of Physics and Chemistry of Solids* **66** (2005) 471-478
- [Martens 2000] R. Martens & W. Müller-Warmuth, Structural groups and their mixing in borosilicate glasses of various compositions – an NMR study, *J. Non-Crystalline Solids* **265** (2000) 167-175
- [Martin 2003] X. Martin, Oxydation/corrosion de matériaux composites (SiC_f/SiBC_m) à matrice autocicatrisante, Thèse de l'Université Bordeaux I, (2003), n° ordre 2749
- [Piquero 1993] T. Piquero, Revêtements multicouches de fibres de carbone par R.C.V.D. en vue de l'élaboration de composites à matrice métallique, Thèse de l'Université Claude Bernard Lyon I, n°292-93 (1993)
- [Wang 1998] S. Wang & J.F. Stebbins, On the structure of borosilicate glasses: a triple-quantum magic-angle spinning ¹⁷O nuclear magnetic resonance study, *J. Non-Crystalline Solids* **231** (1998) 286-290
- [Wery 2007] S. Wery, Travaux non publiés (2007)
- [Woodley 1969] R.E. Woodley, The reaction of boronated graphite with water vapour, *Carbon* **7** (1969) 609-613

Conclusion Générale

Les composites à matrice autocicatrisante (MAC) sont des matériaux à fort potentiel pour des applications dans les domaines de l'aéronautique et du spatial. En effet, le séquençage de la matrice (introduction de couches de différents carbures tels que B_4C ou Si-B-C) permet la formation d'oxydes borosilicatés cicatrisants sur une large gamme de température. Les fissures matricielles étant bouchées, la durée de vie de ces matériaux en service augmente. Toutefois, l'oxyde de bore est susceptible de se volatiliser notamment par formation d'hydroxydes par réaction avec l'eau ou encore par formation de $B_2O_3(g)$ à plus haute température. Ce phénomène va limiter l'action cicatrisante du verre dans le temps.

Les objectifs de l'étude étaient de déterminer les mécanismes d'oxydation des différents constituants de la MAC afin d'établir leurs lois cinétiques d'oxydation. La stabilité thermique et chimique des verres borosilicatés devait également être quantifiée sous différentes atmosphères gazeuses et pour plusieurs teneurs en silice. Cette étude devait également permettre de mettre en évidence l'impact des effets d'interactions pouvant intervenir entre les différents constituants de la MAC sur la capacité du composite à s'autocicatriser. L'ensemble de ces données devait permettre de prévoir les conditions de cicatrisation de fissures matricielles au sein de composites à matrice auto-cicatrisante.

La démarche expérimentale suivie a consisté à étudier dans un premier temps le comportement en oxydation de chaque constituant de la MAC. Puis, étant donné que les constituants (carbures présents initialement ou oxydes formés) sont en contact les uns avec les autres, les effets d'interaction susceptibles de se produire entre les constituants de la MAC (carbures) et l'oxyde généré in-situ ont été évalués notamment en terme d'impact sur leurs vitesses d'oxydation. Finalement, des essais d'oxydation ont été menés sur des fissures traversantes planes au sein de composites réels afin d'identifier les conditions de cicatrisation de ces fissures modèles. Le comportement du composite modèle observé a été explicité à partir des résultats obtenus sur monoconstituants et sur les effets d'interaction.

Dans la première partie de l'étude, la nécessité d'introduire des systèmes cicatrisants internes ou externes a été mise en évidence au regard des données bibliographiques sur le comportement en oxydation des composites à matrice céramique de type SiC/SiC ou C/SiC. Différents systèmes auto-cicatrisants basés sur la formation de borosilicates ont été décrits notamment en terme d'amélioration de la résistance à l'oxydation de composites à matrice céramique. Puis, le composite à matrice auto-cicatrisante a été présenté. Un bilan a été dressé sur les mécanismes d'oxydation des différents constituants de la MAC ainsi que des données cinétiques existantes. Finalement, les propriétés des verres borosilicatés ont été détaillées et plus particulièrement leur structure, leur viscosité et surtout les coefficients de diffusion de l'oxygène ou de la vapeur d'eau (les deux espèces oxydantes à considérer dans cette étude).

La procédure expérimentale a été présentée dans le deuxième chapitre. Ainsi, après avoir donné les compositions chimiques des différents constituants de la MAC, les géométries des échantillons utilisés pour les essais d'oxydation, de volatilisation ou de cicatrisation sont exposées. Différents dispositifs de traitement thermique ont été utilisés pour la réalisation de ces essais permettant ainsi d'aborder l'effet de la géométrie du four ou de la vitesse des gaz sur les vitesses d'oxydation mesurées. Outre les lois paraboliques, linéaires ou paralinéaires

adoptées couramment pour établir les lois cinétiques d'oxydation d'un matériau monolithique, un modèle de prévision de cicatrisation a été développé en comparant les flux de formation d'oxyde (par oxydation des différentes couches de B₄C le long d'une fissure plane au sein d'un composite réel) et les flux de volatilisation du B₂O₃. Ces flux sont estimés respectivement à partir des constantes de vitesse de formation et de volatilisation de l'oxyde de bore déterminées sur dépôts plans. D'autre part, un temps critique de cicatrisation a été défini en accord avec la cinétique de consommation de l'interphase de carbone (temps pour consommer une longueur d'interphase de carbone correspondant à 10% du demi pas de fissuration). Finalement, les échantillons oxydés ont ensuite été caractérisés par différentes techniques telles que la spectroscopie d'électrons Auger, la microspectrométrie Raman ou la spectroscopie de photons X afin de déterminer la composition de l'oxyde formé et celle du dépôt résiduel. Les observations morphologiques des sections polies des échantillons oxydés ont permis de localiser la couche d'oxyde et de mesurer son épaisseur ainsi que l'épaisseur résiduelle du matériau.

L'axe principal de ce mémoire consistait à déterminer les conditions de cicatrisation de fissures matricielles modèles sous atmosphère sèche et humide. Les résultats obtenus sous atmosphère sèche sont détaillés préalablement à ceux acquis sous atmosphère humide.

Sous atmosphère sèche, les travaux menés durant la thèse ont confirmés que la volatilisation du B₂O₃ est négligeable pour des températures inférieures à 1000°C. Une loi cinétique de volatilisation a été établie pour des températures comprises entre 800 et 1200°C pour une vitesse des gaz de 0,2 cm/s. L'énergie d'activation associée à ce phénomène est de 17,8 kJ/mol pour des températures comprises entre 800 et 1200°C. L'introduction de silice à une teneur supérieure à 20% massique conduit à une nette diminution de la volatilisation de l'oxyde de bore par formation de liaisons Si-O-B.

Les travaux menés sur l'oxydation de B₄C sous air sec ont permis de mettre en évidence la présence de deux mécanismes d'oxydation en fonction de la température. Ainsi, pour des températures inférieures à 600°C, l'oxydation du dépôt de « B₄C+C » se fait avec dégagement total du carbone sous la forme CO₂. Par contre, pour des températures supérieures ou égales à 600°C, un gradient de carbone est observé dans la couche d'oxyde signe d'une oxydation privilégiée du B₄C. En accord avec le diagramme de phase du système B/C/O, la présence de carbone devrait être observée à de très faibles pressions d'oxygène (sa quantité sera sûrement proportionnelle à cette pression). De plus, l'oxyde de bore peut interagir avec le carbone en bloquant les sites actifs. L'ensemble des données obtenues pour des températures comprises entre 460 et 900°C et pour des pressions partielles en oxygène allant de 2 à 80 kPa ont permis d'écrire des lois cinétiques pour les deux domaines d'oxydation mis en évidence. Les énergies d'activation associées à chaque domaine sont respectivement de 204 kJ/mol (T < 600°C) et de 98 kJ/mol (T ≥ 600°C). Ces lois cinétiques sont écrites en variation de masse globale ou en épaisseur d'oxyde formé ou de céramique consommée. Ces lois permettent de prévoir le comportement en oxydation de B₄C avec moins de 15% d'erreur sur le large domaine expérimental considéré.

L'allure des courbes d'oxydation de Si-B-C obtenues sous atmosphère sèche étant complexe, un nouveau modèle d'exploitation de type paralinéaire a été développé. Dans ce modèle, le borosilicate formé présente la composition du liquidus à la température de l'essai en accord avec les analyses physico-chimiques. Le borosilicate présente un rapport Si/B supérieur à celui du dépôt initial. Le silicium doit donc diffuser dans le dépôt de Si-B-C pour pouvoir être oxydé et maintenir la composition du borosilicate égale à celle du liquidus. La partie

parabolique de la courbe est associée à la formation d'une couche de silice à l'interface (ou du moins une couche de silice + SiBC moins réactive et moins perméable à l'oxygène) entre le borosilicate et le dépôt. La partie linéaire est associée à la formation du borosilicate par oxydation/dissolution de cette couche. Par ailleurs, la faible réactivité de SiBC, ne permet l'exploitation des données que pour des températures supérieures ou égales à 600°C. Ainsi, les constantes de vitesse d'oxydation parabolique et linéaire de SiBC ont pu être déterminées, permettant l'écriture des lois cinétiques d'oxydation en variation de masse globale. Puis, par des transformations successives, les lois cinétiques d'oxydation parabolique et linéaire peuvent être exprimées en masse ou en épaisseur d'oxyde formé ou de céramique consommée. Les énergies d'activation associées à la formation d'une couche SiO₂+Si-B-C et au phénomène d'oxydation/dissolution interfacial par le borosilicate sont respectivement de 135 kJ/mol et 88 kJ/mol. L'exploitation des courbes expérimentales par un modèle de type paralinéaire ainsi que les différentes hypothèses faites ont été validées en recalculant la variation de masse à partir des constantes de vitesse de formation des oxydes. Le modèle peut également prévoir l'épaisseur de la zone d'appauvrissement en silicium au sein du dépôt de Si-B-C par comparaison de l'épaisseur de Si-B-C consommé par oxydation de B₄C et SiC afin d'atteindre la composition du liquidus.

Les effets de synergie entre les processus d'oxydation des constituants de la MAC ont été abordés : ceux-ci impliquent une modification des vitesses d'oxydation des constituants riches en SiC (fibres SiC Hi-Nicalon ou dépôt SiBC) sous atmosphère sèche, lorsqu'ils se retrouvent en contact avec le B₂O₃ formé par oxydation de B₄C.

Cette étude a mis en évidence que l'oxydation des fibres SiC est fortement accrue en présence de B₂O₃ et ce dès 600°C d'un facteur au moins 1000. Il y a compétition entre la vitesse de formation de la silice (liée à la pression partielle en oxygène atteignant la fibre) et la vitesse de dissolution de la silice par le borosilicate. Le processus de dissolution limite alors la formation d'une couche de silice plus protectrice et conduit à une oxydation globale de la fibre plus rapide. Ainsi, l'effet de la pression partielle en oxygène sur la vitesse d'oxydation des fibres SiC dans du B₂O₃ est complexe. Si la pression partielle en oxygène atteignant la fibre augmente beaucoup, la vitesse de formation de la silice à la surface des fibres va être augmentée, alors que la quantité de silice que peut dissoudre le B₂O₃ restant inchangée (puisque fixée par la température) ; une couche de silice peut croître autour des fibres. La formation de cette couche de silice a été corroborée par des analyses physico-chimiques notamment par EDX. La formation de cette couche de silice est d'autant plus rapide que l'oxyde dans lequel les fibres sont placées contient initialement de la silice (puisque respectivement la vitesse de dissolution est alors abaissée). Ce mécanisme d'oxydation/dissolution suit une loi parabolique.

Ces effets de synergie sont d'autant plus importants que la température est élevée. En effet, à 1200°C, les fibres SiC peuvent se retrouver noyées dans du verre. La quantité de B₂O₃ au contact de la fibre et la quantité d'oxygène atteignant la fibre étant plus importantes, la cinétique d'oxydation des fibres SiC est fortement accélérée à haute température. Toutefois, ce phénomène ne doit pas être négligé à plus basse température de l'ordre de 600°C.

Les travaux portant sur les interactions entre le B₂O₃ et le dépôt Si-B-C mettent en évidence que la présence de l'oxyde de bore a un effet complexe sur la vitesse d'oxydation du Si-B-C. Ainsi, à 650°C, la présence de l'oxyde de bore entraîne une augmentation de la variation de masse, alors que le contraire est observé à 800°C. Le paramètre contrôlant la vitesse d'oxydation des dépôts de Si-B-C en présence de B₂O₃ est la composition de la couche d'oxyde à travers laquelle l'oxygène doit diffuser. Les variations de masse enregistrées suivent un modèle paralinéaire similaire à celui développé pour décrire l'oxydation des dépôts de Si-B-C sous atmosphère sèche. La présence de la couche d'oxyde de bore conduirait à la

prédominance du processus de dissolution de la silice sur le comportement global en oxydation.

Sous atmosphère sèche, les temps de cicatrisation d'une fissure plane modèle ont été estimés à partir du flux de formation d'oxyde de bore (à partir des lois cinétiques d'oxydation), la volatilisation du B_2O_3 étant négligeable. Quelle que soit l'ouverture de la fissure, le temps de cicatrisation diminue avec l'augmentation de la température. D'autre part, plus la pression partielle en oxygène est élevée, plus le flux de formation en B_2O_3 augmente et plus des fissures larges pourront être cicatrisées. La température seuil de cicatrisation est de $460^\circ C$ (température à partir de laquelle l'oxyde est liquide). A $460^\circ C$, seules des fissures de $0,2 \mu m$ d'ouverture pourraient être cicatrisées totalement avant que $20 \mu m$ de carbone ne soit consommé au niveau de l'interphase (pour un temps de 32 h). A $500^\circ C$, des fissures de moins de $1 \mu m$ pourraient être cicatrisées totalement en moins de 11 h (temps nécessaire à cette température pour consommer $20 \mu m$ de C). De plus, pour des températures supérieures ou égales à $600^\circ C$ sous air sec, la cicatrisation d'une fissure est quasiment immédiate et ce quelle que soit son ouverture.

Pour suivre ce phénomène de cicatrisation, des fissures planes modèles ont été réalisées dans un composite réel (§ II-2)-c). Expérimentalement, les conditions de cicatrisation prédites par le modèle ont été validées. D'après le modèle, une fissure d'environ $13 \mu m$ d'ouverture serait cicatrisée en environ 105 h à $550^\circ C$ et en environ 2 h à $700^\circ C$. Ces temps de cicatrisation sont en accord avec les variations de masse mesurées. De plus, les pertes de masse liées à une oxydation importante du carbone sont bien visibles et sont reliées à une cicatrisation progressive des fissures. Les observations morphologiques de la fissure oxydée à $700^\circ C$ ont mis en évidence la présence d'oxyde cicatrisant tout le long de la fissure avec une consommation des couches de B_4C limitées aux premières strates fibreuses du composite. A $550^\circ C$, l'oxyde observé au cœur du composite est très inhomogène en répartition et localisé au droit des couches de B_4C .

Dans un composite réel, les fissures matricielles sont déviées à l'interface fibre/matrice ou dans la matrice et ont une ouverture de l'ordre du micromètre. Ainsi, des fissures de moins de 1 micron d'ouverture pourront être cicatrisées dès $460^\circ C$ et ce même pour les basses pressions partielles en oxygène (telles que celles présentes en fond de fissure).

Sous atmosphère humide, les essais ont mis en évidence que la volatilisation du B_2O_3 n'est plus négligeable et ce dès les basses températures de l'ordre de $460^\circ C$. Plusieurs domaines de température attribuables à un isomécanisme de volatilisation en adéquation avec le type d'hydroxyde gazeux présent pour des pressions partielles en eau comprises entre 1,5 et 10 kPa pour une vitesse des gaz de 0,2 cm/s. Les ordres partiels associés à l'eau sur chaque domaine de température sont en accord les équilibres thermodynamiques. Pour des températures inférieures à $700^\circ C$, une énergie d'activation a été estimée à environ 22 kJ/mol et l'ordre réactionnel est égal à 1,4. Pour des températures comprises entre 700 et $900^\circ C$, l'énergie d'activation et l'ordre réactionnel sont respectivement de 34 kJ/mol et 1,2. Finalement, pour des températures supérieures ou égales à $900^\circ C$, l'énergie d'activation est d'environ 34 kJ/mol et l'ordre réactionnel a été estimé à 0,6. Une loi cinétique de volatilisation a ainsi pu être établie sur les deux derniers domaines de température. De plus, ces données ont été comparées avec les valeurs théoriques calculées à partir des pressions partielles des espèces $H_xB_yO_z$ (g) à l'équilibre thermodynamique. Un bon accord est observé pour des températures comprises entre 600 et $900^\circ C$ pour une pression partielle en eau de 1,5 kPa et pour des vitesses de gaz de 0,2 et 2 cm/s. Par ailleurs, l'augmentation de la vitesse des gaz entraîne une augmentation de la vitesse de volatilisation de l'oxyde de bore. La volatilisation des borosilicates contenant différents teneurs en silice a également été étudiée sous atmosphère

humide. La volatilisation diminue avec l'augmentation du taux de silice par formation de liaisons Si-O-B. Ceci est d'autant plus notable que le taux de silice est supérieur à 20% massique.

Le comportement en oxydation de B_4C sous atmosphère humide est plus complexe. En effet, la volatilisation du B_2O_3 n'étant plus négligeable, il y a compétition entre la vitesse de formation de l'oxyde et celle de sa volatilisation. Quelle que soit la pression partielle en oxygène et la vitesse des gaz considérées, l'oxydation de B_4C est active aux basses températures (inférieures à $650^\circ C$ ou à $800^\circ C$ suivant la vitesse des gaz). La température de transition entre un régime d'oxydation actif et passif augmente avec la vitesse des gaz et dépend également de la pression partielle en eau. Des vitesses de récession du dépôt de B_4C ont été déterminées en régime d'oxydation actif et passif à partir de la pente de la perte de masse linéaire. Sur l'ensemble du domaine d'oxydation actif et passif de B_4C , la vitesse de récession est fixée par celle de volatilisation. Dans le cas d'une oxydation passive du B_4C , la variation de masse a été simulée en considérant que les effets des deux espèces oxydantes (O_2 et H_2O) sont découplés. L'oxydation du dépôt de B_4C est majoritairement liée à l'oxygène et la volatilisation du B_2O_3 , activée chimiquement, dépendrait uniquement de la vapeur d'eau. Un bon accord a été obtenu entre la variation de masse expérimentale et celle simulée et ce quelle que soit la vitesse des gaz considérée.

Sous atmosphère humide, lors de l'oxydation de Si-B-C, deux phénomènes antagonistes sont susceptibles de se produire simultanément : la formation d'un borosilicate par oxydation de Si-B-C et la volatilisation de l'oxyde de bore. La conséquence est un enrichissement plus rapide en silice de la couche d'oxyde formée. La variation de masse mesurée met en évidence un régime passif d'oxydation quelle que soit la température. La variation de masse enregistrée est également modifiée par l'augmentation de la vitesse des gaz (décalage vers les plus hautes températures du régime d'oxydation passif). Pour une vitesse des gaz de 0,2 cm/s, pour des temps courts, un gain de masse est observé signe que la vitesse de formation du borosilicate est supérieure à celle de volatilisation. Toutefois, la vitesse d'oxydation va diminuer au cours du temps (l'oxygène devant diffuser à travers une couche d'oxyde en croissance) et devient égale à celle de volatilisation : c'est le phénomène de récession stable. Par contre, pour une vitesse de gaz de 2 cm/s, une stabilisation de la variation de masse est observée pour des temps longs à des températures comprises entre 600 et $700^\circ C$. Dans ce cas, la présence d'une couche de silice à l'interface entre la couche de borosilicate et le dépôt de Si-B-C est mise en évidence par des observations morphologiques de sections polies de dépôts de Si-B-C oxydés. La formation de cette couche de silice va contribuer à limiter la vitesse d'oxydation de Si-B-C. La stabilisation de la variation de masse masque certainement une compensation à chaque instant des vitesses de formation de l'oxyde et celle de sa volatilisation comme le montre les observations morphologiques des épaisseurs de Si-B-C résiduelles. Ce type de comportement pourrait être correctement décrit par un modèle paralinéaire.

Les temps de cicatrisation des fissures planes modèles sont estimés à partir des lois cinétiques d'oxydation de B_4C . Toutefois, sous atmosphère humide, il est nécessaire de comparer le flux de volatilisation (qui n'est plus négligeable) fixé par la convection forcée hors de la fissure à celui cumulé de formation d'oxyde de bore en prenant progressivement en compte un nombre plus important de strates fibreuses. Cela va conduire à la mise en évidence du niveau de strate à partir de laquelle le flux de formation de B_2O_3 est supérieur à celui de sa volatilisation. Une « cicatrisation » locale peut ainsi être observée plus à cœur du composite (et pour toutes les strates fibreuses plus à cœur). Quelle que soit la température, la cicatrisation est plus rapide à cœur du composite. Les temps de cicatrisation diminuent avec l'augmentation de la

température pour une ouverture de fissure donnée et ce quelle que soit la vitesse des gaz imposée en zone froide. D'autre part, l'augmentation de la vitesse des gaz entraîne une augmentation du temps de cicatrisation.

Sous convection libre et sous flux continu ($v=0,2$ et 2 cm/s en zone froide), à 500°C , des fissures planes d'ouverture inférieure ou égale à $0,5\ \mu\text{m}$ seraient cicatrisées en moins de 11 h (temps critique de cicatrisation). Par contre pour des fissures planes dont l'ouverture est de l'ordre de $1\ \mu\text{m}$, la cicatrisation aurait lieu pour des températures supérieures ou égales à 550°C . Des fissures plus larges ($e > 1\ \mu\text{m}$) ne pourront être cicatrisées que pour des températures plus élevées ($T > 600^{\circ}\text{C}$).

Les premiers essais d'oxydation de fissures modèles ont été effectués sous air humide sous 3 conditions de flux total de gaz oxydant, avec une faible pression partielle d'eau ($P(\text{H}_2\text{O}) \approx (1,5 \pm 0,3)$ kPa) dans de l'air ($P(\text{O}_2) = 20$ kPa). Les échantillons oxydés ont été observés et caractérisés afin de mettre en évidence les mécanismes gérant le processus d'autocicatrisation en fonction de la température et de la vitesse des gaz. Ainsi, deux mécanismes de cicatrisation en fonction de la température peuvent être distingués. Aux faibles températures (550°C), l'oxyde n'est observé qu'au niveau du cœur du matériau. Cette localisation de la couche d'oxyde est en accord avec les simulations (cicatrisation plus rapide au coeur de la fissure). Par contre, une récession importante des couches de B_4C (sans présence d'oxyde, signe d'une oxydation active) tout au long de la fissure a été observée au MEB. Pour des températures supérieures ou égales à 650°C , la cicatrisation de la fissure est totale et est maintenue après 300 h d'essai d'oxydation. Le bouchon cicatrisant a été formé quasiment uniquement à partir de l'oxydation des couches matricielles dans le seal-coat. Toutefois, la consommation des couches matricielles devenant plus importante, l'oxygène va diffuser plus à cœur du matériau (car il est moins consommé par les couches en surface). Ce bouchon cicatrisant est donc maintenu au cours du temps par consommation des couches plus à coeur. Ces deux mécanismes sont en accord avec les résultats obtenus par simulation à partir des cinétiques d'oxydation de B_4C . Par ailleurs, il est vérifié expérimentalement que plus la vitesse des gaz est élevée, plus le processus de cicatrisation est retardé dans le temps de par l'augmentation de la vitesse de volatilisation du B_2O_3 dû au renouvellement de l'atmosphère gazeuse (évacuation des espèces $\text{H}_x\text{B}_y\text{O}_z$ favorisée). L'essai de cyclage thermique passif/actif a mis en évidence la détérioration du bouchon formé dès le passage en régime actif. Par contre, lors d'un cyclage thermique actif/passif, le bouchon d'oxyde est formé suite au passage en régime passif et il est maintenu dans le temps. De plus, quel que soit le cyclage considéré, l'épaisseur des couches de B_4C consommées le long de la fissure plane modèle est nettement plus importante que celle mesurée sans cyclage thermique.

Perspectives

Les perspectives à apporter à ce travail peuvent porter encore sur une meilleure connaissance des mécanismes d'oxydation tant des constituants pris séparément qu'au sein du composite lors d'une sollicitation mécanique.

Tout d'abord, en ce qui concerne l'oxyde cicatrisant formé in-situ, il serait intéressant d'étudier les mécanismes d'écoulement de l'oxyde dans une fissure. Est-il capable de monter dans une fissure par capillarité pour la cicatrifier ou au contraire migrer le long des surfaces vers l'extérieur et être ainsi éjecté ? Lorsque le composite est soumis à un cyclage mécanique, le bouchon cicatrisant accomode-t-il toujours les déplacements relatifs des surfaces d'une fissure par déformation ou par rupture. Dans ce dernier cas, la rupture va-t-elle se produire dans la couche d'oxyde cicatrisant ou entre la matrice et la couche d'oxyde exposant à nouveau les couches matricielles aux espèces oxydantes. Par ailleurs, l'écoulement de cet oxyde va lui permettre de venir au contact des différents constituants de la matrice auto-cicatrisante. Les propriétés de mouillage de l'oxyde cicatrisant sur chaque constituant doit être abordé notamment afin de mettre en évidence les réactions pouvant se produire dans le cas d'un mouillage réactif.

Ces travaux ont mis en évidence que les effets d'interaction entre l'oxyde formé (riche en bore) et les constituants riches en SiC ne sont pas négligeables et vont avoir un impact notable sur la durée de vie du matériau en fonctionnement. Afin de compléter cette étude, des essais devront être effectués sous atmosphère contrôlée contenant par exemple de la vapeur d'eau. Toutefois, l'effet de la vapeur d'eau peut être anticipé puisque la volatilisation du B_2O_3 va conduire à un enrichissement en silice de l'oxyde cicatrisant. A proximité de la fibre, le système se rapprochera certainement d'un verre borosilicaté (si l'eau n'agit qu'en surface sinon elle contribuera aussi à augmenter la perméabilité de l'oxyde en interagissant avec la silice).

L'approche de la cicatrification de fissure matricielle plane modèle dans un composite réel doit être poursuivie en modulant le rapport $P(H_2O)/P(O_2)$ afin de se rapprocher des environnements gazeux rencontrés en fonctionnement. De plus, il pourra aussi être simulé les conditions en fond de fissures où la pression partielle en oxygène est très faible de par la tortuosité des chemins de diffusion (déviation des fissures). Par ailleurs, les expérimentations sur les effets des cyclages thermiques sur le maintien du bouchon cicatrisant doivent être poursuivies sur une gamme de température plus importante. Des cyclages thermiques multiples plus ou moins long doivent aussi être pris en compte afin de caractériser la tenue de l'oxyde cicatrisant lorsqu'il est soumis à des chocs thermiques dans les conditions de cicatrification.

La modélisation de la durée de vie doit également être faite en combinant les données physico-chimiques d'oxydation des différents constituants de la matrice auto-cicatrisante aux résultats des essais mécaniques de durée de vie. Pour des temps longs, la composition de l'oxyde va être fortement modifiée. En effet, celui-ci va s'enrichir en silice de par la participation des matériaux à base de SiC au processus de cicatrification ainsi que par la volatilisation du B_2O_3 (importante en présence de vapeur d'eau). Ces changements de composition vont avoir un impact à la fois sur le coefficient de diffusion de l'oxygène qui va diminuer au fur et à mesure de l'augmentation de la composition en silice et sur ses propriétés

rhéologiques (plus l'oxyde est riche en silice et moins il s'étalera dans la fissure). Le flux d'oxygène en fond de fissure, proche des fibres et des interphases, sera modulé dans le temps en fonction de la réactivité des différents constituants et de l'évolution de composition du verre à travers lequel l'oxygène diffuse.

Les composites à matrice auto-cicatrisante ayant été soumis à des sollicitations mécaniques en température et sous atmosphère oxydante devront être analysés afin de mettre en évidence si la sollicitation mécanique a une influence sur la composition de l'oxyde ainsi que sur l'épaisseur et la nature des matériaux consommés.

ANNEXES

Annexe 1 : Oxidation kinetics of B ₄ C model materials I: Behaviour under dry atmosphere	169
Annexe 2 : Transposition of single constituent oxidation kinetics to the matrix cracks cicatrisation process under dry atmosphere	203
Annexe 3 : Cinétique d'oxydation du B ₄ C sous atmosphère humide	211
Annexe 4 : Prediction of the matrix crack cicatrisation from the oxidation kinetics of boron carbide under wet atmosphere	223
Annexe 5 : Liste des articles publiés et des projets de publication	233

Annexe 1

Oxidation kinetics of B₄C model materials

I: Behaviour under dry atmosphere

Emmanuelle Garitte^a, Francis Rebillat^a & Alain Guette^a

^aLaboratoire des Composites Thermostructuraux, UMR 5801 (CNRS-SAFRAN-CEA-UB1), 3 Allée de la Boétie, 33600 Pessac, France

ABSTRACT

Boron bearing species such as B₄C are introduced in SiC matrix in order to improve the oxidation resistance of ceramic matrix composites (CMC) by formation of a boron oxide layer. The oxidation behaviour of flat boron carbide coatings is investigated by TGA analysis under dry atmosphere N₂/O₂. The thermal stability of boron oxide is also studied. The oxidation mechanisms were determined from the measurement of weight changes and correlated with microstructural observations and chemical characterizations of the oxide scales. Two oxidation mechanisms have to be considered depending on temperature. The oxidation kinetic laws of boron carbide were written for these two temperature ranges. Moreover, the effect of the furnace geometry was taken into account in order to validate the established laws.

Keywords: B Composites, D Borides, D Carbides, Oxidation

1. INTRODUCTION

Ceramic Matrix Composites such as SiC/SiC or C/SiC composites are constituted by a SiC matrix reinforced by carbon or SiC fibres. They are currently used in the aeronautic and space fields because of their thermomechanical properties and resistance to corrosive atmosphere [1, 2]. However, they can exhibit cracks due to their elaboration process (especially for C/SiC composites because of the mismatch of their thermal expansion coefficient [3, 4]) and/or to mechanical efforts. These matrix cracks represent pathways for oxygen diffusion to fibres and the interphase. Carbon fibres or the carbon interphase (PyC) undergo an active oxidation when exposed to oxygen or water vapour at temperature as low as 400°C [5, 6]. Moreover, the formation of a significant protective silica layer (as silica exhibits the lowest oxygen permeability) due to the oxidation of the SiC matrix occurs only at temperature higher than 1000°C [7]. However, this silica layer will be able to seal matrix crack only at temperature higher than 1000°C. That's why it is necessary to introduce in the matrix a ceramic material such as B₄C which is able to generate an oxide at lower temperature [8, 9]. Thus, some studies have been made on SiC and B₄C mixtures in order to determine their resistance to oxidizing environment [10, 11]. The oxidation resistance is ensured for mixture of 10wt% of B₄C and 8wt% of SiC for temperature ranging between 800 and 1200°C under dry air by formation of a glassy borosilicate coating [10]. Guo et al. had pointed out that the composition of the mixtures (B/Si ratio) has to be adjusted depending on the exposure temperature [11]. In the literature, boron carbide is also currently used in order to protect carbon/carbon composites from oxidation in particular in multilayer systems [12-14]. Further, the air oxidation resistance of carbon/carbon composites is enhanced in presence of boron oxide [15-17]. More recently, a multilayer Si-B-C ceramic matrix, constituted by an alternance of B₄C and SiC layer, has been developed so as to provide self-healing properties to the new composite on a wide range of temperature [8, 18]. However, no detailed kinetic law has been written yet [19-21]. It clearly appears that B₄C exhibits interesting properties leading to the sealing of matrix cracks. So, in order to understand the self-healing behaviour and predict the lifetime of this new multilayer SiBC ceramic matrix composite, it is necessary to study the oxidation behaviour of this B₄C component and the thermal and chemical stability of the formed oxide. The aim of this study is to establish the oxidation mechanism of boron carbide under dry oxidant atmospheres with various oxygen partial pressures. Oxidation tests were performed on B₄C deposits at several temperatures in order to write the oxidation kinetic law. Moreover,

some volatilization tests were conducted on boron oxide in order to evaluate its thermal stability, once formed above B_4C . The effect of the furnace geometry on the boron carbide oxidation rate was taken into account in order to validate the established laws.

2. EXPERIMENTAL APPROACH

2.1. Materials

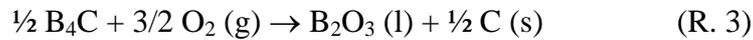
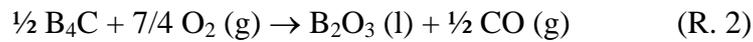
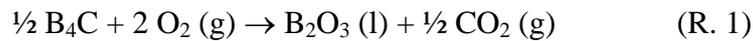
Boron carbide exhibits interesting properties such as a low specific weight, a high neutron absorption cross-section and a great resistance to chemical agents [22]. That's why it is usually used in reactors for nuclear power. However, this compound exists in a wide phase homogeneity range [22-24]. As properties of boron carbide depends on the carbon content, it is necessary to analyse the coating so as to determine the real composition of the deposit [23]. The samples used in this work are constituted by boron carbide coatings, noted B_4C , deposited by a chemical vapor deposition (CVD) technique on silicon carbide ships (diameter ≈ 8 mm and thickness ≈ 2 mm, BOOSTEC, purity $\approx 99,7\%$). The average thickness of the deposit is about $33 \mu\text{m}$. The composition of the boron carbide deposit has been determined from electron probe micro analysis (SX 100 from CAMECA France). The atomic percentage of carbon is higher than 0.2 (this value corresponds to the highest atomic percentage of carbon of the " B_4C " existence domain). Thus the studied deposit exhibits a composition in the B_4C/C demixtion domain of the B-C binary diagram (Fig. 1) [25]. The tested samples are half cut ships along the highest section: B_4C is mainly present on the top surface of a ship.

The vitreous boron oxide is prepared from commercial boron oxide powder (Chempur, 99%, amorphous) by low successive heatings at 300°C during 3 hours in order to dehydrate it and at 900°C during few minutes, and then undergoes a quenching. Moreover, thermodynamic calculations in our experimental conditions have shown that the boron oxide volatilization should not significantly occur at temperature lower than 1000°C (compared to the B_2O_3 formation rate from the oxidation of B_4C) [26]. These tests allow us to point out the impact of the boron oxide volatilization on the boron carbide oxidation rate.

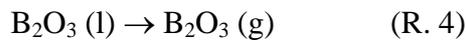
2.2. Oxidation chemical reactions

In the SiBC ceramic matrix composite, the interest of boron carbide is to give a liquid oxide (B_2O_3) when exposed at temperature upper than around 500°C according to the reactions 1, 2

and 3 [19, 27, 28]. The reaction 3 is dominating as soon as the oxygen partial pressure becomes too low (according to the phases diagram (B-C-O) [19]).



This oxide exhibits interesting properties such as a low melting point (about 460°C) and an appropriate viscosity (its viscosity decreases as temperature is raised). Thus, it will easily fill up matrix microcracks [12, 29]. However, this oxide volatilizes itself at temperatures higher than 900°C according to the reaction 4 [27, 30, 31].



This volatilization process leads to a reduction of the self-healing ability of this oxide (scenario often described during the oxidation of SiC with a volatilization of SiO₂ [32]).

2.3. Oxidation tests

2.3.1. Method

In order to establish the oxidation kinetic laws of these materials, the oxidation tests were performed by heating the sample (in a TGA or in a tubular furnace) under controlled gaseous environment. The pellet is placed in a silica crucible. All the tests were done at fixed temperatures ranging between 460 and 900°C under dry oxidizing atmosphere (oxygen partial pressure ranging between 1.2 and 80 kPa) while the heating and the cooling are made under argon. The mass variation is measured with time and expressed per unit of reactive surface area. The test duration depends on the temperature, but it does not exceed 72 hours at low temperatures and 20 hours at higher temperatures. These durations are fixed according to the oxidation progress in order to avoid any overflow of the liquid oxide out of the reactive surface.

Moreover, the B₂O₃ volatilization rate has been performed on a pure sample of glass. For the volatilization tests, the glass is placed in a platinum crucible containing 5% of gold so as to decrease the wettability of the oxide (to limit the capillary rise profile). So, the exchange surface between the boron oxide and atmosphere is closer to the surface area of the crucible section. The boron oxide is initially dehydrated at about 300°C during one hour and then heated at temperature ranging between 600 and 1200°C. During an isothermal volatilisation test (about 20 hours), the mass lost is measured and expressed per unit of reactive surface area of the glass in contact with the gas flow.

2.3.2. Oxidation apparatus

Several oxidation equipments have been used in order to highlight the effect of the gas velocity, the oxygen partial pressure or the furnace geometry on the boron carbide oxidation rate.

On the one hand, the thermogravimetric analysis (TGA) are performed at atmospheric pressure using an apparatus (Setsys 16/18 provided by Setaram, France) equipped with a vertical alumina tube (inner tube diameter = 17.8 mm) allowing to heat specimen up to 1600°C. The atmosphere consists of dry gas mixtures, with O₂ and N₂ flows controlled independently by mass flow meters. The oxygen partial pressure (P(O₂)) is regulated from 0 to 100 kPa and the nitrogen one is fixed by 100 – P(O₂). The total gas flow is fixed to 2 l/h and the gas velocity is then (0.25±0.05) cm/s, in the cold furnace zone.

On the other hand, some oxidation tests were performed in a horizontal tubular furnace at atmospheric pressure under dry air (20 kPa of oxygen). The furnace is equipped with an silica tube with an inner diameter more than 1.5 times higher than the TGA equipment (29.7 mm against 17.8 mm). The gas velocity is maintained to 0.2 cm/s by introducing a total gas flow more than 3 times higher than that in TGA. The samples were only weighed punctually with an accurate balance (0.01 mg). At fixed temperature, the oxidation tests are made in order to highlight the effect of the furnace geometry on the B₄C oxidation rate and thus to verify that the work is done in a reactive domain (and not in a diffusive one).

2.4. Material characterization

After oxidation tests, the oxide scales, formed at sample surfaces, are characterized by Raman Microspectrometry (Labram 10 spectrometer from Jobin Yvon, France, with a laser He-Ne ($\lambda = 632.8\text{nm}$)), Auger Electron Spectroscopy (AES, MICROLAB VG 310-F). The Raman Microspectrometry, equipped with a confocal microscope, allows to make analyses below the surface. This apparatus is used to point out the presence of precipitation at the B₄C/B₂O₃ interface (as free carbon). By AES, profiles of atomic composition in depth can be made using a ionic etching, to highlight a composition gradient.

Further, X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS, ESCALAB VG 220i-XL) is used to evaluate the composition of the oxide scales and mainly to identify the chemical bonds. Its main interest is to correctly detect light elements up to boron. The XPS lateral resolution is about one hundred times higher than that expected in AES. So, these techniques give complementary results on the composition of samples and on the chemical bonds formed.

Moreover, the morphology of the oxidized surfaces is observed by Scanning Electron Microscopy (SEM, Hitachi S4500) in order to measure the consumed B_4C and formed B_2O_3 thicknesses and the homogeneity (uniform repartition) of the oxide scale. Then, these changes of morphology have to be related to the oxidation mechanism. These thicknesses are also measured from examination of polished cross sections using an optical microscope (Nikon Eclipse M600L).

3. EXPERIMENTAL DETERMINATION OF OXIDATION KINETIC LAWS

3.1. Thermal stability of B_2O_3

The weight changes measured from the boron oxide volatilization under 20 kPa of oxygen at several temperatures are reported in Fig.2. The linear weight losses are representative of an interfacial exchange between the atmosphere and the B_2O_3 . The linear volatilization rate constants k_l ($mg/cm^2.h$) are obtained from the slopes of the straight lines.

The values of volatilization rates are in agreement with the low B_2O_3 equilibrium partial pressures expected from thermodynamic calculations [23] and with other experimental works [27, 30, 31], since the boron oxide volatilization is insignificant at temperature lower than $1000^\circ C$. The boron oxide volatilization kinetic law ($mg/cm^2.h$) under dry atmosphere can be written for temperatures ranging from 800 to $1200^\circ C$, and can be reasonably extended to lower temperatures.

$$k_l = 2,34.10^6 \cdot \exp\left(-\frac{178000}{R.T}\right) \quad (\text{Eq. 1})$$

So, the experimental weight changes measured during the oxidation tests are reasonably assumed to be only attributed to the formation of boron oxide by oxidation of boron carbide.

3.2. Weight changes

The weight changes per unit of surface area (TG/S) measured from boron carbide oxidation under 20 kPa of oxygen at several temperatures are reported in Fig. 3. The non linear weight gain is characteristic of a passive oxidation of boron carbide by formation of boron oxide. The square of the weight changes per surface area as a function of time under 20 kPa of oxygen are plotted in Fig.4. Thus, the oxide scale growth is described by a parabolic law, and the limiting step is assumed to be the diffusion of the oxidant species O_2 or of an oxidation product as CO_2 through the oxide scale [32]. So, the global weight changes relative to the

reaction (R1, R.2 or R.3) parabolic rate constants k_p ($\text{mg}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{h}$) are obtained from the slope of the square weight change per surface area as a function of time (Fig.4). These constants have to be translated in the consumed B_4C and formed B_2O_3 thicknesses.

3.3. Characterization of the formed oxide scales

Raman microspectrometry analyses were carried out on the surfaces of B_4C deposits oxidized under several oxygen partial pressures at temperatures ranging between 460 and 900°C (Fig.5). At temperature lower than 600°C, the Raman spectra recorded from the surfaces of samples oxidized under 10 kPa of oxygen exhibit only the two characteristic peaks of $\text{H}_x\text{B}_y\text{O}_z$ (s) formation by boron oxide hydration (500 and 882 cm^{-1}) and not that of crystallized boron oxide (806 cm^{-1}) [33, 34]. On a spectrum, from an analysis performed in depth on a sample oxidized at 550°C under 10kPa of oxygen, the $\text{H}_x\text{B}_y\text{O}_z$ peaks remain the only peaks present below the surface (their intensity decreases progressively) (Fig.6).

In addition, the Auger Electron Spectroscopy spectrum in-depth, carried out on the same oxidized B_4C coatings, confirms the absence of carbon in the boron oxide layer (Fig.7).

Carbon only appears when the boron carbide deposit is reached during the progressive etching/analysis of the surface.

On the contrary, from Raman spectra of the samples oxidized at temperatures higher or equal to 600°C, the two characteristic peaks of the graphite carbon (1300 and 1600 cm^{-1}) appear simultaneously with the two $\text{H}_x\text{B}_y\text{O}_z$ peaks (Fig.5) [35]. Similar spectra were obtained whatever the oxygen partial pressure. Analyses were also performed below the surface of an oxide scale formed under 10 kPa of oxygen at 700°C (Fig.8). The intensity of the carbon peaks increases until the interface between the boron oxide and the boron carbide is reached. In addition, Auger Electron Spectroscopy profiles in-depth were carried out on B_4C coatings exposed in dry atmosphere under 10 kPa of oxygen at 600, 650 and 750°C. At temperature higher than 600°C, a carbon gradient is noticed across the whole boron oxide thickness, with a maximum at the interface between the boron oxide and the boron carbide deposit (Fig.9). This analysis confirmed the formation of a distinct carbon layer at the interface between the boron oxide and the B_4C coating. Carbon is not present at the outer surface of the oxide scale. Moreover, a XPS profiles in-depth was done on a sample oxidized approximately 15 minutes at 750°C under 10 kPa of oxygen in order to identify the bonds formed by the carbon in the oxide scales. It appears that the carbon is mainly present in the oxide scales as free carbon (no bond detected with boron or oxygen).

3.4 Boron carbide oxidation kinetics laws

The oxidation is a thermoactivated phenomenon. In order to write the oxidation kinetics laws, the activation energy (E_a , in kJ/mol) has to be determined from the slope of the logarithm of the B_4C oxidation rate constant, k_p , as a function of the reverse of the temperature for a constant oxygen partial pressure. On the Fig.10, these logarithm plots in function of the reverse of the temperature are reported for each oxygen partial pressure ranging between 1.2 and 80 kPa. However, the change of slopes between 550 and 600°C depending on the oxygen partial pressure points out that two reactive domains have to be considered according to the temperature. The distinction between these two domains is in agreement with results of the chemical analyses showing the absence of carbon in the oxide scale below 600°C and its presence at upper temperatures.

At temperatures lower than 600°C, the activation energy of the boron carbide oxidation is equal to (204 ± 33) kJ/mol (Fig.10). In this temperature range, the boron carbide oxidation rate is very slow leading to a higher uncertainty. So, the standard deviation associated to the average value of activation energy is significant on this range of oxygen partial pressure.

By reporting the logarithm of the parabolic rate constant as a function of the logarithm of oxygen partial pressure for a similar test temperature, the reactive partial order linked to the oxygen partial pressure can be estimated (Fig.11). In the same way, because of the standard deviation on the values of the oxidation parabolic rate constants, an average value will be considered: (0.9 ± 0.3) .

In the same way, at temperature higher than 600°C, the activation energy of the boron carbide oxidation is equal to (98 ± 23) kJ/mol (Fig.10). For oxygen partial pressure ranging between 1.2 and 80 kPa, the partial order is equal to (0.6 ± 0.2) (Fig.11).

These data were helpful for the determination of boron carbide oxidation kinetic laws.

4. DISCUSSION

4.1. Validity of the oxidation kinetic data

4.1.1. Validity of the limiting step

The weight changes linked to the boron carbide oxidation are attempted to be limited by the diffusion of oxygen through the boron oxide layer. This limitation phenomenon in the oxidation process is representative of a reactive regime (the oxygen partial pressure at the

interface gas/sample is equal to that in the gas supply). However, when the oxygen consumption by the sample is high in regard to the gas supply, the oxygen partial pressure in the hot zone around the sample becomes lower than that fixed at the furnace entrance. In this case, the limiting step is the diffusion of oxygen, across the gaseous atmosphere, to the sample. Thus, the weight changes are not only anymore representative of the oxidation reaction mechanism but mainly limited by the oxygen supply. In order to measure correctly the boron carbide rate constants, the oxidation tests must be done in a reactive regime. To check the reliability of this assumption, the TGA furnace was modelled in order to highlight the transition between a reactive and a diffusive mode [37]. On the figure 12 are reported the oxygen partial pressures near the sample surface as a function of the logarithm of the oxygen consumption rate per unit of surface area at several temperatures estimated from modelling of the furnace for an air under 20 kPa of oxygen flow supply equal to 1.8 l/h, corresponding to a gas velocity of 0.2 cm/s in the cold zone. For the temperatures of this work, this graph remains identical. As long as the logarithm of the oxygen consumption ($\ln(V_s \text{ (kmol(O}_2\text{)/s))}$) remains lower than -25, the boron carbide oxidation is limited by the oxygen diffusion through the boron oxide layer (reactive mode). Even if the nature of the sample used in this study is different, as long as the phenomenon is not limited by convection ($Pe \gg 1$), the same argument can be used. By estimating the oxygen consumption from boron carbide oxidation kinetic laws at several temperatures according to the (Eq.2), the transition between a reactive and a diffusive regime can be determined.

$$V_s = \beta \times \frac{\rho(B_2O_3) \times k'_p(B_2O_3) \times S}{M(B_2O_3) \times 2 \times e(B_2O_3)} = \frac{dn(O_2)}{dt} \quad (\text{Eq. 2})$$

with β the amount of O_2 molecule occurring to reactions (R.1, R.2 or R.3) for 1 mole of B_2O_3 formed, ρ the boron oxide density, k'_p the oxidation parabolic rate constant in terms of boron oxide thickness (Eq. 7 or 10), S the coating surface area, M the molar mass of boron oxide, e the boron oxide thickness.

During the oxidation process, the oxygen consumption is maximum at the initiation of the oxidation and decreases with the growing of the oxide layer. At 1100°C, the mass transfer during the boron carbide oxidation in the TGA furnace becomes limited by reaction with the dry air, after around 30 minutes of oxidation. For lower temperature, this transition time will be shorter.

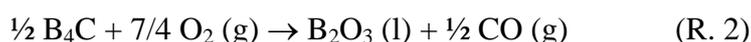
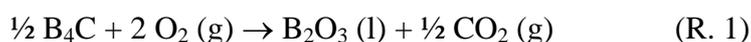
4.1.2. Effect of the furnace dimensions on the B_4C oxidation rate

These B₄C oxidation kinetic rate constants have been measured from experimental data in a TGA with a geometry characterized by an inner diameter equal to 17.8 mm for a done gas velocity equal to 0.2 cm/s and a flow rate of 1.8 l/h. In order to verify that these kinetic rate constants remained valid whatever the furnace in the same experimental conditions, some tests were made in another furnace more than 1.5 times bigger. These tests were performed in a horizontal tubular furnace with the gas velocity used in the TGA at 550 and 600°C under 20 kPa of oxygen (to maintain v(air)=0.2 cm/s, the flow rate becomes 5.1 l/h). The square weight changes in function of time were compared to that obtained in the TGA (Fig.12). At 550°C, the parabolic rate constant is equal to (0.013 ± 0.001) in the TGA and (0.013 ± 0.002) in the tubular furnace. At 600°C, the parabolic rate constant is equal to (0.114 ± 0.003) in the TGA and (0.111 ± 0.001) in the tubular furnace.

So, as soon as the mode of oxidation remains in a reactive domain, the size and the orientation of the furnace and the orientation of the sample in the gas flow don't influence the boron carbide oxidation kinetic.

4.2. Oxidation mechanisms

As mentioned previously, two oxidation mechanisms have to be considered depending on temperature. According to the oxide scales analyses, two oxidation mechanisms are proposed. At temperature lower than 600°C, the B₂O₃ formation is accompanied by a total release of carbon, as no carbon has been highlighted in the oxide scale by Raman microspectrometry or Auger Electron Spectroscopy analyses. The oxygen consumption rates by oxidation of B₄C and C should be similar. Thus, the rate of the boron oxide formation is slow enough to consume only one part of all the oxygen. The residual oxygen partial pressure at the interface B₂O₃/B₄C is high enough to lead to the simultaneous oxidation of carbon. So, the main chemical reactions operating under these experimental conditions are the following (R. 1, R. 2 and R. 5)



Thus, no gradient of carbon composition is noticed in the oxide layer. This assumption is in agreement with Auger Electron Spectroscopy profiles in-depth of the oxide scale formed on B₄C oxidized during around 72 hours at 550°C under 10 kPa of oxygen that pointed out the presence of carbon only in the non oxidized deposit (Fig. 7).

On the contrary, at temperature higher or equal to 600°C, a carbon layer is formed between the oxide and the boron carbide and a gradient of free carbon is present in the oxide scale. In this temperature range, the boron oxide formation rate is certainly higher and allows to product quickly a protective oxide layer. Comparatively, the carbon should be less reactive and/or its activity decreased once surrounded by B₂O₃. Indeed, Ehrburger and al. pointed out that boron oxide act as an inhibitor of carbon oxidation not only by blocking of active sites of the carbon surface but also by forming a diffusion barrier for oxygen [38].

Then, a carbon concentration higher than that in the initial material can appear close to the B₄C/B₂O₃ interface. Indeed, for low oxygen partial pressures, it is expected from thermodynamic calculations that the formation of boron oxide is accompanied by the formation of carbon solid [27]. The remaining solid free carbon can diffuse in the oxide from the interface between the oxide and the deposit according to the gradient of O₂ activity (the lowest at the interface) (as it has been proved by the Auger Electron Spectroscopy on the oxidised samples (Fig.7 and 9)). Then, carbon is only partly consumed across the oxide layer. So, the chemical reaction operating under these experimental conditions is the following (R. 6)



with y (the amount of carbon in excess) and a (the amount of carbon remaining at the solid state). For instance, from AES analyses of the oxide scale formed by oxidation of B₄C during 30 minutes at 750°C under 10 kPa of oxygen, the amount of carbon remaining at the solid state, a, is about 0.34.

Moreover, this phenomenon has also been observed for the oxidation of several carbides such as ZrC, SiC or HfC [39-41].

Moreover, this study has pointed out that the activation energy decreases as the temperature is enhanced. At temperature lower than 600°C, as the boron carbide and the free carbon oxidized simultaneously, the activation energy is really representative of the oxidation of our deposit. On the contrary, at temperature higher or equal to 600°C, the activation energy determined is only an apparent value as the B₄C and the free carbon are not oxidized at the same rate (succession of two phenomena in series).

4.3. B₄C oxidation kinetic laws

On this temperature range, no data were available in the literature.

At temperatures lower than 600°C, the boron carbide oxidation kinetic law expressed in global weight change ($\text{mg}^2/\text{cm}^4.\text{h}$) can be written for oxygen partial pressure ranging between 10 and 80 kPa (Eq.3).

$$k_p = 1.4.10^7.\exp\left(-\frac{204000}{R.T}\right).P_{O_2}^{0.9} \quad (\text{Eq. 3})$$

This kinetic law can be expressed in thickness of boron carbide consumed or boron oxide formed according to the equations (Eq. 4 and Eq. 5) by taking into account the amount of consumed boron carbide and the molar volume for B_4C .

$$k'_p(B_4C)(\mu\text{m}^2/h) = \frac{k_p[\text{mg}^2/\text{cm}^4.\text{h}] \times M^2(B_4C)}{(\rho(B_4C) \times \alpha)^2} \quad (\text{Eq. 4})$$

$$k'_p(B_2O_3)(\mu\text{m}^2/h) = \frac{4 \times k_p[\text{mg}^2/\text{cm}^4.\text{h}] \times M^2(B_2O_3)}{(\rho(B_2O_3) \times \alpha)^2} \quad (\text{Eq. 5})$$

with respectively for B_4C and B_2O_3 , ρ the density and α the weight change (difference between the O_2 weight gain and the C weight loss). Then, α is equal to 76,800 or 84,000 ($\text{g/mol}(B_4C)$) depending respectively on the oxidation reaction (R.1 and R.2 if the carbon is evacuated as CO_2) or (R.3 if the carbon is conserved in a solid state).

So, the kinetic laws expressed in thickness of B_4C consumed or of B_2O_3 formed ($\mu\text{m}^2/\text{h}$) can be determined (Eq. 6 and 7).

$$k'_p(B_4C) = 7.0.10^7.\exp\left(-\frac{204000}{R.T}\right).P_{O_2}^{0.9} \quad (\text{Eq. 6})$$

$$k'_p(B_2O_3) = 1.0.10^9.\exp\left(-\frac{204000}{R.T}\right).P_{O_2}^{0.9} \quad (\text{Eq. 7})$$

These kinetic laws allowed estimating the boron oxide thickness formed and the boron carbide consumed thicknesses during the oxidation test.

At temperature higher or equal to 600°C, the boron carbide oxidation kinetic law expressed in global weight change ($\text{mg}^2/\text{cm}^4.\text{h}$) can be written for oxygen partial pressure ranging between 1.2 and 80kPa (Eq. 8).

$$k_p = 119.6.\exp\left(-\frac{98000}{R.T}\right).P_{O_2}^{0.6} \quad (\text{Eq. 8})$$

As well, these kinetic laws can be expressed in thickness of consumed B_4C or of formed B_2O_3 ($\mu\text{m}^2/\text{h}$) for oxygen partial pressure ranging between 2 and 80kPa (Eq. 9 and 10).

$$k'_p(B_4C) = (1.2.10^{13}).\frac{1}{(6 \times M(O) - (1.6 - a) \times M(C))^2}.\exp\left(-\frac{98000}{R.T}\right).P_{O_2}^{0.6} \quad (\text{Eq. 9})$$

$$k_p'(B_2O_3) = (1.2 \cdot 10^{14}) \cdot \frac{1}{(6 \times M(O) - (1.6 - a) \times M(C))^2} \cdot \exp\left(-\frac{98000}{RT}\right) \cdot P_{O_2}^{0.6} \quad (\text{Eq. 10})$$

with a the amount of carbon that remains at the solid state (estimated to 0.34 at 750°C under 10 kPa of oxygen).

These laws allow to predict the oxidation behaviour of boron carbide under dry atmosphere with less than 15% of dispersion (among the whole experimental data) in the large oxidizing domain explored.

4.4. Agreement between thicknesses predicted by kinetic laws and experimental measurements

This work allows to write the boron carbide oxidation kinetic laws on the whole experimental conditions range. In order to check the validity of these laws, the boron oxide thicknesses were measured for many boron carbide coatings oxidized under various environments.

Moreover, for each environmental condition, the thickness of boron oxide formed is estimated by the oxidation kinetic law and compared to that measured from observations by SEM (Fig.14). There is a good agreement between the experimental values and the theoretical ones on the whole temperature range.

However, during the cooling down, the boron oxide layer undergoes a shrinkage leading to the formation of drops. This phenomenon is responsible of the large standard deviation between the measurements of boron oxide thicknesses. For example, the measured boron oxide thickness resulting from B₄C oxidation at 800°C under 10kPa of oxygen is equal to (30 ± 15) μm, which is equivalent to the thickness predicted by the kinetic law (26.8 ± 3.1) μm (Fig.15).

5. CONCLUSIONS

This work leads to a better understanding of the boron carbide oxidation mechanisms under dry atmosphere (oxygen partial pressure ranging between 1.2 and 80 kPa) at temperature between 460 and 900°C. The boron oxide volatilization remains negligible as temperature remains lower than 1000°C. Moreover, the correlation between the chemical characterization and the oxidation kinetic data pointed out that two oxidation mechanisms have to be considered depending on temperature. At temperature lower than 600°C, the oxidation of boron carbide is accompanied by a total release of carbon initially present in the deposit.

However, at temperature higher or equal to 600°C, a part of this carbon remains at the solid state during the boron carbide oxidation under dry atmosphere. The activation energy is equal to 204 kJ/mol for the low temperature mechanism and 98 kJ/mol for the high temperature mechanism. The boron carbide oxidation kinetic laws have been written in terms of global weight change or in terms of thickness of B₂O₃ formed or B₄C consumed. The validity of these laws has been checked by comparing the boron oxide thickness measured to the estimated one from the kinetic laws.

Acknowledgements

This work has been supported by the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) and Snecma Propulsion Soilde (SPS) through a grant given to E. Garitte. The authors are grateful to S. Bertrand for production of the sample, C. Labrugère for assistance with XPS analysis, M. Lahaye for assistance with Auger Electron Spectroscopy profiles in-depth, N. Bertrand for the modelling of the TGA and tubular furnaces.

References

- [1] G. Boitier & J.L. Chermant, Les composites à matrices céramiques, *Lettres des Sciences Chimiques du CNRS mars 2002* (2002) 23-28
- [2] R. Naslain & F. Christin, *MRS bulletin Septembre 2003* (2003) 654-658
- [3] L. Cheng, Y. Xu, L. Zhang & D. Wang, Thermal expansion and oxidation of 3D C/SiC composites with different coatings from room temperature to 1400°C, *Sc. And Eng. of Composite Materials* **10** [5] (2002) 377-382
- [4] Q. Zhang, L. Cheng, L. Zhang & Y. Xu, Thermal expansion behavior of carbon fiber reinforced chemical-vapor-infiltrated silicon carbide composites from room temperature to 1400°C, *Materials Letters* **60** [27] (2006) 3245-3247
- [5] S.M. Gee & J.A. Little, Oxidation behaviour and protection of carbon/carbon composites, *J. Mat. Sci.* **26** (1991) 1093-1100
- [6] D.W. McKee, Oxidation behaviour and protection of carbon/carbon composites, *Carbon* **25** [4] (1987) 551-557
- [7] L. Filipuzzi, G. Camus & R. Naslain, Oxidation mechanisms and kinetics of 1D-SiC/C/SiC composite materials: I, An experimental approach, *J. Am. Ceram. Soc.* **77** [2] (1994) 459-466

- [8] L. Vandenbulcke & S. Goujard, Multilayer systems based on B, B₄C, SiC and SiBC for environmental composite protection, *Progress in Advanced Materials and Mechanics* 1198-1205
- [9] F. Lamouroux, S. Bertrand, R. Pailler, R. Naslain & M. Cataldi, Oxidation-resistant carbon-fiber-reinforced ceramic-matrix composites, *Composites Science and Technology* **59** (1999) 1073-1085
- [10] Z. Fan, T. Wei, J. Shi, G. Zai, J. Song, L. Liu, J. Li & J. Chen, New route for preparation of SiC-B₄C/C composite with excellent oxidation resistance up to 1400°C, *J. Materials Science Letters* **22** (2003) 213-215
- [11] Q. Guo, J. Song, L. Liu & B. Zhang, Relationship between oxidation resistance and structure of B₄C-SiC/C composites with self-healing properties, *Carbon* **37** (1999) 33-40
- [12] F.J. Buchanan & J.A. Little, Glass sealants for carbon-carbon composites, *J. Materials Science* **28** (1993) 2324-2330
- [13] C.A.A. Cairo, M.L.A. Graça, C.R.M. Silva & J.C. Bressiani, Functionally gradient ceramic coating for carbon-carbon antioxidation protection, *J. European Ceramic Society* **21** (2001) 325-329
- [14] J.W. Fergus & W.L. Worrell, Silicon-carbide/boron containing coatings for the oxidation protection of graphite, *Carbon* **33** [4] (1995) 537-543
- [15] D.W. McKee, Borate treatment of carbon fibers and carbon/carbon composites for improved oxidation resistance, *Carbon* **24** [6] (1986) 737-741
- [16] T. Sogabe, O. Okada, K. Kuroda & M. Inagaki, Improvement in properties and air oxidation resistance of carbon materials by boron oxide impregnation, *Carbon* **35** [1] (1997) 67-72
- [17] D.W. McKee, C.L. Spiro & E.J. Lamby, The effects of boron additives on the oxidation behavior of carbons, *Carbon* **22** [6] (1984) 507-511
- [18] S. Goujard, L. Vandenbulcke & H. Tawil, Oxidation behaviour of 2D and 3D carbon/carbon thermostructural materials protected by CVD polylayers coatings, *Thin Solids Films* **252** (1994) 120-130
- [19] X. Martin, Oxydation/corrosion de matériaux composites (SiCf / SiBCm) à matrice auto-cicatrisante, PhD thesis, Bordeaux I University, n°2749 (2003)
- [20] L.W. Litz & R.A. Mercuri, Oxidation of boron carbide by air, water, and air-water mixtures at elevated temperatures, *J. of Electrochem. Soc.* **110** [8] (1963) 921-925

- [21] J.P. Viricelle, P. Goursat & D. Bahloul-Hourlier, Oxidation behaviour of a boron carbide based material in dry and wet oxygen, *J. Of Thermal Analysis and Calorimetry* **63** (2001)507-515
- [22] F. Thèvenot, Boron Carbide – A comprehensive review, *J. of the European Ceram. Soc.* **6** (1990) 205-225
- [23] M. Bouchacourt & F. thèvenot, The porperties and structure of the boron carbide phase, *J. of the Less-Common Metals* **82** (1981) 227-235
- [24] D. Gosset and M. Colin, Boron carbides of various compositions: An improved method for X-rays characterisation, *J. of Nuclear Materials* **183** (1991) 161-173
- [25] H. Okamoto, B-C (boron-carbon), *J. oh Phase Equilibria* **13** [4] (1992) 436
- [26] S. Wery & F. Teyssandier, Etude thermodynamique des systèmes B-H-O et B-Si-H-O: modélisation de la vaporisation de B₂O₃ (c), *Proceedings of Matériaux 2006* 13-17 November 2006 in Dijon, DVD rom ISBN 978-2-9528-1400-3
- [27] T. Piquero, H. Vincent, C. Vincent & J. Bouix, Influence of carbide coatings on the oxidation behavior of carbon fibers, *Carbon* **33** [4] (1995) 455-467
- [28] R. Naslain, A. Guette, F. Rebillat, R. Pailler, F. Langlais & X. Bourrat, Boron-bearing species in ceramic matrix composites for long-term aerospace applications, *J. of Solid State Chemistry* **177** [2] (2004) 449-456
- [29] R. Naslain, A. Guette, F. Rebillat, S. Le Gallet, F. Lamouroux, L. Filipuzzi & C. Louchet, Oxidation mechanisms and kinetics of SiC-matrix composites and their constituents, *J. of Materials Science* **39** (2004) 7303-7316
- [30] V.A. Lavrenko, A.P. Pomytkin, P.S. Kislyj & B.L. Grabchuk, Kinetics of high-temperature oxidation of boron carbide in oxygen, *Oxidation of Metals* **10** [2] (1976) 85-95
- [31] W.G. Fahrenholtz, The ZrB₂ volatility diagram, *J. Am. Ceram. Soc.* **88** [12] (2005) 3509-3512
- [32] E.J. Opila, Oxidation and volatilisation of silica formers in water vapors, *J. Am. Ceram. Soc.* **86** [8] (2003) 1238-1248
- [33] L.U.J.T Ogbuji, Subparabolic oxidation behaviour of silicon carbide at 1300°C, *J. Electrochem. Soc.* **145** [8] (1998) 2876-2882
- [34] C. Beny, Raman shift of Boric Acid (1989)
- [35] J.P. Bronswijk & E. Strijks, The Raman spectrum of vitreous and crystalline B₂O₃ *J. of Non-Crystalline Solids* **24** (1977) 145-147
- [36] G. Chollon & J. Takahashi, Raman microspectrometry study of a C/C composite, *Composites: Part A* **30** (1999) 507-513

- [37] N. Bertrand, F. Rebillat & G.L. Vignoles, Identification of intrinsic carbon fibres oxidation kinetics from experimental data and CFD modelling, Proceeding ECCM12 September 2006, Biarritz, DVD rom edited by J. Lamon & A. Torres Marques
- [38] P. Ehrburger, P. Baranne & J. Lahaye, Inhibition of the oxidation of carbon-carbon composite by boron oxide, *Carbon* **24** [4] (1986) 495-499
- [39] Y. Hijikata, H. Yaguchi, M. Yoshikawa & S. Yoshida, Composition analysis of SiO₂/SiC interfaces by electron spectroscopic measurements using slope-shaped oxide films, *Applied Surface Science* **184** (2001) 161-166
- [40] A. Bellucci, D. Gozzi, T. Kimura, T. Noda & S. Otani, Zirconia growth on zirconium carbide single crystals by oxidation, *Surface & Coatings Technology* **197** (2005) 294-302
- [41] S. Shimada, Interfacial reaction on oxidation of carbides with formation of carbon, *Solid State Ionics* **141-142** (2001) 99-104

Figures

Fig.1. B-C binary diagram [22]

Fig.2. Weight changes per unit of surface area measured during boron oxide volatilization under 20 kPa of oxygen at several temperatures in a TGA ($v=0.2$ cm/s)

Fig.3. Weight changes per unit of surface area measured during boron carbide oxidation under 20 kPa of oxygen at several temperatures in a TGA ($v=0.2$ cm/s)

Fig.4. Square weight changes per unit of surface area measured during boron carbide oxidation under 20 kPa of oxygen at several temperatures in a TGA ($v=0.2$ cm/s)

Fig.5. Raman spectra ($\lambda=632.8$ nm) of the boron oxide coatings formed by oxidation of B_4C under 10 kPa of oxygen at several temperatures

Fig.6. Raman spectra ($\lambda=632.8$ nm) at several level below the surface of a boron oxide coating formed by oxidation of B_4C under 10 kPa of oxygen at 550°C during around 72 hours

Fig.7. Auger Electron Spectroscopy profiles in-depth of boron oxide coating formed by oxidation of B_4C at 550°C under 10 kPa of oxygen during around 72 hours

Fig.8. Raman spectra ($\lambda=632.8$ nm) at several level below the surface of a boron oxide coating formed by oxidation of B_4C under 10 kPa of oxygen at 750°C during around 5 hours

Fig.9. Auger Electron Spectroscopy profiles in-depth of boron oxide coating formed by oxidation of B_4C at 750°C under 10 kPa of oxygen during 30 minutes

Fig.10. Determination of the activation energy associated to boron carbide oxidation under dry atmosphere from TGA data for $T \in [460-900]^\circ\text{C}$ and $P(\text{O}_2) \in [1.2-80]$ kPa

Fig.11. Determination of the oxygen partial order associated to boron carbide oxidation under dry atmosphere from TGA data for $T \in [460-900]^\circ\text{C}$ and $P(\text{O}_2) \in [1.2-80]$ kPa

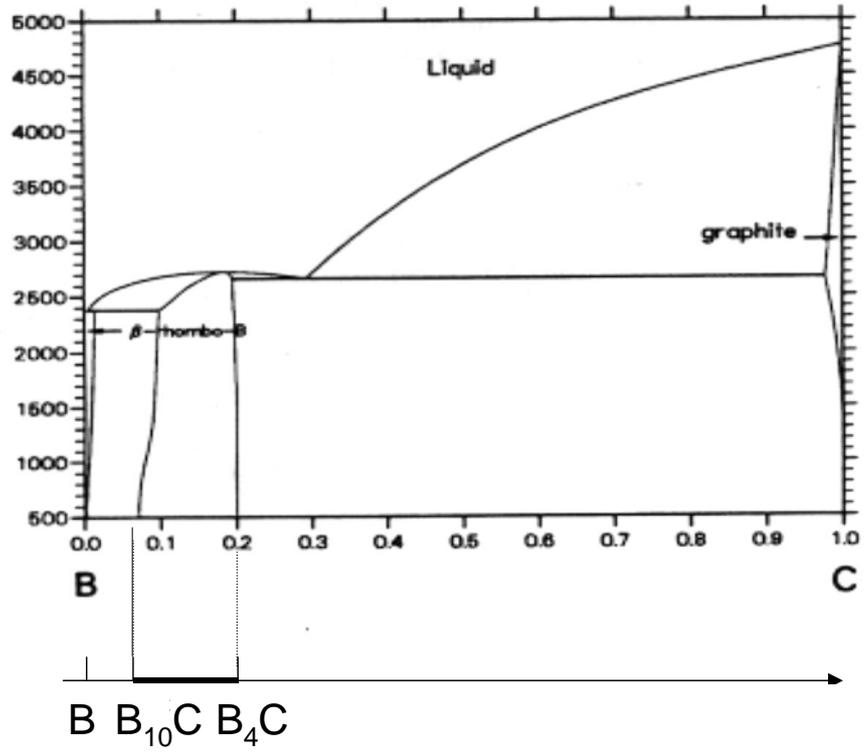
Fig.12. Determination of the oxygen partial pressure on the surface of the sample according to the oxygen consumption rate by modelling of the gas flows equilibrium in the TGA furnace

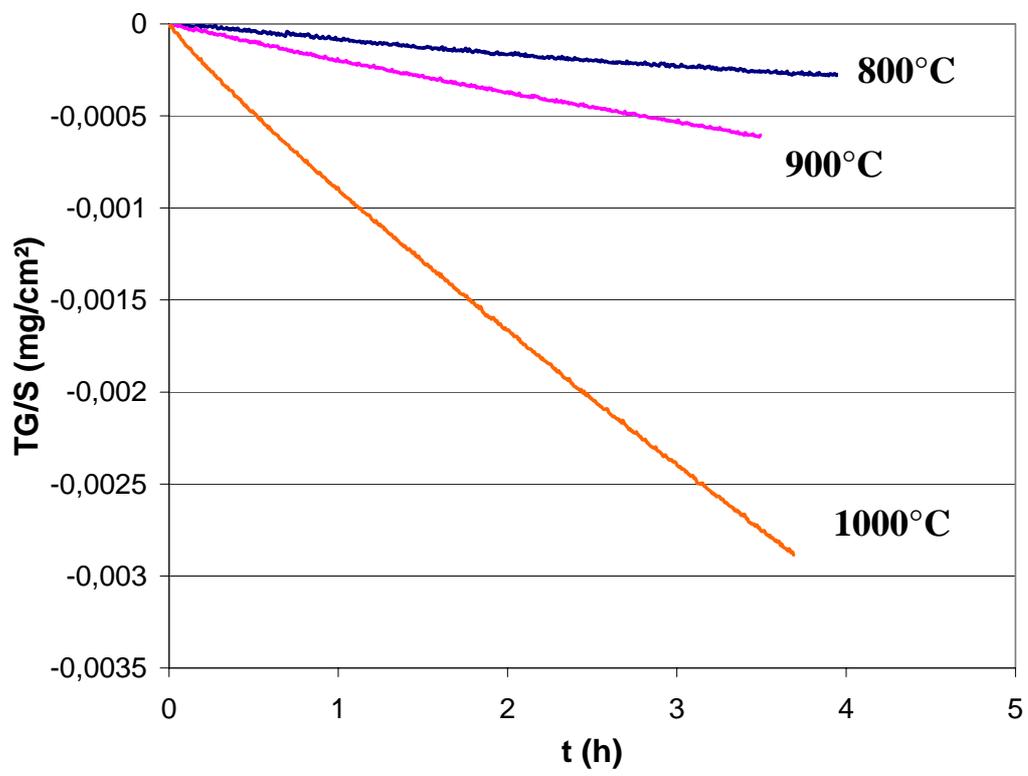
Fig.13. Effect of the furnace geometry on the weight changes during the boron carbide oxidation under 20 kPa of oxygen at 550 and 600°C for a gas velocity equal to 0.2 cm/s in the cold zone of the furnace (gas flow equal to 1.8 l/h)

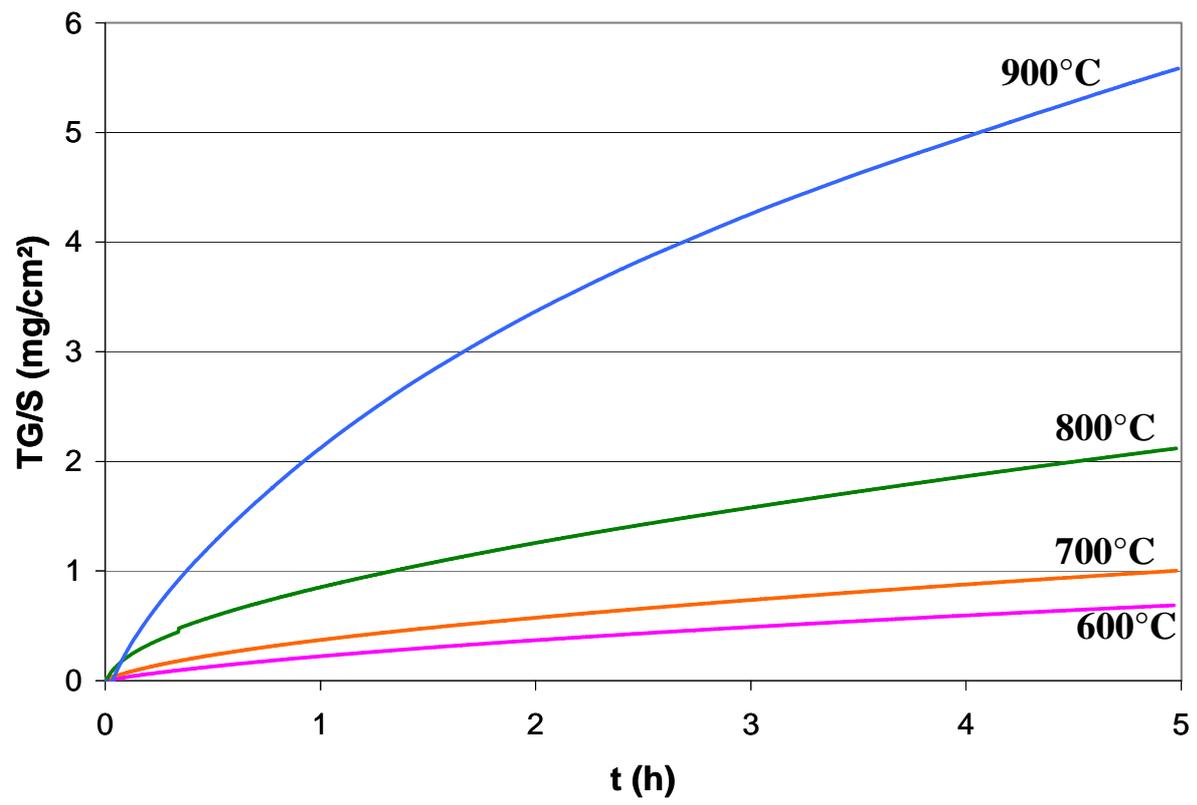
Fig.14. Comparison between the boron oxide thicknesses measured on boron carbide oxidized under 20 kPa of oxygen to the estimated ones from kinetic laws

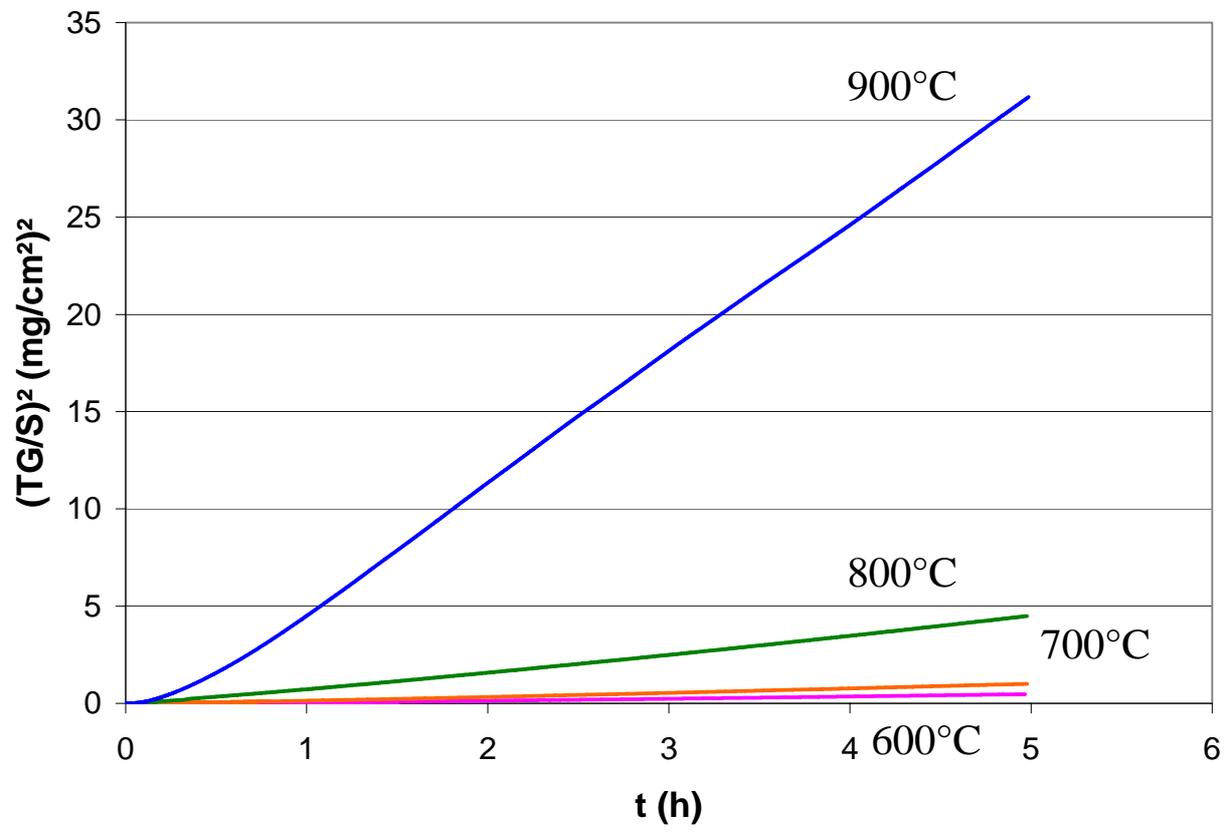
Fig.15. SEM examination of a cross section of boron carbide sample oxidized at 900°C under 10 kPa of oxygen during around 5 hours, showing the oxide layer formed

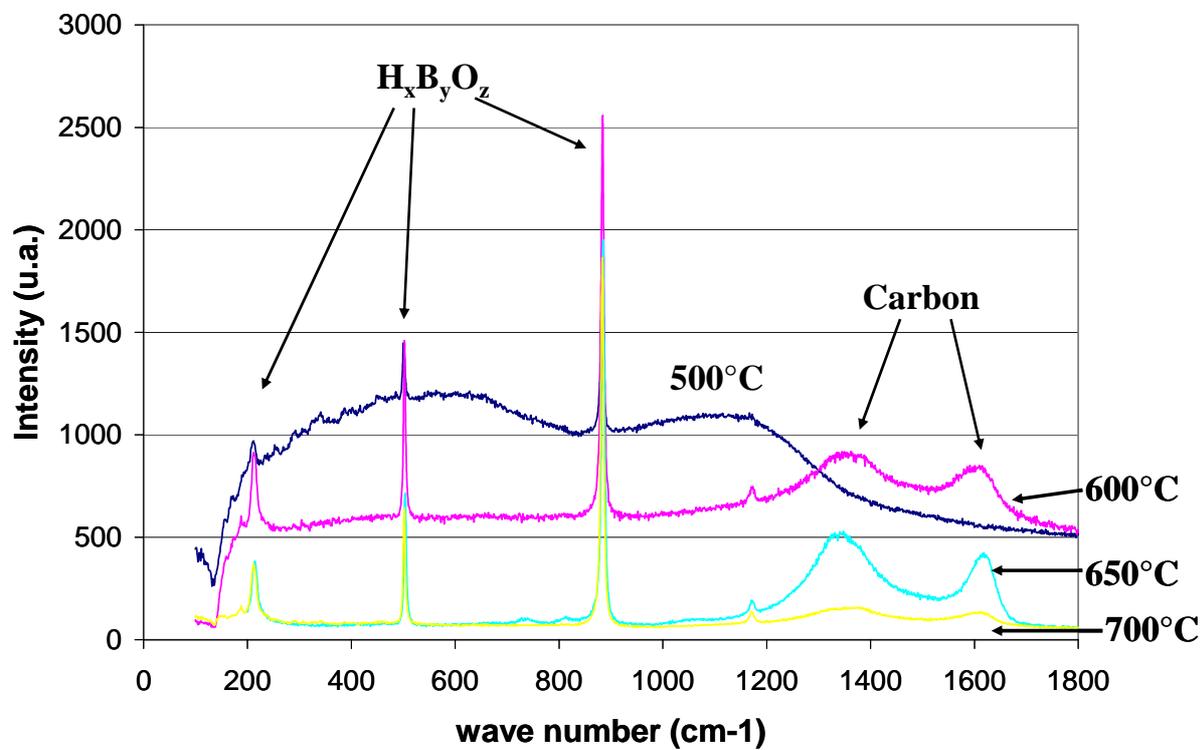
T (K)

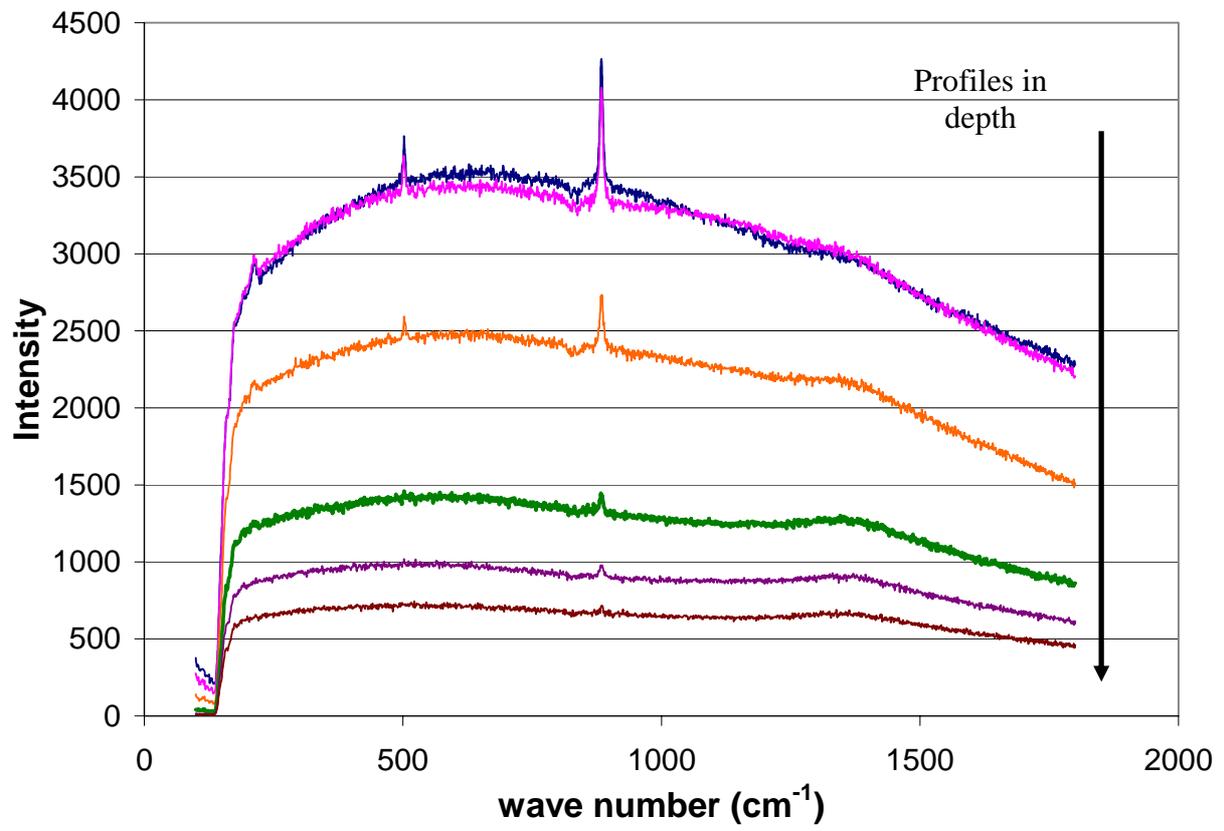


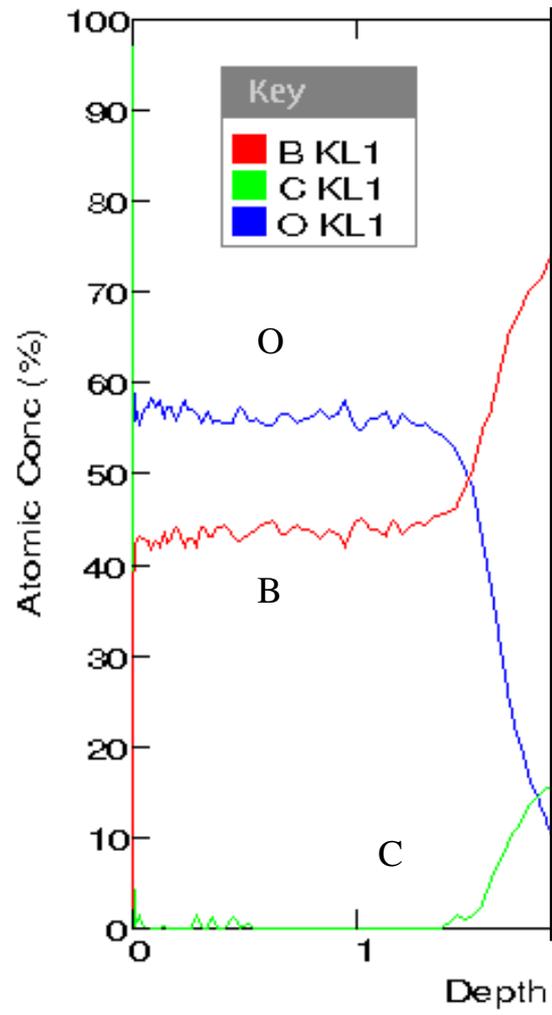


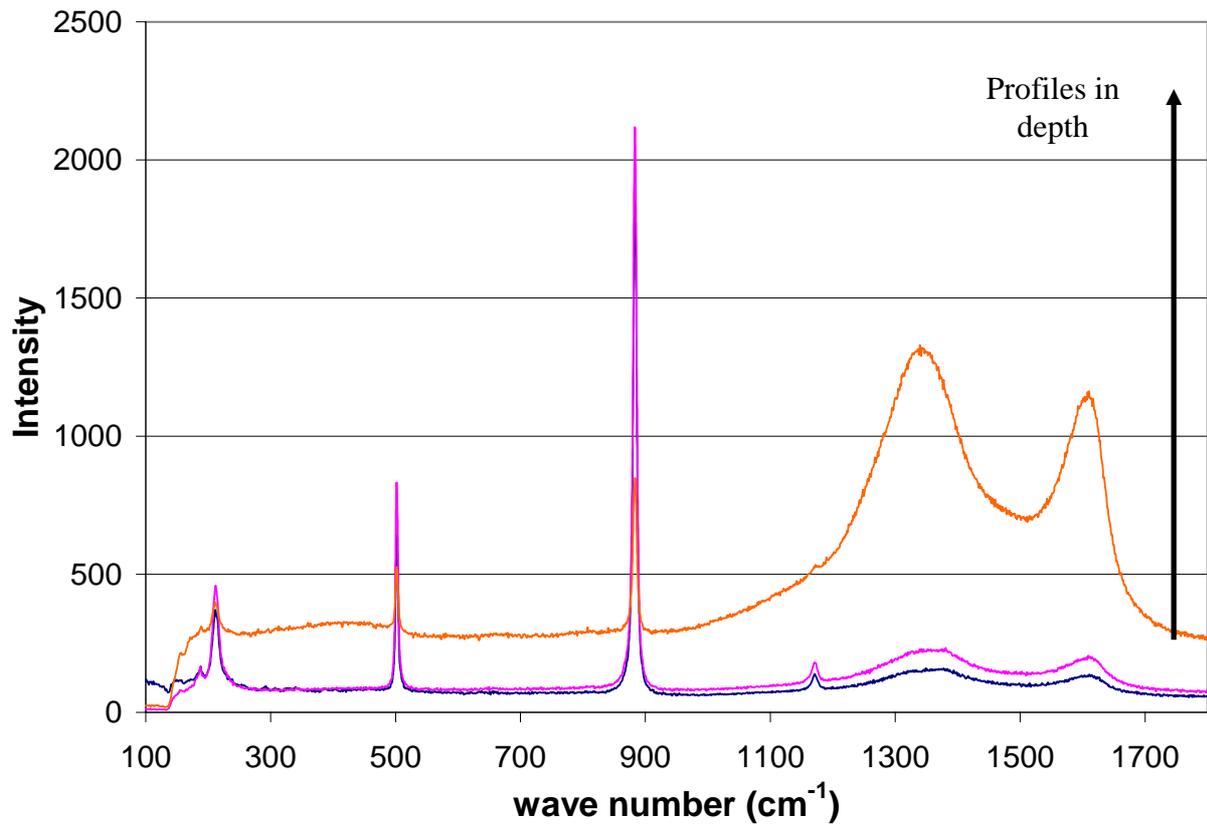


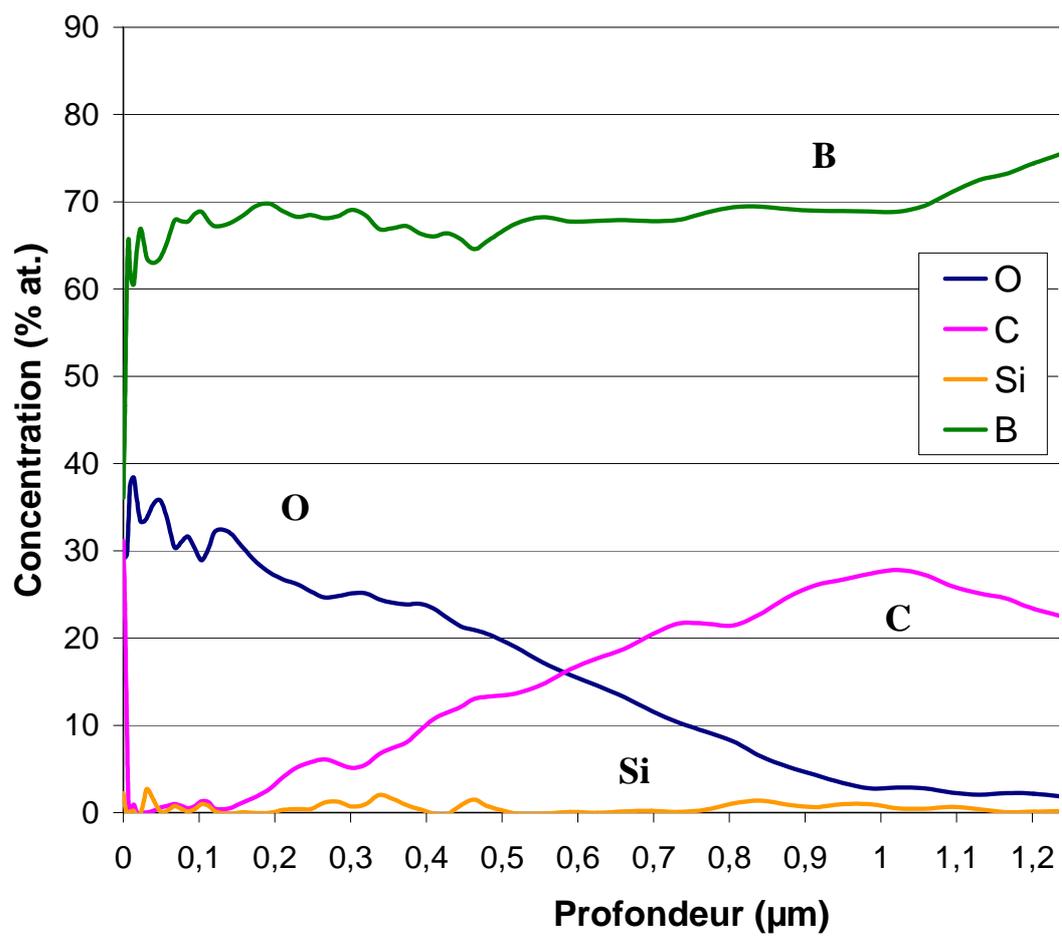


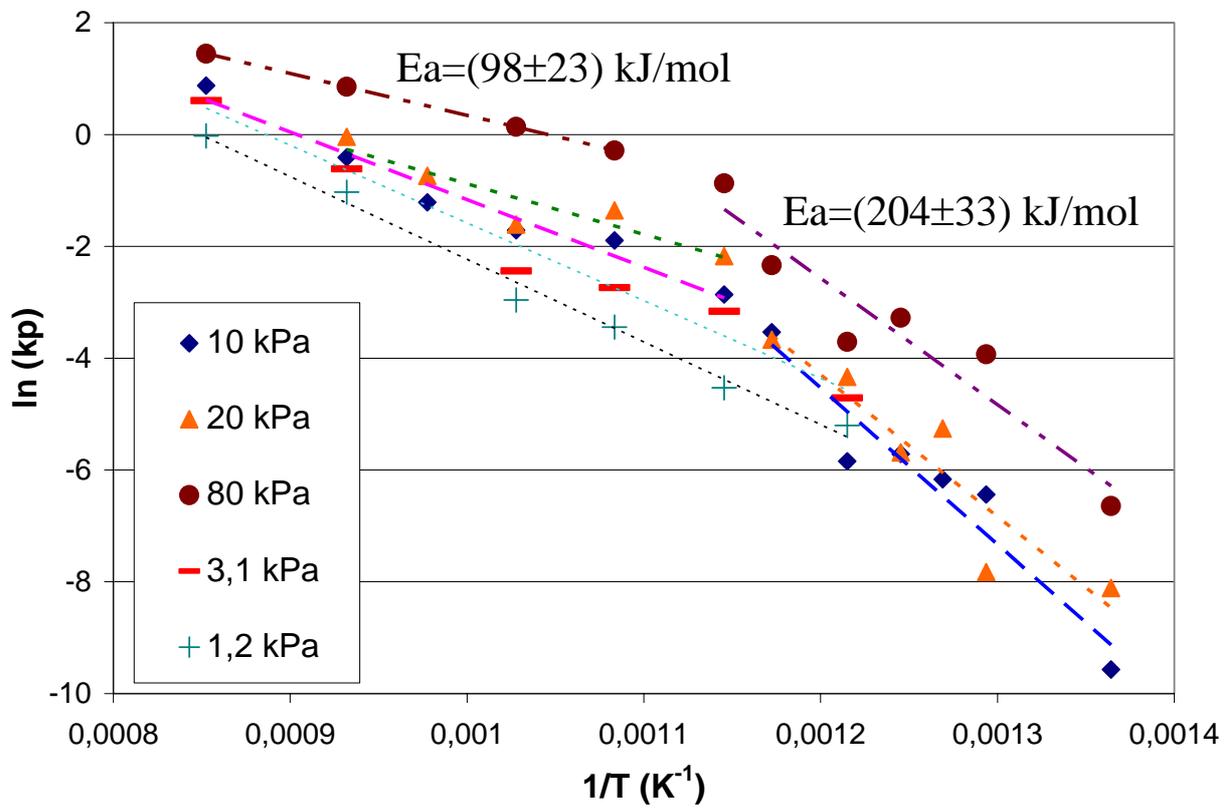


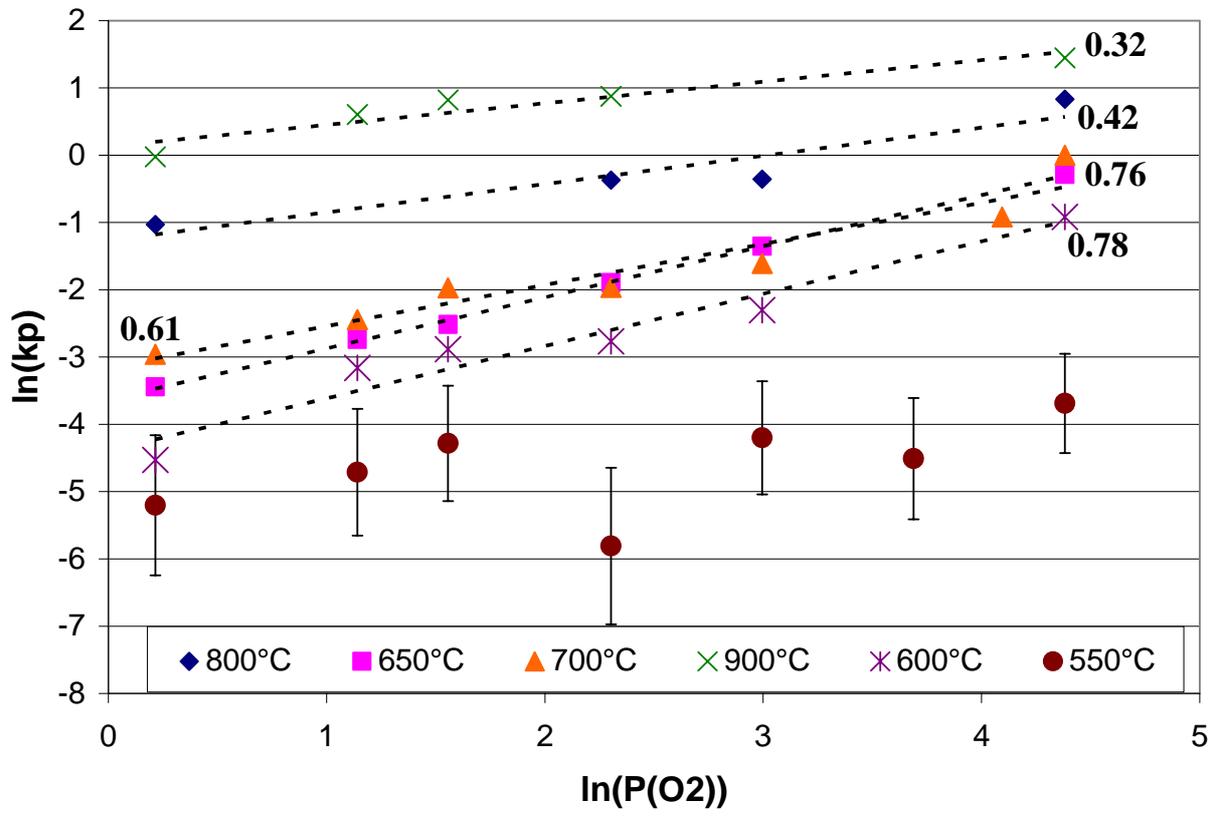


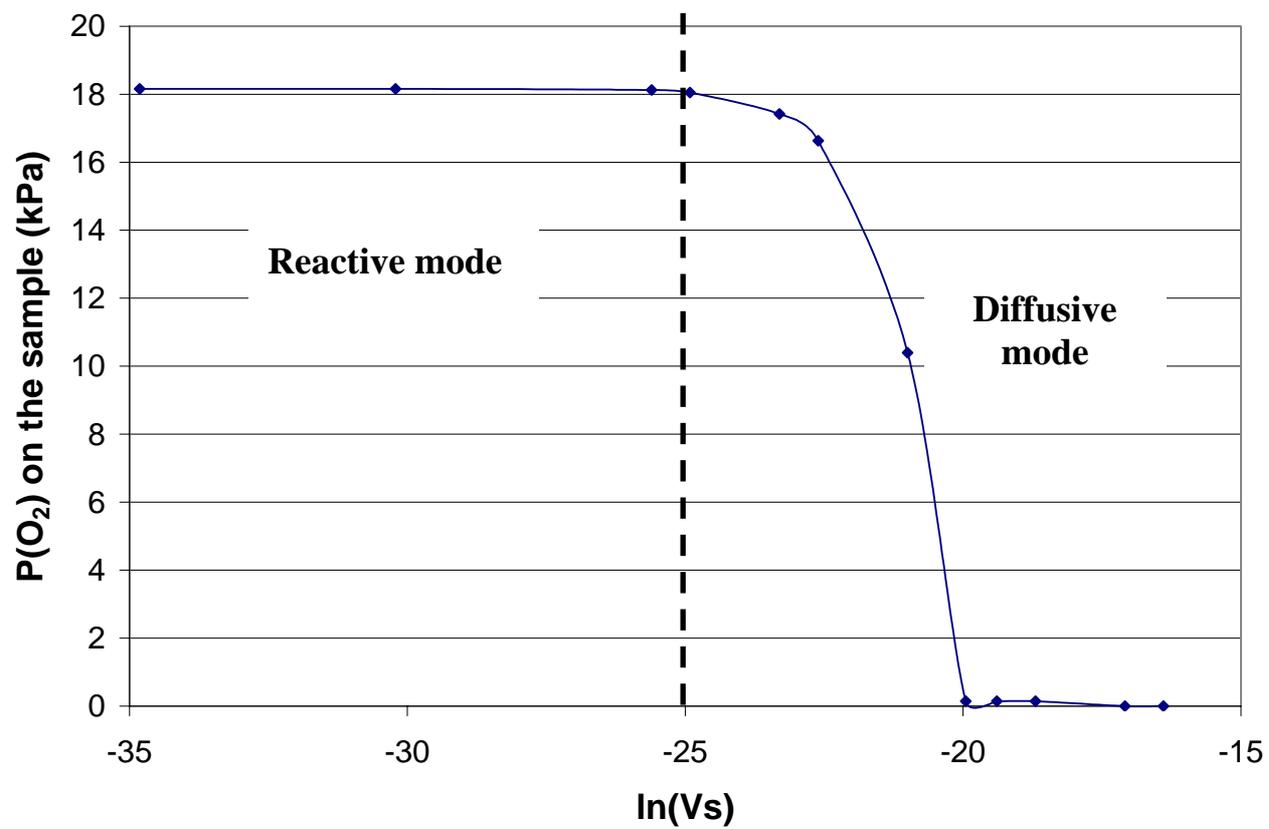


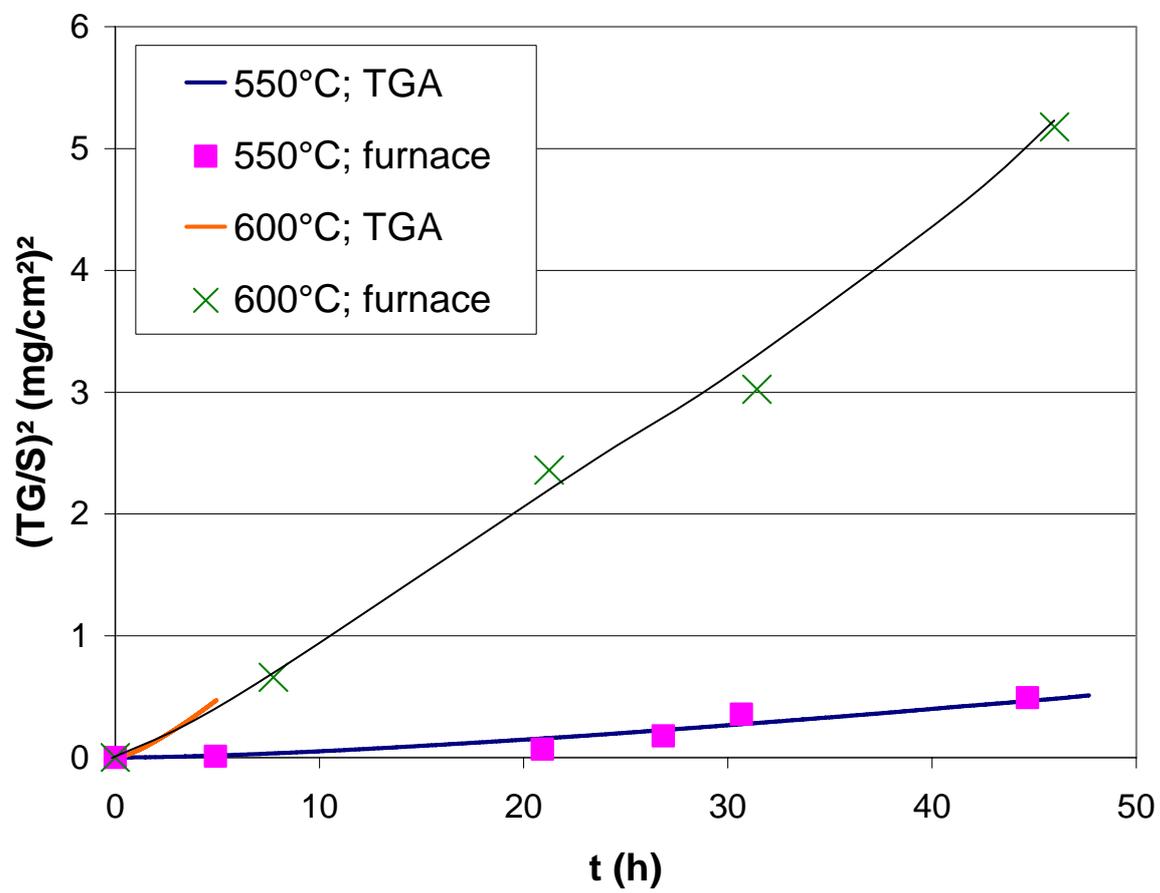


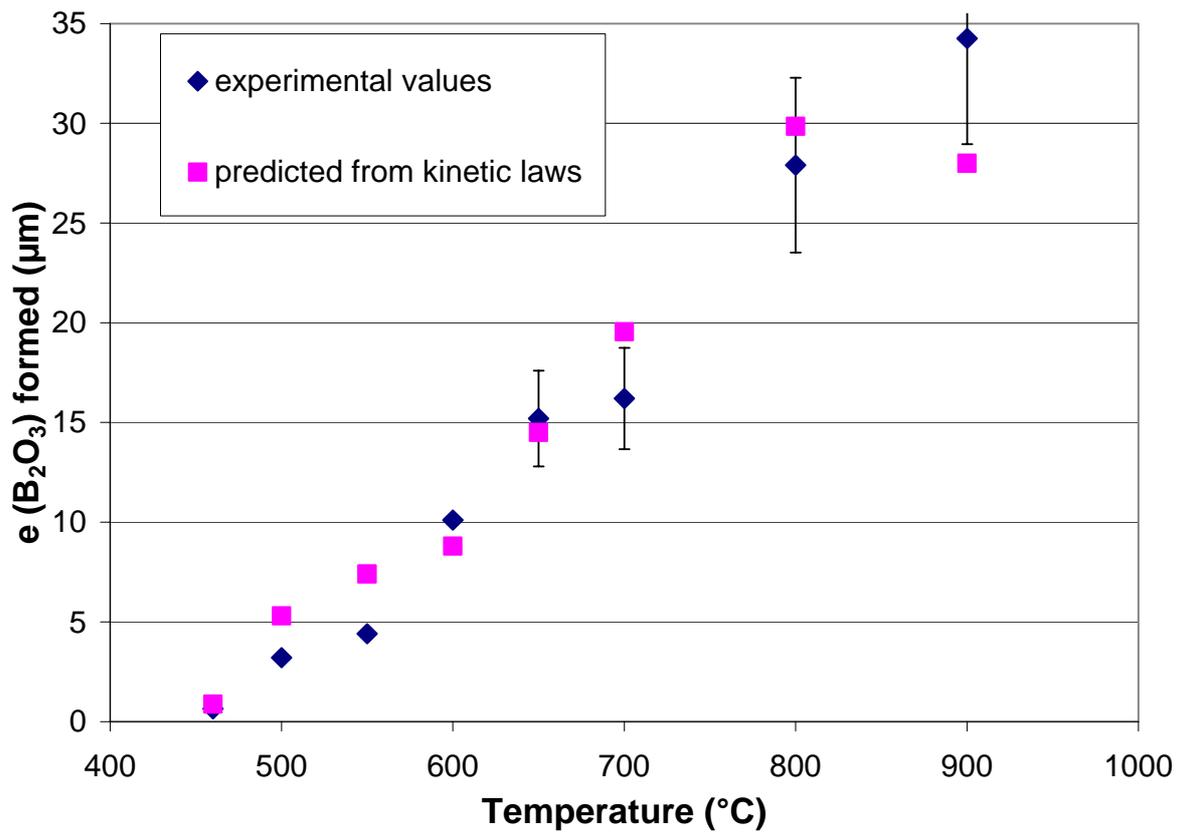


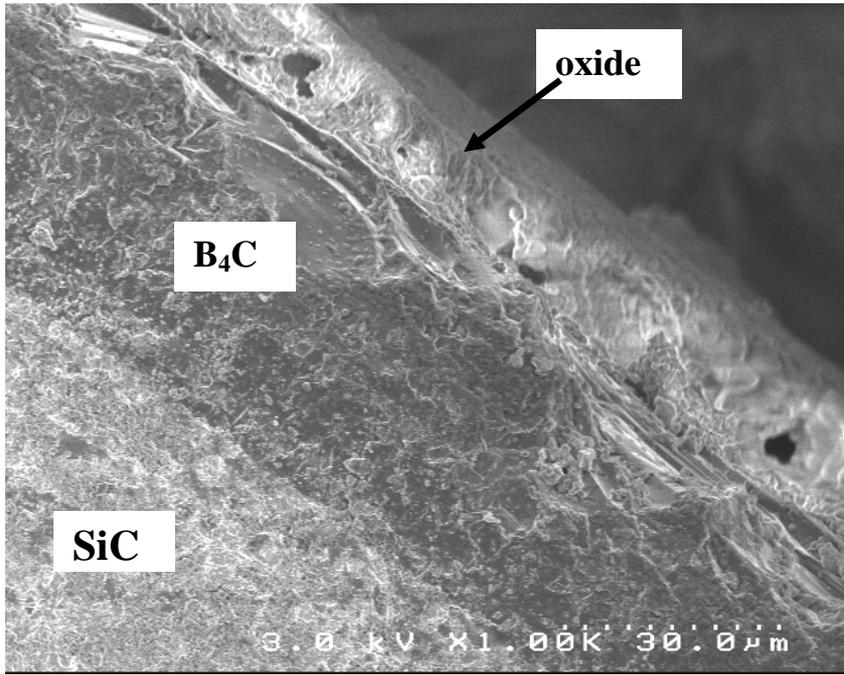












Annexe 2

Transposition of single constituent oxidation kinetics to the matrix cracks cicatrisation process under dry atmosphere

Emmanuelle Garitte^a, Francis Rebillat^a & Alain Guette^a

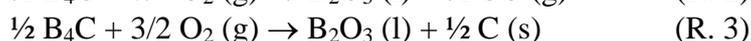
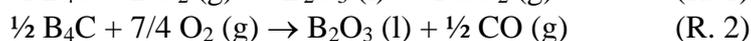
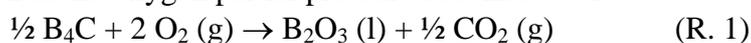
^aLaboratoire des Composites Thermostructuraux, UMR 5801 (CNRS-SAFRAN-CEA-Université Bordeaux 1), 3 Allée de la Boétie, 33600 Pessac, France,
tel : (33) 5 56 84 47 00, fax : (33) 5 56 84 12 25, e-mail : garitte@lcts.u-bordeaux1.fr

Abstract

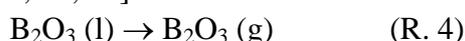
Ceramic Matrix Composites (CMC) such as SiC/SiC are proposed for thermostructural applications in the aeronautical and space domains because of their thermomechanical properties and their resistance to corrosive atmosphere. However, they can exhibit cracks due to their elaboration process or to mechanical efforts. These matrix cracks represent pathway for oxygen diffusion to fibres. Moreover, the formation of protective silica layer due to the oxidation of the SiC matrix occurs only at temperature higher than 1000°C. That's why it is necessary to introduce in the matrix a boron bearing species such as B₄C which is able to generate an oxide at lower temperature. From the oxidation kinetic laws, the environmental conditions leading to the matrix crack sealing can be determined and validated by oxidation tests on model matrix crack, across a real composite.

1. Introduction

Ceramic Matrix Composites such as SiC/SiC or C/SiC composites are constituted by a SiC matrix reinforced by carbon or SiC fibres. They are currently used in the aeronautic and space fields because of their thermomechanical properties and resistance to corrosive atmosphere [1, 2]. However, they can exhibit cracks due to their elaboration process (especially for C/SiC composites because of the mismatch of their thermal expansion coefficient [3, 4]) and/or to mechanical efforts. These matrix cracks represent pathways for oxygen diffusion to fibres. Carbon fibres or the carbon interphase (PyC) undergo an active oxidation when exposed to oxygen or water vapour at temperature as low as 400°C [5, 6]. Moreover, the formation of a significant protective silica layer (as silica exhibits the lowest oxygen permeability) due to the oxidation of the SiC matrix occurs only at temperature higher than 1000°C [7]. That's why it is necessary to introduce in the matrix a specific ceramic material such as B₄C which is able to generate an oxide at lower temperature [8, 9]. In the SiBC ceramic matrix composite, boron carbide is very useful as it gives a liquid oxide (B₂O₃) when exposed at temperature upper than around 500°C according to the reactions 1, 2 and 3 [10, 11, 12]. The reaction 3 is dominating as soon as the oxygen partial pressure becomes too low.



This oxide exhibits interesting properties such as: a low melting point (about 460°C) and an appropriate viscosity (its viscosity decreases as temperature is raised), so as to fill up a matrix microcrack [13, 14]. However, this oxide volatilizes itself at temperatures higher than 900°C according to the reaction 4 [11, 15, 16].



This volatilization process leads to a reduction of the self-healing ability of this oxide as also described for SiC for temperatures up to 1200°C [17].

2. Experimental procedure

2.1- The materials

Among the different constituents of the SiBC ceramic matrix, B_4C is the main material which quickly allows by oxidation the formation of an enough quantity of oxide (B_2O_3) to fill a matrix crack. The formation of oxides as SiO_2 by the other constituents will contribute to modify the composition of this oxide cork by increasing its thermal stability.

Boron carbide coatings, noted B_4C , are deposited by a chemical vapor deposition (CVD) technique (Snecma Propulsion Solide (SPS)) on silicium carbide ships (diameter ≈ 8 mm and thickness ≈ 2 mm). The analysis of the deposit by electron microprobe analysis showed that the coating is surstoichiometric in carbon (in the B_4C/C demixion zone of the B-C diagram) [18].

Moreover, in order to mainly study the role of boron carbide in the self-healing of a composite, a linear fissure is made in the SiBC ceramic matrix composite (Figure 1).

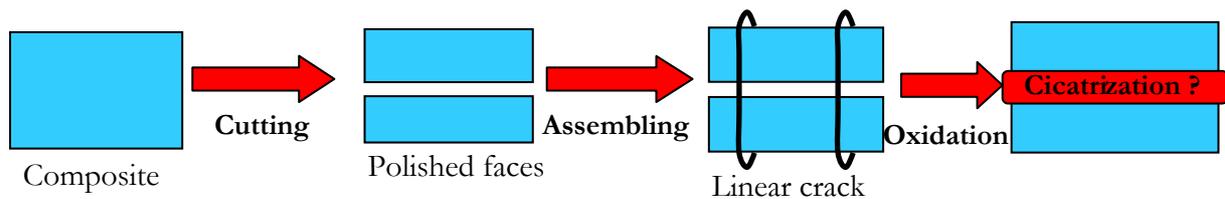


Figure 1: Preparation of a model linear matrix crack in a real composite

The composite is cut perpendicularly to one principal direction of fabric and the two polished faces are maintained in front of each other by a platinum thread. The linear crack with a wideness of around (10 ± 5) μm is obtained. Then, the assembling is placed in a furnace under dry atmosphere (oxygen partial pressure fixed to 20 kPa) and the weight changes are measured punctually.

2.2- The oxidation device and tests

The oxidation kinetic laws on the constituents separately considered are determined from the oxidation rate measured by thermogravimetric analyses.

The thermogravimetric analysis (ATG) are performed using an apparatus (Setaram, France) equipped with a vertical alumina tube allowing to heat specimen up to $1700^\circ C$. The atmosphere consists of dry gas mixtures. The flows of O_2 and N_2 are controlled by mass flow meter and the total gas flow is fixed to 2 l/h. The gas velocity is then 0,2 cm/s. The working pressure is always equal to the atmospheric pressure. So, the oxygen partial pressure is regulated from 0 to 100 kPa and the nitrogen one is fixed by $100 - P(O_2)$.

All the oxidation tests of flat B_4C coatings were done at fixed temperatures ranging between 460 and $900^\circ C$ under dry atmosphere (oxygen partial pressure ranging between 2 and 80 kPa) while the heating and the cooling are made under argon. The mass variation is measured with time and expressed per unit of reactive surface area. The pellet is placed in a platinum crucible. The tests duration depends on the temperature to avoid flowing of the liquid oxide, but it does not exceed 100 hours.

Moreover, the B_2O_3 volatilization rate has been performed on a pure sample of glass. For the volatilization tests, the glass is placed in a platinum crucible containing 5% of gold so as to decrease the wettability of the oxide. So, the exchange surface between the boron oxide and atmosphere is closer to the surface area of the crucible section. The boron oxide is initially dehydrated at about $300^\circ C$ during one hour and then heated at temperature ranging between 600 and $1200^\circ C$. During an isothermal volatilisation test (about 20 hours), the mass lost is measured and expressed per unit of reactive surface area of the glass in contact with the gas flow.

3. Results

3.1- Thermal stability of B₂O₃

The weight changes from the boron oxide volatilization under 20 kPa of oxygen at several temperatures are measured. The linear weight losses are representative of an interfacial exchange between the atmosphere and B₂O₃. The linear volatilization rate constants k_l (mg/cm².h) are obtained from the slopes of the straight lines. The values of volatilization rates are in agreement with the low B₂O₃ equilibrium partial pressures expected from thermodynamic calculations [10] and with other experimental works [11, 15, 16]. Thus, the boron oxide volatilization is insignificant at temperature lower than 1000°C. The boron oxide volatilization kinetic law (mg/cm².h) under dry atmosphere can be written for temperatures ranging from 800 to 1200°C.

$$k_l = 2,34.10^6 . \exp\left(-\frac{178000}{R.T}\right) \quad (\text{Eq. 1})$$

So, the experimental weight changes measured during the oxidation tests are reasonably assumed to be exclusively attributed to the formation of boron oxide by oxidation of boron carbide.

3.2- Oxidation behaviour of boron carbide under dry atmosphere

The oxidation is a thermoactivated phenomenon. In order to write the oxidation kinetics laws, the activation energy (E_a , in kJ/mol) has to be determined from the slope of the logarithm of the B₄C oxidation rate constant, k_p , as a function of the reverse of the temperature for a constant oxygen partial pressure. On the Figure 3, these logarithm plots in function of the reverse of the temperature are reported for each oxygen partial pressure ranging between 2 and 80kPa.

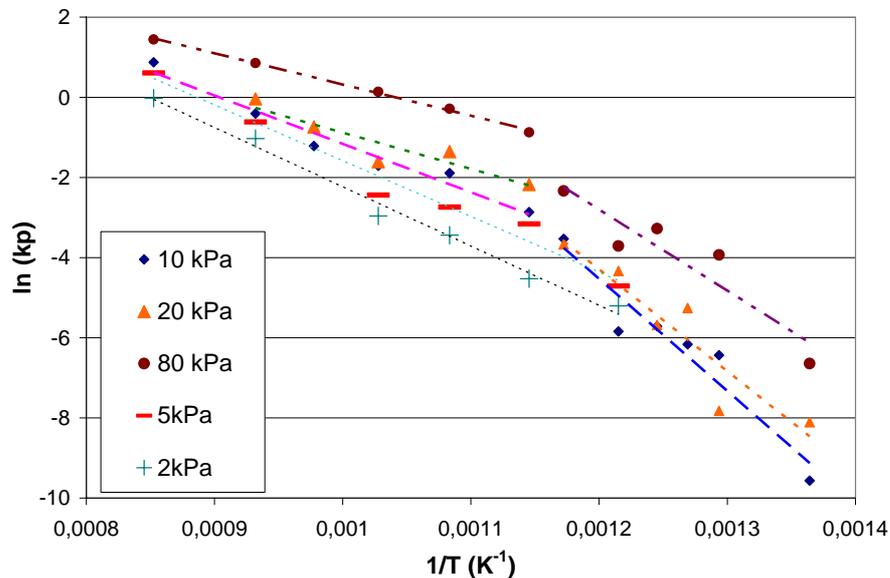


Figure 3: Determination of the activation energy associated to the boron carbide oxidation under dry atmosphere for several oxygen partial pressures from 2 to 80kPa

The change of slopes between 550 and 600°C depending on the oxygen partial pressure pointed out that two reactive domains have to be considered according to the temperature. The distinction between these two domains is in agreement with results of the chemical analyses. At temperature lower than 600°C, the B₂O₃ formation is accompanied by a total release of carbon, as no carbon has been highlighted in the oxide scale by Raman microspectrometry (Figure 4) or Auger Electron Spectroscopy analyses. On the contrary, at temperature higher or equal to 600°C, a thin carbon layer is formed between the oxide and the boron carbide and a

gradient of carbon concentration is noticed in the oxide scale (with no carbon at the oxide surface) (Figure 4b).

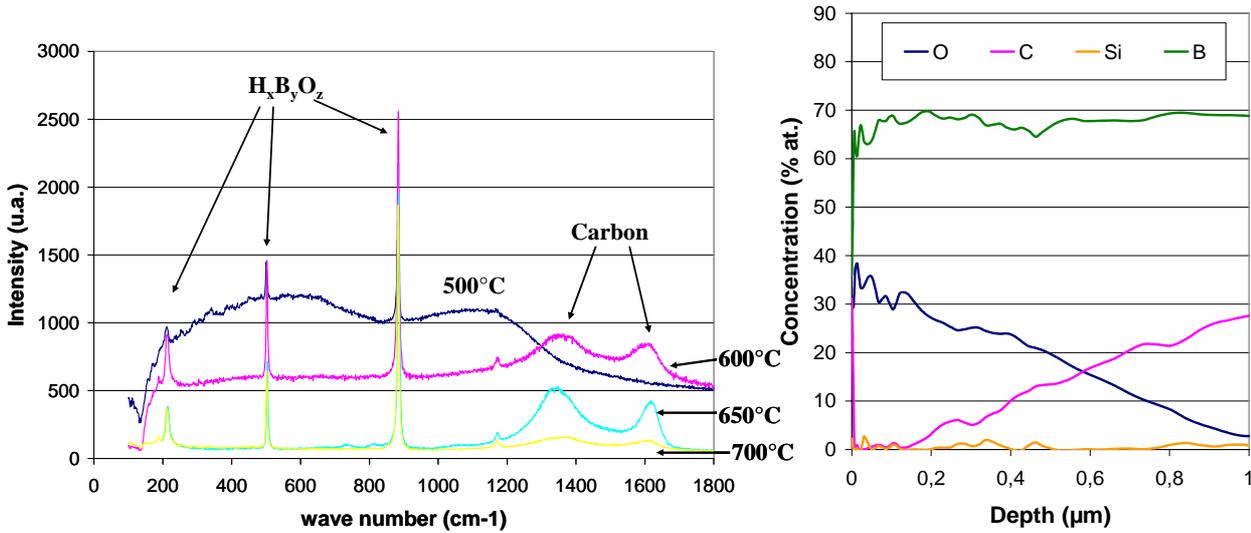
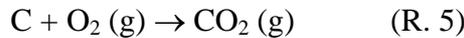


Figure 4: (a) Raman spectra ($\lambda=632.8$ nm) of the boron oxide layers formed by oxidation of B₄C coatings under 10 kPa of oxygen at several temperatures and (b) Auger Electron Spectroscopy profiles in-depth of boron oxide coating formed by oxidation of B₄C at 750°C under 10 kPa of oxygen during 30 minutes

- Temperatures lower than 600°C ($P(O_2) \in [10-80]$ kPa)

The boron oxide formation is very slow to consume all the oxygen that reach the surface of the deposit leading to an oxygen partial pressure at the interface B₂O₃/B₄C high enough to react with carbon. So, the main chemical reactions operating under these experimental conditions are (R. 1, R. 2 and R. 5).



So, free carbon appears to be highly reactive compared to B₄C. Consequently, no gradient of carbon composition is noticed in the oxide layer, since B₄C and free carbon should oxidize simultaneously along a single oxidation front.

At temperatures lower than 600°C, the boron carbide oxidation kinetic law expressed in global weight change (mg²/cm⁴.h) can be written for oxygen partial pressure ranging between 10 and 80 kPa (Eq. 2).

$$k_p = 1.4 \cdot 10^7 \cdot \exp\left(-\frac{204000}{R.T}\right) \cdot P_{O_2}^{0.9} \quad (Eq. 2)$$

- Temperatures higher or equal to 600°C (550°C for the lowest $P(O_2)$)

In this temperature range, the boron oxide formation rate is higher and allows to consume a large part of the diffusing oxygen. Comparatively, the carbon should be less reactive since its activity is decreased once surrounded by B₂O₃ in this temperature domain. Indeed, Ehrburger and al. pointed out that boron oxide act as an inhibitor of carbon oxidation not only by blocking of active sites of the carbon surface but also by forming a diffusion barrier for oxygen [19]. These experimental observations are in agreement with thermodynamic calculations on the (B, C, O) system: for low oxygen partial pressures, free carbon is attempted to be in equilibrium with B₂O₃ and O₂.

So, the chemical reaction operating under these experimental conditions is (R. 6)



with y (the amount of carbon in excess) and a (the amount of carbon remaining at the solid state), able to be higher than the amount of initial carbon y . For instance, $a \approx 0.34$ on a B_4C deposit oxidized at $750^\circ C$ under 10 kPa of oxygen.

At temperature higher or equal to $600^\circ C$, the boron carbide oxidation kinetic law expressed in global weight change ($mg^2/cm^4 \cdot h$) can be written for oxygen partial pressure ranging between 2 and 80 kPa (Eq. 3).

$$k_p = 58 \cdot \exp\left(-\frac{98000}{RT}\right) \cdot P_{O_2}^{0.67} \quad (\text{Eq. 3})$$

Lastly, these laws, whatever the domain of temperatures, allow to estimate the boron carbide oxidation rate under dry atmosphere with less than 15% of dispersion (among all experimental data) in the large oxidizing domain explored.

4. Extrapolation to the composite

4.1- Method

In a $SiC/(SiC-B_4C)$ composites, it is assumed that for temperature lower than $1000^\circ C$, the filling up of the crack is mainly ensured by the oxidation of the B_4C coating. The precedent quantitative data may be used to predict the delay necessary to fill up a matrix crack by the oxide formed in a composite by comparing the formation and volatilization flows. Under dry atmosphere, the boron oxide volatilization is negligible for temperatures lower than $1000^\circ C$. So, the delay to fill up a matrix crack depends only on the B_4C oxidation rate. Even if the cicatrisation is always reached in this environmental conditions, large lengths of C interphase can be consumed before the formation of this oxide cork limiting highly further O_2 diffusion. So, a critical time of cicatrisation has been defined as the time needed to consume $20 \mu m$ of C interphase (corresponding to 10% of the half cracking spacing in the matrix). The critical times estimated under 20 kPa of oxygen are reported in Table 1 in function of temperature.

T ($^\circ C$)	500	550	600	650	700	800
t (h)	11.134	3.438	1.215	0.48	0.209	0.05

Table 1: Times needed to consume $20 \mu m$ of C interphase under 20 kPa of oxygen at several temperatures

In a matrix crack of width (e), S represents the surface area of the B_4C coating and x the width of the oxide layer formed. In order to fill up the matrix crack, the oxide has to fill up the crack and to replace the carbide consumed.

4.2- Simulation

The delays necessary to fill up matrix cracks of variable widths ranging between 0.2 and $5 \mu m$ under 20 kPa of oxygen are reported in Figure 5a for several temperatures.

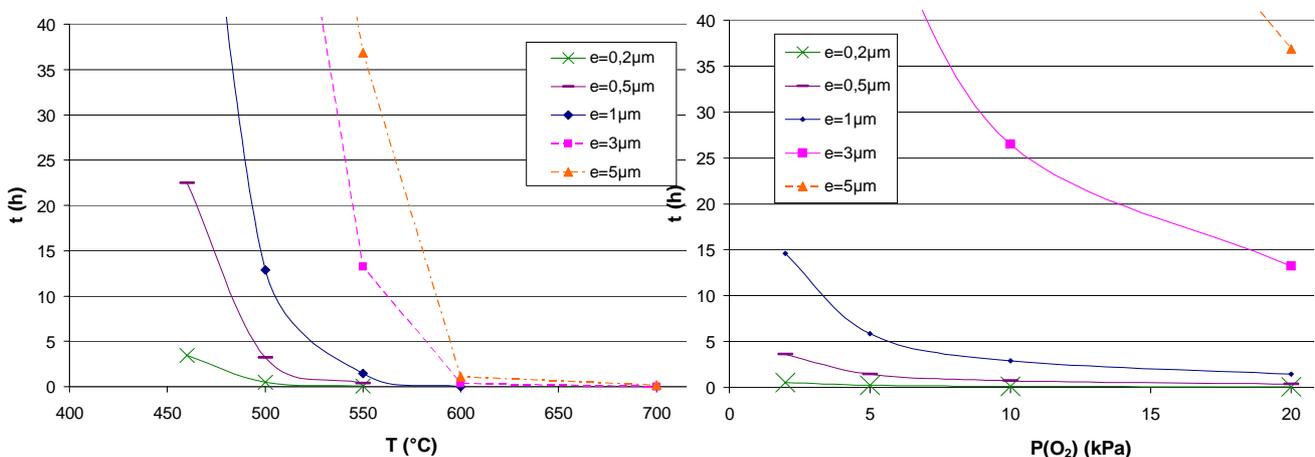


Figure 5: Effect of temperature (a) and of oxygen partial pressure (b) on the cicatrisation time estimated under 20 kPa of oxygen ($v(\text{gas})=0.2 \text{ cm/s}$)

Moreover, the times necessary to fill up matrix cracks of variable widths ranging between 0.2 and 5 μm at 550°C are reported in Figure 5b for several oxygen partial pressures. The time necessary to fill up a matrix crack decreases as the temperature is increased. The time necessary to fill up matrix cracks decreases as the oxygen partial pressure is raised: the thinner the matrix cracks, the faster the cicatrisation.

Thus, the crack width that can be sealed before the consumption of 20 μm of C interphase (defined as the critical self-healing time) are reported in Figure 6 for several temperatures and oxygen partial pressures.

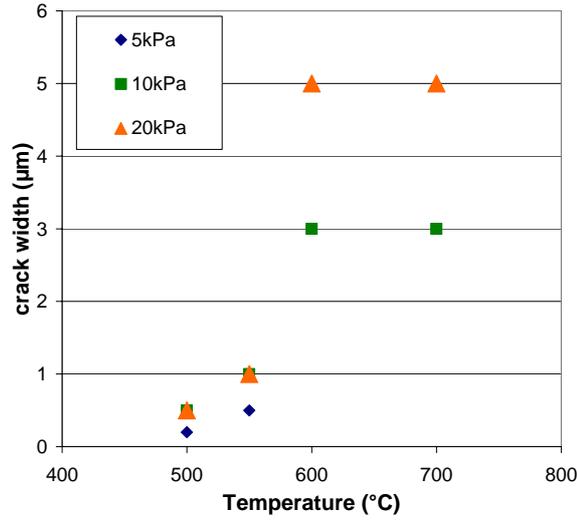


Figure 6: Maximum crack widths sealed before the consumption of 20 μm of C interphase as function of temperature, for different oxygen partial pressures

For higher oxygen partial pressures, wider cracks can be sealed before the consumption of 20 μm of C.

4.3- Experimental tests on linear model cracks

Oxidation tests are done under 20 kPa of oxygen on a linear model crack in a real composite in order to check the validity of our simulations. Depending on the preparation, the crack width is about $(13\pm 5) \mu\text{m}$. The weight changes measured at 550 and 700°C with a gas velocity fixed to 0.2 cm/s are reported in Figure 7.

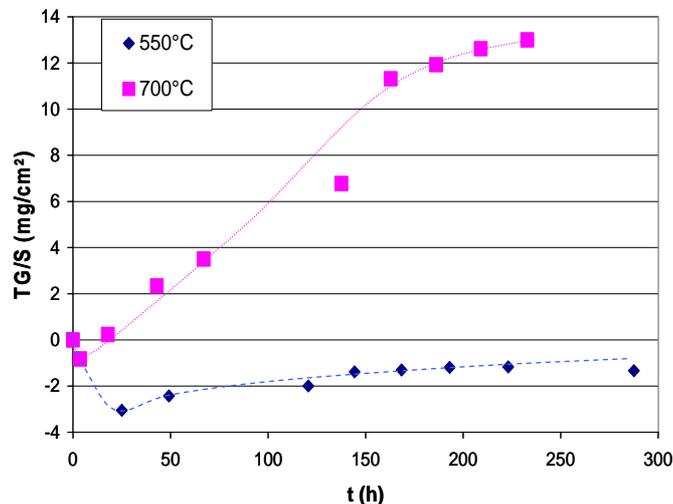


Figure 7: Effect of temperature on the global weight changes measured under 20 kPa of oxygen ($v(\text{gas})=0.2 \text{ cm/s}$, $e=(13\pm 5) \mu\text{m}$) on a linear model crack in a real composite

It clearly appears that the cicatrisation occurs faster at 700°C as predicted by our simulations. The weight losses observed at the beginning of the test are representative of a consumption of C interphase before the formation of an enough amount of B_2O_3 to seal the matrix crack. Moreover, the delay necessary to fill up a matrix crack of 13 μm width has been calculated in order to verify the reliability of our simulations: at 700°C, the cicatrisation should take place in about two hours and more than one hundred hours at 550°C. These results are in agreement with the increase of the mass variations on figure 9. Moreover, the presence of a uniform oxide layer has been noticed by morphological observations on the linear crack oxidized at 700°C during about 300 hours. The oxide layer formed at 550°C during about 300 hours is not so uniform because the oxide is too viscous to spread out along the crack.

5. Conclusions

This work leads to a better understanding of the boron carbide oxidation mechanisms under dry atmosphere (oxygen partial pressure ranging between 2 and 80kPa) at temperature between 460 and at least 900°C. The boron oxide volatilization remains negligible as temperature remains lower than 1000°C. Moreover, the correlation between the chemical characterization and the oxidation kinetic data pointed out that two oxidation mechanisms have to be considered depending on temperature. At temperature lower than 600°C, the oxidation of boron carbide is accompanied by a total release of carbon initially present in the deposit. However, at temperature higher or equal to 600°C, a part of this carbon remains at the solid state during the boron carbide oxidation under dry atmosphere. The boron carbide oxidation kinetic laws have been written in terms of global weight change. These oxidation kinetic laws allow to predict the delay necessary to fill up a matrix crack under dry atmosphere. The reliability of our transposition has been verified with oxidation of linear model cracks in a real composite at 550 and 700°C. There is a good agreement between our experimental results and the estimated cicatrisation times.

References

- [1] G. Boitier & J.L. Chermant, Les composites à matrices céramiques, *Lettres des Sciences Chimiques du CNRS mars 2002* (2002) 23-28
- [2] R. Naslain & F. Christin, *MRS bulletin Septembre 2003* (2003) 654-658
- [3] L. Cheng, Y. Xu, L. Zhang & D. Wang, Thermal expansion and oxidation of 3D C/SiC composites with different coatings from room temperature to 1400°C, *Sc. And Eng. of Composite Materials* **10** [5] (2002) 377-382
- [4] Q. Zhang, L. Cheng, L. Zhang & Y. Xu, Thermal expansion behavior of carbon fiber reinforced chemical-vapor-infiltrated silicon carbide composites from room temperature to 1400°C, *Materials Letters* **60** [27] (2006) 3245-3247
- [5] S.M. Gee & J.A. Little, Oxidation behaviour and protection of carbon/carbon composites, *J. Mat. Sci.* **26** (1991) 1093-1100
- [6] D.W. McKee, Oxidation behaviour and protection of carbon/carbon composites, *Carbon* **25** [4] (1987) 551-557
- [7] L. Filipuzzi, G. Camus & R. Naslain, Oxidation mechanisms and kinetics of 1D-SiC/C/SiC composite materials: I, An experimental approach, *J. Am. Ceram. Soc.* **77** [2] (1994) 459-466

- [8] L. Vandenbulcke & S. Goujard, Multilayer systems based on B, B₄C, SiC and SiBC for environmental composite protection, *Progress in Advanced Materials and Mechanics* 1198-1205
- [9] F. Lamouroux, S. Bertrand, R. Pailler, R. Naslain & M. Cataldi, Oxidation-resistant carbon-fiber-reinforced ceramic-matrix composites, *Composites Science and Technology* **59** (1999) 1073-1085
- [10] X. Martin, Oxydation/corrosion de matériaux composites (SiCf / SiBCm) à matrice auto-cicatrisante, PhD thesis, Bordeaux I University, n°2749 (2003)
- [11] T. Piquero, H. Vincent, C. Vincent & J. Bouix, Influence of carbide coatings on the oxidation behavior of carbon fibers, *Carbon* **33** [4] (1995) 455-467
- [12] R. Naslain, A. Guette, F. Rebillat, R. Pailler, F. Langlais & X. Bourrat, Boron-bearing species in ceramic matrix composites for long-term aerospace applications, *J. of Solid State Chemistry* **177** [2] (2004) 449-456
- [13] T. Sogabe, O. Okada, K. Kuroda & M. Inagaki, Improvement in properties and air oxidation resistance of carbon materials by boron oxide impregnation, *Carbon* **35** [1] (1997) 67-72
- [14] R. Naslain, A. Guette, F. Rebillat, S. Le Gallet, F. Lamouroux, L. Filipuzzi & C. Louchet, Oxidation mechanisms and kinetics of SiC-matrix composites and their constituents, *J. of Materials Science* **39** (2004) 7303-7316
- [15] V.A. Lavrenko, A.P. Pomytkin, P.S. Kislyj & B.L. Grabchuk, Kinetics of high-temperature oxidation of boron carbide in oxygen, *Oxidation of Metals* **10** [2] (1976) 85-95
- [16] W.G. Fahrenholtz, The ZrB₂ volatility diagram, *J. Am. Ceram. Soc.* **88** [12] (2005) 3509-3512
- [17] E.J. Opila, Oxidation and volatilisation of silica formers in water vapors, *J. Am. Ceram. Soc.* **86** [8] (2003) 1238-1248
- [18] H. Okamoto, B-C (boron-carbon), *J. of Phase Equilibria* **13** [4] (1992) 436
- [19] P. Ehrburger, P. Baranne & J. Lahaye, Inhibition of the oxidation of carbon-carbon composite by boron oxide, *Carbon* **24** [4] (1986) 495-499

Annexe 3

Cinétique d'oxydation du B₄C sous atmosphère humide

Emmanuelle Garitte^a, Francis Rebillat^a & Alain Guette^a

^aLaboratoire des Composites Thermostructuraux (UMR 5801)
3 Allée de la Boétie, 33600 Pessac, France,
e-mail : garitte@lcts.u-bordeaux1.fr

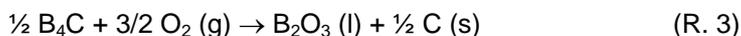
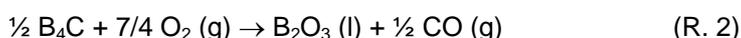
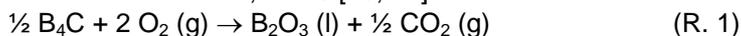
RESUME :

Le carbure de bore a été introduit dans la matrice des CMC pour sa faculté à produire un oxyde cicatrisant dans les fissures matricielles lorsqu'il est oxydé. Toutefois, cet oxyde étant très hygroscopique, son comportement sous atmosphère humide va être modifié. Des essais d'oxydation ont été menés sous de faibles pressions partielles en eau (similaires à celles présentes dans l'air ambiant) sur de l'oxyde de bore (afin de quantifier sa vitesse de volatilisation) et sur des dépôts CVD de B₄C. Sous air humide, la vitesse de formation parabolique de l'oxyde de bore entre en compétition avec celle de sa volatilisation par réaction avec l'eau. L'oxydation de B₄C sera passive si la vitesse de formation de l'oxyde est supérieure à celle de sa volatilisation. A partir d'un modèle paralinéaire, les constantes cinétiques peuvent être extraites des courbes expérimentales et les lois cinétiques d'oxydation écrites.

MOTS-CLES : Oxydation, carbure de bore, air humide

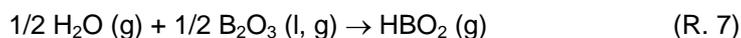
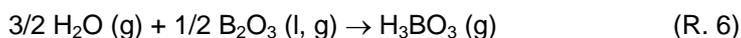
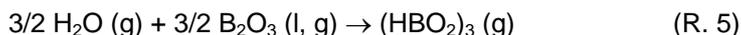
1. Introduction

Les composites à matrice céramique (CMC) tels que les C/SiC ou SiC/SiC sont couramment utilisés pour des applications dans les domaines de l'aéronautique et du spatial pour leurs bonnes propriétés thermomécaniques et pour leur résistance sous atmosphère oxydante et/ou corrosive [1, 2]. Toutefois, ces matériaux peuvent présenter des fissures matricielles (dues à leur élaboration ou à des sollicitations mécaniques) qui sont des chemins privilégiés pour les espèces oxydantes et corrosives. De plus, la formation de la couche protectrice de silice (par oxydation directe du SiC) n'intervient que pour des températures supérieures ou égales à 1000°C [3]. Afin de boucher ces fissures et ainsi augmenter la durée de vie de ces matériaux, des composés susceptibles de produire un oxyde dans le domaine des basses températures ($T \geq 500^\circ\text{C}$) ont été introduits dans les composites soit en interphase [4, 5], soit en tant que dopant pour les fibres de carbone [6-8] ou directement dans la matrice [9]. L'introduction du carbure de bore permet de boucher les fissures matricielles par formation d'oxyde de bore liquide (B₂O₃) lorsqu'il est oxydé à une température supérieure à 460°C selon les réactions 1, 2 et 3 [10, 11].



La formation d'une couche de carbone solide à l'interface entre l'oxyde et le dépôt a été mise en évidence dans le cas où la pression partielle en oxygène résiduelle à l'interface est faible [10, 11].

Toutefois, cet oxyde est très sensible à l'humidité et se volatilise sous la forme H_xByO_z(g) par réaction avec l'eau (réactions 5, 6 et 7) et ce dès les basses températures [12] diminuant ainsi son aptitude à protéger le matériau.



Pour des températures inférieures ou égales à 900°C, les réactions 5 et 6 sont prépondérantes. Par contre, au-delà de 900°C, c'est la réaction 7 qui devient majoritaire [10, 11].

Afin de prévoir la durée de vie des CMC, il est nécessaire de déterminer les vitesses d'oxydation de « B₄C » sous air humide en fonction de la température et de la composition de la phase gazeuse en tenant compte de la vitesse de volatilisation de l'oxyde. Dans la littérature, peu de données sont disponibles sur l'oxydation de B₄C sous atmosphère humide [11, 13, 14]. Des tests d'oxydation ont été menés en température sous de faibles pressions partielles en eau ($P(\text{H}_2\text{O}) \leq 1,5 \text{ kPa}$ et $P(\text{O}_2) = 20 \text{ kPa}$) (similaires à celles de l'air ambiant) afin de simuler les atmosphères gazeuses dans lesquelles les essais mécaniques sont effectués. Ce travail a permis de mieux appréhender le mécanisme d'oxydation de B₄C afin d'écrire ses lois cinétiques d'oxydation.

2. Procédure expérimentale

2.1- Appareillage et tests d'oxydation

Les essais d'oxydation sont effectués dans deux fours tubulaires d'oxydation à pression atmosphérique sous air humide (pression partielle en eau proche de celle de l'air ambiant).

Dans le premier four, le flux gazeux est continu. Le mélange de gaz (N₂+O₂) est envoyé (avant son introduction dans le four) dans un flacon contenant de l'eau chauffée (la température de l'eau fixe la pression partielle en eau du gaz) afin de le saturer en vapeur d'eau. En fixant la température du flacon à 13°C, la pression partielle en eau obtenue est de 1,5 kPa et de 3 kPa si l'eau est chauffée à 24,1°C. Le débit d'air sec est contrôlé par un débitmètre massique et est fixé à 11,7l/h afin d'avoir une vitesse des gaz en zone froide de 2 cm/s.

Le deuxième four est placé sous convection libre, c'est-à-dire que le four est ouvert à l'une de ses extrémités, configuration typique des fours lors des essais mécaniques à haute température. Le mélange gazeux utilisé est directement l'air ambiant. Afin de déterminer la pression partielle en vapeur d'eau moyenne, le taux d'humidité et la température de la pièce sont relevés régulièrement. La pression partielle en eau moyenne est de $(1,2 \pm 0,2) \text{ kPa}$. Le phénomène d'oxydation est contrôlé par la diffusion des espèces gazeuses vers la sortie du four.

2.2- Matériaux

Les couches de carbure de bore (noté B₄C) sont déposées par dépôt en phase vapeur (CVD) à Snecma Propulsion Solide (SPS) sur des substrats de SiC fritté de 8mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur (BOOSTEC). Le dépôt a été analysé par microsonde de Castaing (Cameca SX, CECAMA) afin de déterminer sa composition exacte. Le dépôt présente un excès en carbone, c'est-à-dire que l'on est dans la zone de démixtion entre le B₄C (limite à haut taux de carbone pour ce composé à domaine d'existence) et le carbone dans le diagramme binaire B-C (figure 1).

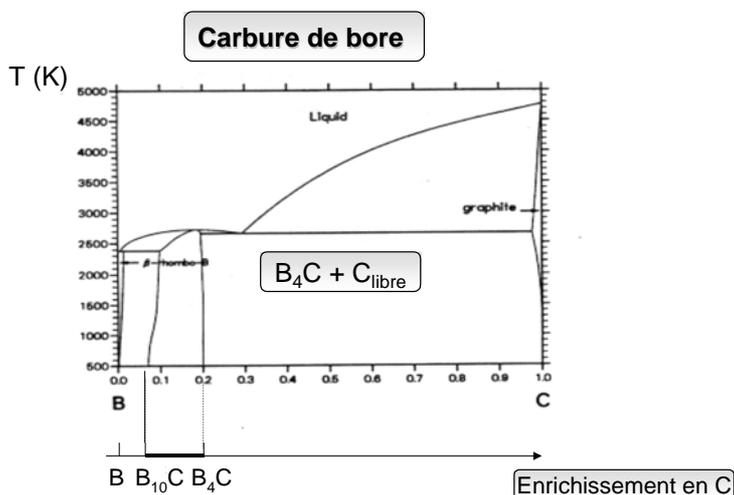
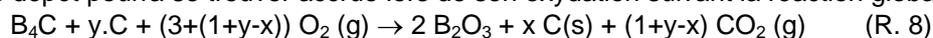


Figure 1 : Diagramme binaire B-C

Ce dépôt contenant initialement du carbone libre, la présence de carbone solide à l'interface entre l'oxyde et le dépôt pourra se trouver accrue lors de son oxydation suivant la réaction globale suivante :



avec y (l'excès en C initialement présent) > 0 et x la proportion de C restant à l'état solide.

Les essais d'oxydation de B₄C et de volatilisation de l'oxyde de bore sont menés à une température fixe comprise entre 460 et 1000°C. La durée des essais est fonction de la température mais

n'excédera pas la centaine d'heures afin d'éviter l'écoulement de l'oxyde. Les mélanges gazeux utilisés sont respectivement :

- sous flux continu : $N_2/O_2/H_2O$ (78,4 / 20 / 1,6) ou (77 / 20 / 3)
- sous convection libre : $N_2/O_2/H_2O$ (78,8 / 20 / 1,2)

Les mesures indépendantes des vitesses de volatilisation sont menées sur de l'oxyde de bore « vitreux » élaboré à partir d'une poudre de B_2O_3 commerciale (Chempur, 99%, amorphe). L'oxyde étant très hygroscopique, les vitesses de montée en température sont très lentes et un palier intermédiaire de 3 heures à $300^\circ C$ est fait afin de déshydrater la poudre. Après 3 heures à $900^\circ C$, le verre est trempé.

Les essais de volatilisation sont menés sur de la poudre d'oxyde vitrifiée placée dans un creuset en platine. Un premier traitement de l'oxyde à $200^\circ C$ pendant environ 10 minutes est fait afin de compléter la déshydratation.

Les échantillons sont sortis du four aux températures d'essais afin d'être pesés ponctuellement. Lors des pesées, à température ambiante, la réhydratation spontanée de l'oxyde de bore devra être limitée.

2.2- Démarche

Sous atmosphère humide, deux phénomènes se font concurrence :

- l'oxydation de B_4C entraînant la formation du B_2O_3 est limitée par la diffusion des espèces oxydantes à travers la couche d'oxyde et suit une loi parabolique (k_p en mg^2/cm^4h)
- la volatilisation du B_2O_3 (thermique et chimique) est limitée par les vitesses de réactions interfaciales avec l'eau et suit une loi linéaire (k_l en mg/cm^2h)

Ces deux phénomènes se produisant simultanément et la courbe expérimentale est en fait la somme des deux contributions ('figure 2).

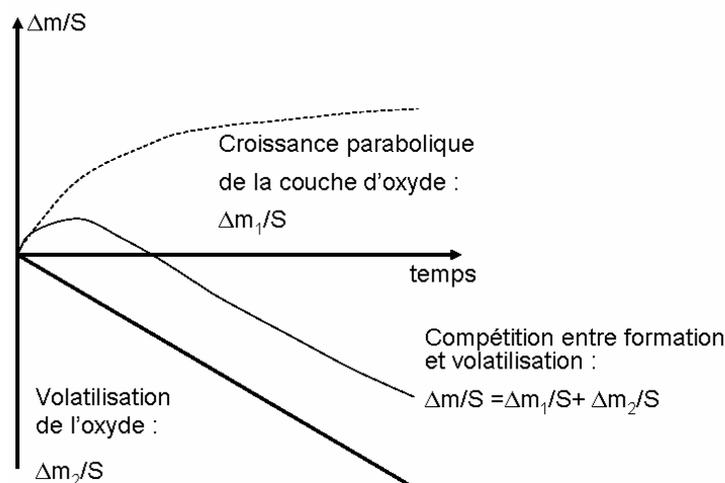


Figure 2 : Schéma du modèle paralinéaire

Un modèle paralinéaire est utilisé pour simuler le comportement du matériau sous air humide (Equations 1 et 2). L'équation 2 est obtenue par intégration de la première.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p}{2.x} - k_l \quad (\text{Eq. 1})$$

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

avec x : l'épaisseur de la couche d'oxyde (μm) ; k_l : constante de volatilisation ($\mu m/h$) ; k_p : constante parabolique ($\mu m^2/h$)

En récession stable, $k_l = k_p / (2.x^*)$ où x^* est l'épaisseur limite d'oxyde pouvant être formée.

L'oxydation parabolique de B_4C sous air sec conduit à une passivation du matériau par formation de l'oxyde de bore selon les réactions 1, 2 et 3. Sous air humide, la volatilité de cet oxyde peut conduire à une oxydation active (dans le cas où la vitesse de volatilisation de l'oxyde est initialement supérieure

à celle de sa formation). Dans cette étude, le domaine du comportement passif du matériau sous atmosphère humide va être délimité en fonction de la température.

3. Résultats

3.1- Volatilisation de l'oxyde de bore

Les courbes de volatilisation de l'oxyde de bore obtenues sous flux continu sous 1,5 kPa d'eau entre 460 et 700°C sont regroupées sur la figure 3.

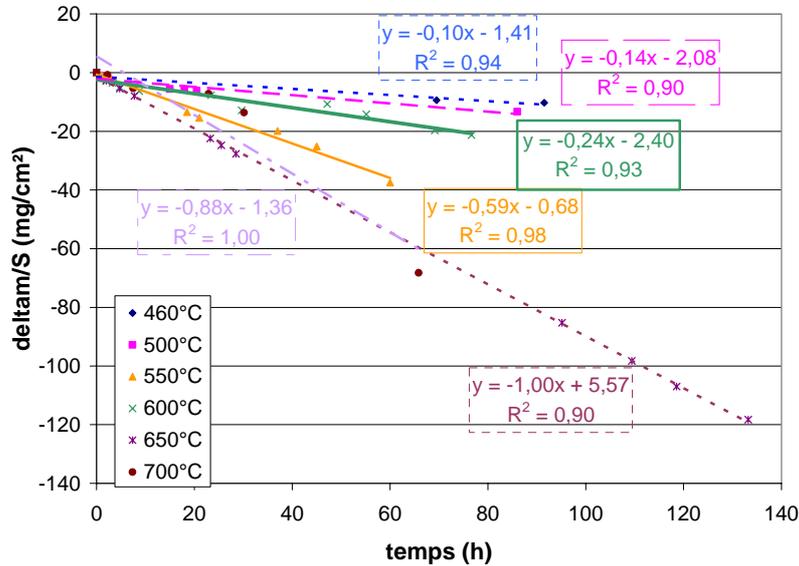


Figure 3 : Volatilisation du B₂O₃ sous flux continu (P(H₂O)= 1,5 kPa, v(gaz)=2 cm/s)

Les constantes cinétiques de volatilisation du B₂O₃ obtenues sous flux continu et sous convection libre sont reportées dans le tableau 1.

	P(H ₂ O) kPa	T (°C)	500	550	600	650	700	800	900
V(gaz)≈0	≈1,2 kPa		0,093	0,129	0,045	0,077	0,090	0,144	0,174
			0,070	0,294	0,523	0,885	0,999	0,946	0,972
V(gaz)≈2cm/s	1,5 kPa		0,070	0,294	0,523	0,885	0,999	0,946	0,972
	3 kPa		0,687	0,747	0,944	0,894	0,463	0,714	1,019

Tableau 1 : Constantes linéaire de volatilisation du B₂O₃ en fonction de la température sous flux continu (v=2 cm/s) et sous convection libre (v≈0 cm/s)

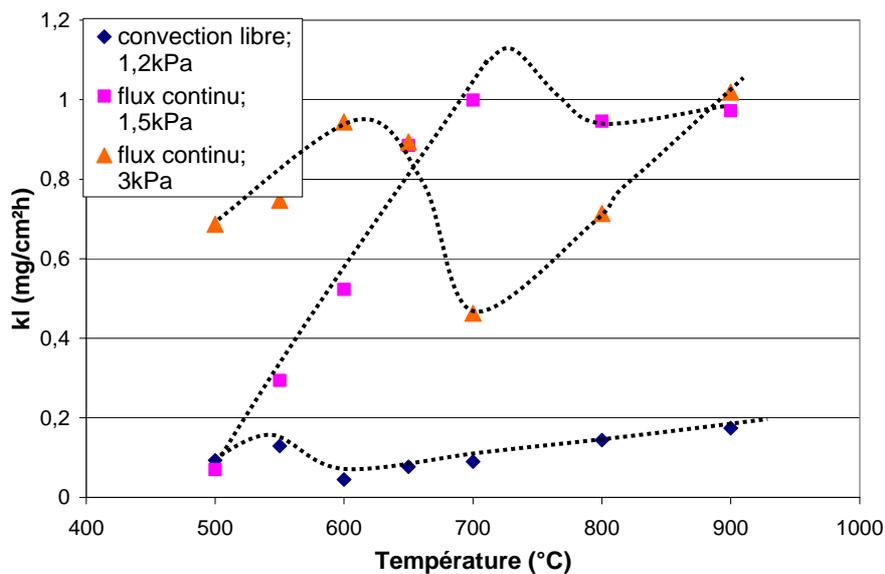


Figure 4 : Constantes linéaires de volatilisation du B₂O₃ en fonction de la température pour différentes P(H₂O)

Pour une pression partielle en eau équivalente, l'augmentation de la vitesse des gaz conduit à une accélération notable de la vitesse de volatilisation de l'oxyde de bore. Cela est dû à un rafraîchissement permanent de la phase gazeuse évitant ainsi une saturation en espèces $H_xB_yO_z$ à proximité du verre.

D'autre part, pour une même vitesse des gaz, la multiplication d'un facteur 2 de la pression partielle en eau conduit à une accélération de la vitesse de volatilisation du B_2O_3 pour des températures inférieures à $650^\circ C$. Par contre, à 700 et $800^\circ C$, la vitesse de volatilisation du B_2O_3 est supérieure sous $1,5$ kPa d'eau. De plus, il y a un décalage vers les températures plus élevées du minimum de volatilisation avec l'augmentation de la pression partielle en eau (figure 4). Ce phénomène peut être lié à un changement (décalage en température) du mécanisme réactionnel de volatilisation.

En reportant le logarithme de la constante de vitesse de volatilisation en fonction de l'inverse de la température, il est possible de déterminer l'énergie d'activation associée à la volatilisation du B_2O_3 . La figure 4 met clairement en évidence qu'il y a deux mécanismes qui interviennent pour la volatilisation en fonction de la température sous convection libre ($P(H_2O)=1,2$ kPa ; $v(gaz)\approx 0$ cm/s). La température de transition est comprise entre 550 et $600^\circ C$. Une énergie d'activation a été estimée dans le domaine des températures supérieures ou égales à $600^\circ C$ à $37,1$ kJ/mol (figure 5). Pour le domaine des plus basses températures, l'énergie d'activation serait du même ordre de grandeur.

Le mécanisme de volatilisation semble être le même sur les 2 domaines.

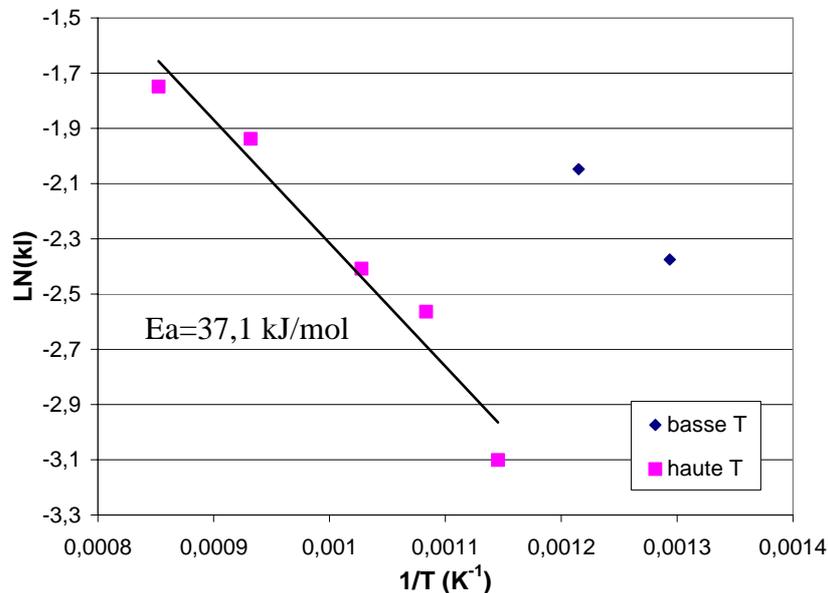


Figure 5 : Détermination de l'énergie d'activation pour la volatilisation de B_2O_3 sous convection libre ($P(H_2O)=1,2$ kPa ; $v(gaz)\approx 0$ cm/s)

La même observation a été faite pour les essais menés sous flux continu sous $1,5$ et 3 kPa d'eau. Sous $1,5$ kPa d'eau, la température de transition entre les 2 mécanismes est de $650^\circ C$. Par contre, pour l'instant une énergie d'activation n'a pu être estimée que pour des températures inférieures ou égales à $650^\circ C$, elle est de $98,2$ kJ/mol. Pour des températures supérieures, le phénomène de volatilisation n'est pas décrit par une loi d'Arrhénius.

Sous 3 kPa d'eau, la température de transition entre les 2 mécanismes est comprise entre 650 et $700^\circ C$. Une énergie d'activation a été estimée sur les deux domaines :

- $T \leq 650^\circ C$: $E_a = 12,3$ kJ/mol
- $T \geq 700^\circ C$: $E_a = 37,4$ kJ/mol

Le phénomène de volatilisation de l'oxyde de bore sous air humide est complexe compte tenu des différentes réactions chimiques à considérer en fonction de la température ou de la pression partielle en eau. La distinction entre ces deux mécanismes de volatilisation sera certainement à prendre en compte lors de l'oxydation des dépôts de B_4C sous atmosphère humide.

3.2- Courbes d'oxydation

Sur la figure 6 est reporté l'ensemble des essais effectués en fonction de la température et de la pression partielle en eau sous flux continu ($v(\text{gaz})=2 \text{ cm/s}$). La transition entre les régimes d'oxydation actif et passif de B_4C sous atmosphère humide a pu être délimitée dans un plan T-P(H_2O) (symbolisée par la ligne en pointillés sur la figure 6).

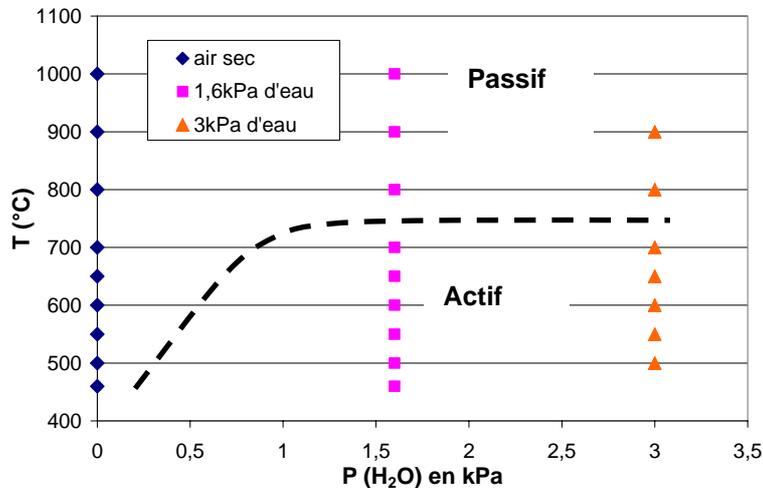


Figure 6 : Transition entre les domaines d'oxydation active et passive de B_4C sous flux continu ($P(\text{O}_2)=20 \text{ kPa}$; $v(\text{gaz})=2 \text{ cm/s}$)

Sur la figure 7 sont reportées les courbes d'oxydation de B_4C sous flux continu avec $P(\text{H}_2\text{O})=1,5 \text{ kPa}$ pour des températures inférieures ou égales à 600°C . Le même type de courbe est obtenu sous convection libre.

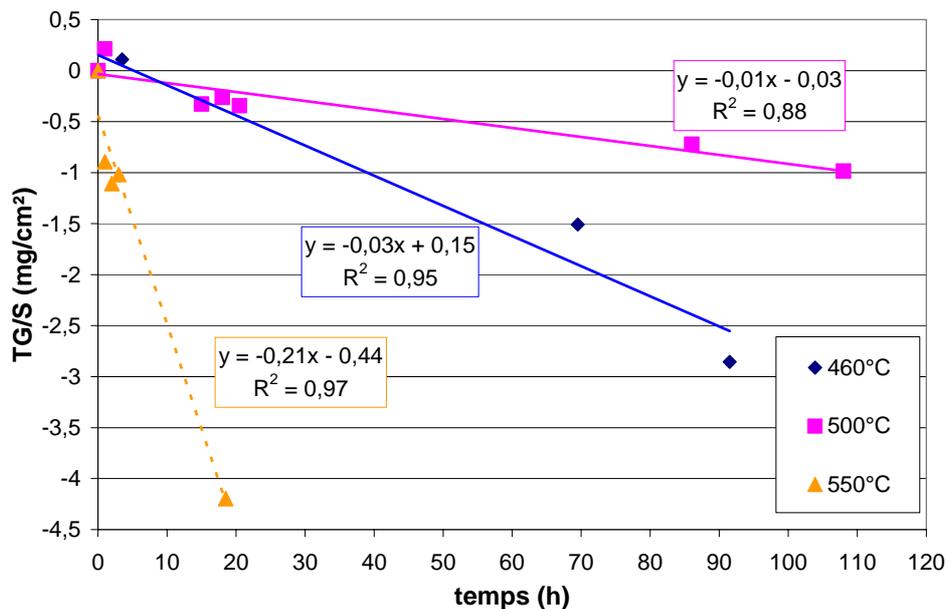


Figure 7 : Oxydation de B_4C sous flux continu à basse température ($P(\text{H}_2\text{O})=1,5 \text{ kPa}$; $v(\text{gaz})=2 \text{ cm/s}$)

Pour des températures inférieures ou égales à 600°C , et ce quel que soit le flux de gaz oxydant humide, le matériau ne subit qu'une perte de masse. Dans ce cas, l'oxydation du dépôt est dite active. Dès les premiers instants de l'oxydation, la vitesse de volatilisation du B_2O_3 est nettement supérieure à celle de sa formation.

Par contre, pour des températures supérieures ou égales à 650°C sous convection libre et pour des températures supérieures ou égales à 700°C sous flux continu sous $1,5 \text{ kPa}$ d'eau, le matériau enregistre un gain de masse dans les premiers instants de l'essai (figure 8). La vitesse de formation de l'oxyde est devenue supérieure à celle de sa formation. Par contre, avec la croissance de la couche d'oxyde, la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde est ralentie. Ainsi, lorsque la

vitesse de formation de l'oxyde devient égale à celle de sa volatilisation, le dépôt n'enregistre alors qu'une perte de masse (récession stable du dépôt).

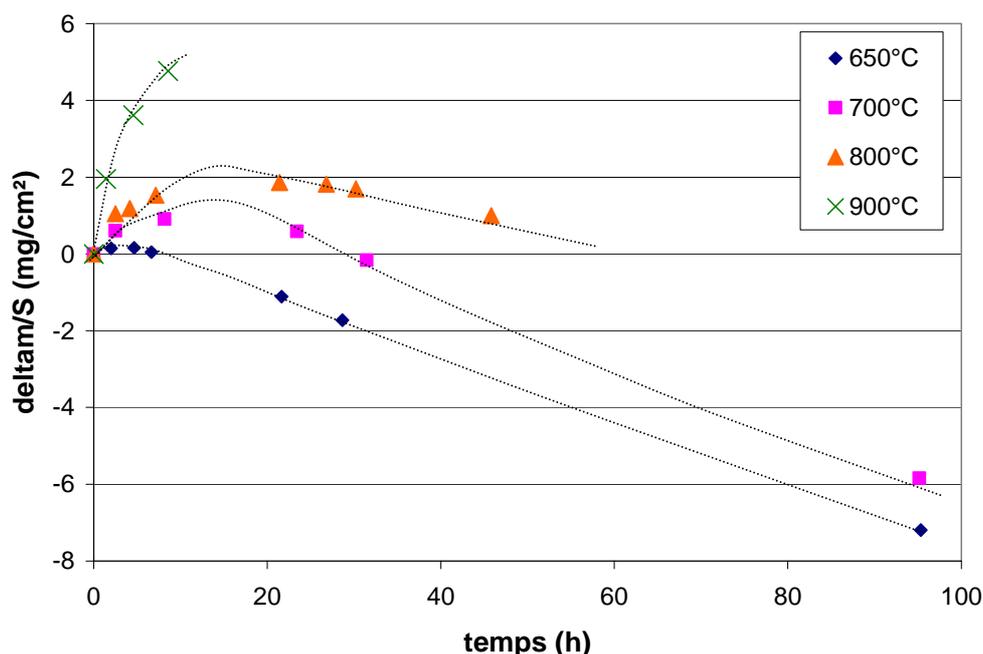


Figure 8 : Oxydation de B_4C sous convection libre à haute température ($P(H_2O)=1,2$ kPa ; $v(gaz)\approx 0$ cm/s)

Le dépôt subit une récession active qui représente le départ de bore et de carbone sous forme d'espèces gazeuses. Alors, la constante de vitesse de consommation de B_4C k_r (en $\mu m/h$) est estimée à partir de la pente des pertes de masse (notée K) selon l'équation 3.

$$k_r (\mu m/h) = \frac{K(mg/cm^2h)}{\rho(B_4C)} \cdot 10^4 \quad (\text{Eq. 3})$$

La constante de volatilisation du B_2O_3 sur le dépôt de B_4C peut être respectivement déduite de ces constantes K selon l'équation 4.

$$k_l (\mu m/h) = \frac{K(mg/cm^2h)}{\rho(B_2O_3)} \cdot 10^4 \quad (\text{Eq. 4})$$

Les constantes de vitesse de récession du dépôt de B_4C et de volatilisation du B_2O_3 sont regroupées dans les tableaux 2 et 3 respectivement.

	P(H ₂ O) kPa \ T (°C)	550	600	650	700	800	900
V(gaz) ≈ 0	$\approx 1,2$ kPa	0,099	0,114	0,324	0,376	0,183	
V(gaz) ≈ 2 cm/s	1,5 kPa	0,772		1,053		0,841	1,385
	3 kPa	0,333	0,438	1,162		2,526	

Tableau 2 : Constantes linéaire de récession du B_4C en fonction de la température sous flux continu ($v=2$ cm/s) et sous convection libre ($v\approx 0$ cm/s)

	P(H ₂ O) kPa \ T (°C)	550	600	650	700	800	900
V(gaz) ≈ 0	$\approx 1,2$ kPa	0,145	0,169	0,483	0,566	0,280	
V(gaz) ≈ 2 cm/s	1,5 kPa	1,130		1,571		1,284	2,139
	3 kPa	0,487	0,648	1,734		3,856	

Tableau 3 : Constantes linéaire de volatilisation du B_2O_3 en fonction de la température mesurées à partir des tests d'oxydation de B_4C sous flux continu ($v=2$ cm/s) et sous convection libre ($v\approx 0$ cm/s)

Les énergies d'activation relatives à la récession du dépôt de B₄C et à la volatilisation du B₂O₃ ont été estimées (tableau 4).

	P(H ₂ O) kPa	Ea (récession) kJ/mol	Ea(volatilisation) kJ/mol
V(gaz)≈0	≈1,2 kPa	18,1	19,3
V(gaz)≈2cm/s	1,5 kPa	13	14,2
	3 kPa	62,3	63,5

Tableau 4 : Energies d'activation associées à la récession de B₄C et la volatilisation du B₂O₃ sous flux continu et sous convection libre

Il semble qu'un seul mécanisme soit à considérer pour la récession du B₄C et la volatilisation du B₂O₃.

Dans le cas où une oxydation passive est observée, il est possible de déterminer les constantes d'oxydation parabolique du B₄C en lissant les courbes par un modèle paralinéaire. Ce modèle ne s'applique que sur les variations de masse dues à l'oxydation uniquement [15] (la perte de masse due à la volatilisation doit être rajoutée aux variations de masse expérimentales).

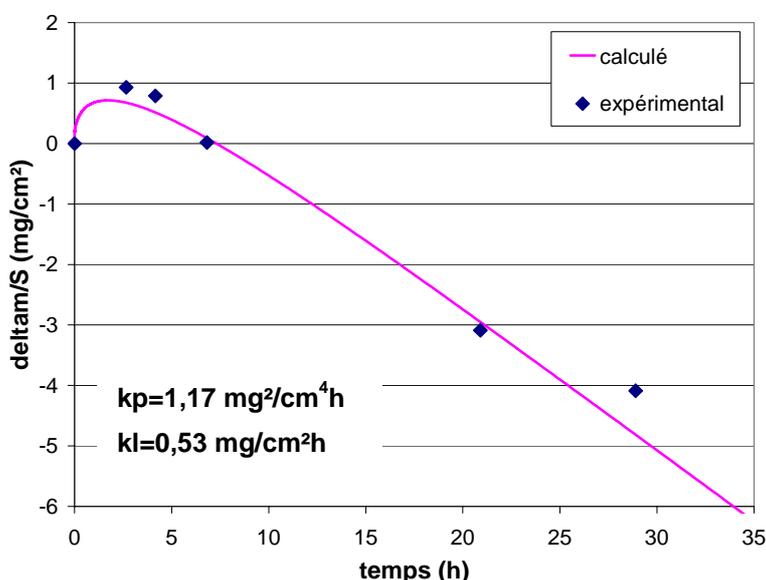


Figure 9 : Comparaison des courbes expérimentale et calculée d'oxydation de B₄C à 800°C sous flux continu (P(H₂O)=1,5 kPa, v(gaz)=2 cm/s)

	P(H ₂ O) kPa	T (°C)	700	800	900
V(gaz)≈0	≈1,2 kPa	kp (mg ² /cm ⁴ h)	0,46	1,00	
		kl (mg/cm ² h)	0,120	0,23	
V(gaz)≈2cm/s	1,5 kPa	kp (mg ² /cm ⁴ h)		1,17	4,66
		kl (mg/cm ² h)		0,53	0,65

Tableau 5 : Constantes paraboliques d'oxydation du B₄C (kp) et de volatilisation du B₂O₃ (kl) obtenues par lissage des courbes expérimentales d'oxydation de B₄C

Le modèle paralinéaire permet de lisser correctement les courbes expérimentales d'oxydation de B₄C sous air humide. Toutefois, le nombre de données est insuffisant pour pouvoir écrire une loi cinétique d'oxydation du B₄C sous air humide.

4. Discussions

4.1- Rôle des espèces oxydantes

Dans le cas d'essais d'oxydation sous air humide, deux espèces oxydantes peuvent intervenir : O₂ et H₂O. En effet, M. Steinbrück a reporté 3 réactions d'oxydation directe du B₄C par la vapeur d'eau dans le cas de mélanges Ar-H₂O [16].





Pour écrire les lois cinétiques d'oxydation de B_4C , il est nécessaire de comprendre la réactivité de chacune des deux espèces oxydantes. Le phénomène d'oxydation est principalement dû à l'action de l'oxygène tandis que la volatilisation est reliée à la vapeur d'eau. Afin de vérifier ces hypothèses, des essais d'oxydation sous air sec ont été menés sous flux continu afin de déterminer la constante parabolique d'oxydation du B_4C à 550, 650 et 800°C. A partir des constantes linéaires de volatilisation du B_2O_3 à la surface du dépôt de B_4C , la variation de masse théorique est calculée (modèle paralinéaire) et comparée avec la courbe obtenue expérimentalement.

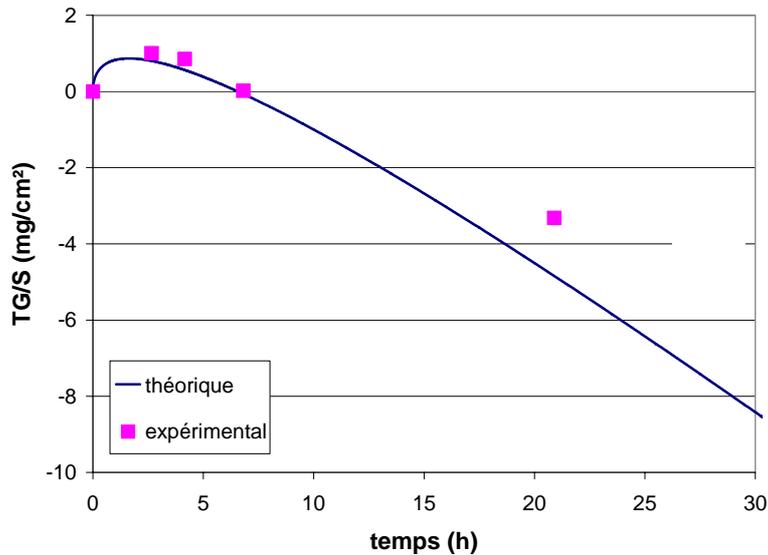


Figure 10 : Comparaison des variations de masse expérimentale et théorique pour l'oxydation de B_4C sous flux continu ($P(\text{H}_2\text{O})=1,5 \text{ kPa}$, $v(\text{gaz})=2 \text{ cm/s}$)

Il y a un bon accord entre les courbes expérimentales et théoriques (figure 10). Par la suite, l'oxydation sera attribuée exclusivement à la pression partielle en oxygène et la volatilisation de l'oxyde de bore à celle en vapeur d'eau.

4.2- Mécanisme d'oxydation

Des analyses physico-chimiques ou des observations morphologiques ont été effectuées sur la surface du dépôt de B_4C oxydé sous atmosphère humide (figures 11 et 12).

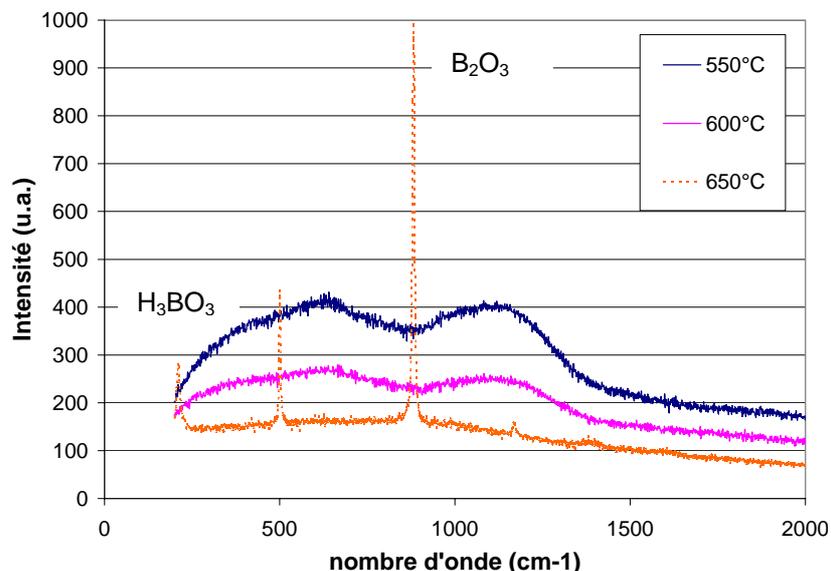


Figure 11 : Spectres Raman des dépôts de B_4C oxydés sous flux continu ($P(\text{H}_2\text{O})=1,5 \text{ kPa}$)

Aucune trace d'oxyde n'a été observée à la surface des dépôts de B_4C oxydés à 550 et 600°C sous flux continu. En effet, la bande observée aux environs de 500 cm^{-1} est liée aux liaisons entre les différents icosaèdres $B_{11}C$ et celle observée entre 900 et 1400 cm^{-1} est relative aux modes de vibration des icosaèdres $B_{11}C$ (figure 11). De plus, aucune trace de carbone libre n'a été mise en évidence à la surface du dépôt (bandes autour de 1300 et 1600 cm^{-1}). Il semble que la vitesse d'oxydation du carbone soit supérieure à celle du B_4C dans ces conditions expérimentales. La figure 12 met en évidence une corrosion par piqûres de la surface du dépôt de B_4C .

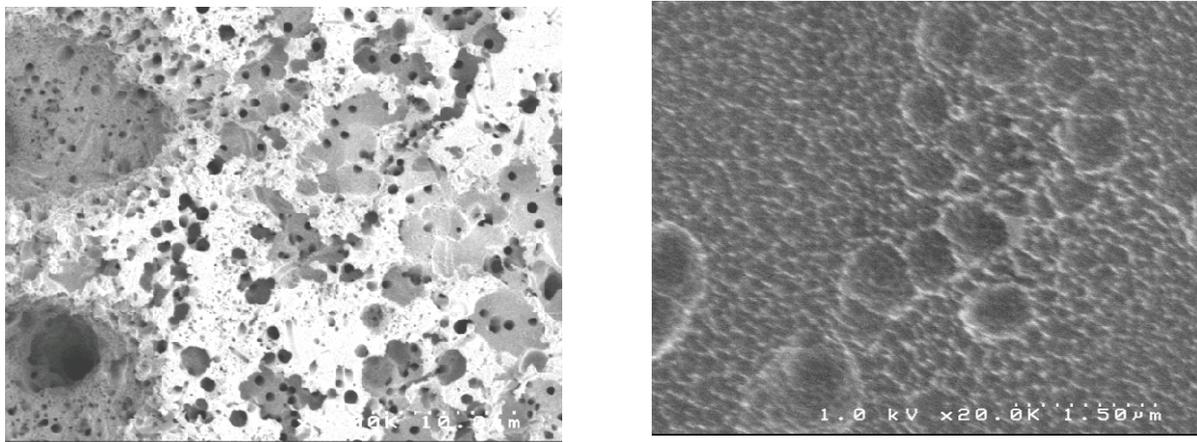


Figure 12 : Micrographie MEB de la surface du dépôt B_4C oxydé sous flux continu (gauche) ou sous convection libre (droite) à 550°C

L'augmentation de la vitesse des gaz ($P(H_2O)$ équivalente) entraîne une détérioration plus importante du dépôt de B_4C sans formation d'oxyde. Pour une vitesse de gaz plus élevée, la vitesse d'oxydation est supérieure. Toutefois, l'oxyde résiduel visible n'est nullement protecteur car rendu poreux sous l'effet des dégagements gazeux.

Pour des températures d'essai supérieures à 600°C, la surface des dépôts de B_4C est couverte d'une couche d'oxyde de bore présent sous la forme H_3BO_3 (pics à 500 et 882 cm^{-1}). Les trous observés à la surface du dépôt oxydé peuvent être le signe soit d'une corrosion par piqûres soit de cheminées permettant l'évacuation du CO_2 (g) notamment (figure 13).

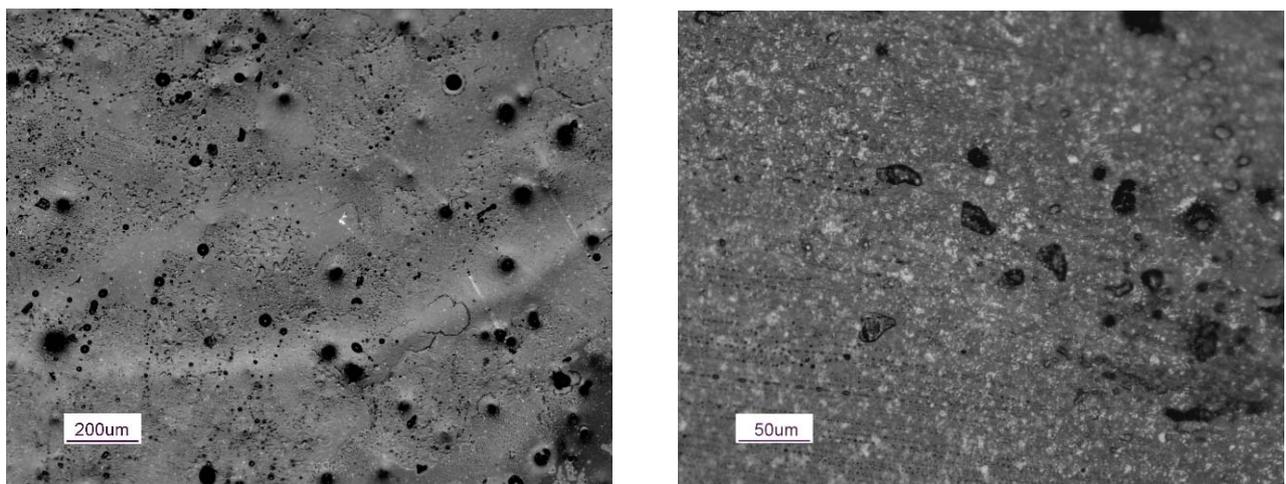


Figure 13 : Micrographie MO de la surface du dépôt B_4C oxydé sous flux continu (1,5 kPa d'eau) à 800°C (gauche) et 900°C (droite)

L'oxydation du dépôt de B_4C sous atmosphère humide se fait par piqûres. De plus, des cheminées sont formées par le dégagement des produits de réactions gazeux tels que les CO_2 . Ces « cheminées » ouvrent un nouvel accès pour l'oxygène. L'augmentation de la température conduit à une couche d'oxyde plus épaisse dont la viscosité permet de reboucher partiellement ces cheminées (écoulement de l'oxyde).

5. Conclusions

Ce travail a permis de mieux comprendre l'oxydation de B_4C sous atmosphère humide notamment sur le rôle de chaque espèce oxydante. Les conditions de transition entre un régime d'oxydation actif et passif ont été mises en évidence dans le cas de faibles pressions partielles en eau. Dans le cas d'une oxydation active, la vitesse de consommation du dépôt de B_4C a été déterminée. Dans le cas d'une oxydation passive (à haute température), le lissage des courbes expérimentales par un modèle paralinéaire permet de déterminer les constantes paraboliques d'oxydation du B_4C .

Des analyses de la surface oxydée des dépôts permettent d'identifier le mécanisme d'oxydation prépondérant.

Références

- [1] G. Boitier and J.L. Chermant, « Les composites à matrices céramiques », Lettres des Sciences Chimiques du CNRS mars 2002 23-28 (2002)
- [2] R. Naslain and F. Christin, MRS bulletin Septembre 2003 654-658 (2003)
- [3] L. Filipuzzi, Oxidation mechanisms and kinetics of 1S-SiC/C/SiC composite materials : I, An experimental approach, J. Am. Ceram. Soc. **77** /2 459-466 (1994)
- [4] N.S. Jacobson, « High-temperature oxidation of boron nitride : II, Boron nitride layers in composites », J. Am. Ceram. Soc. **82** [6] 1473-1482 (1999)
- [5] B.W. Sheldon, « Oxidation of BN-coated SiC fibers in ceramic matrix composites », J. Am. Ceram. Soc. **79** [2] 539-543 (1996)
- [6] D.W. McKee, « Borate treatment of carbon fibers and carbon/carbon composites for improved oxidation resistance », Carbon **24** [6] 737-741 (1986)
- [7] D.W. McKee, « The inhibition of graphite oxidation by phosphorus additives », Carbon **22** [3] 285-290 (1984)
- [8] D.W. McKee, « The effects of boron additives on the oxidation behavior of carbons », Carbon **22** [6] 507-511 (1984)
- [9] R. Naslain, « Boron-bearing species in ceramic matrix composites for long-term aerospace applications », J. Solid State Chem. **177** 449-456 (2004)
- [10] T. Piquero, « Revêtements multicouches de fibres de carbone par R.C.V.D. en vue de l'élaboration de composites à matrice métallique », Thèse de l'Université Claude Bernard Lyon I, n°292-93 (1993)
- [11] X. Martin, « Oxydation/Corrosion de matériaux composites ($SiC_f/SiBC_m$) à matrice autocatrisante », Thèse Université Bordeaux 1 n°2749 (2003)
- [12] N. Jacobson, « Interactions of water vapor with oxides at elevated temperatures », J. of Physics and Chemistry of Solids **66** 471-478 (2005)
- [13] V.A. Lavrenko, « Kinetics of high-temperature oxidation of boron carbide in oxygen », Oxidation of Metals **10** [2] 85-95 (1976)
- [14] J.P. Viricelle, « Oxidation behaviour of a boron carbide based material in dry and wet oxygen », J. of Thermal Analysis and Calorimetry **63** 507-515 (2001)
- [15] E.J. Opila and N.S. Jacobson « $SiO(g)$ formation from SiC mixed oxidizing-reducing gases », Oxidation of Metals **44** [5-6] 527-544 (1995)
- [16] M. Steinbrück, « Oxidation of boron carbide at high temperatures », J. of Nuclear Materials **336** 185-193 (2005)

Annexe 4

Prediction of the matrix crack cicatrisation from the oxidation kinetics of boron carbide under wet atmosphere

Emmanuelle Garitte^a, Francis Rebillat^a & Alain Guette^a

^aLaboratoire des Composites Thermostructuraux, UMR 5801 (CNRS-SAFRAN-CEA-
Université Bordeaux 1), 3 Allée de la Boétie, 33600 Pessac, France,
tel : (33) 5 56 84 47 00, fax : (33) 5 56 84 12 25, e-mail : garitte@lcts.u-bordeaux1.fr

Abstract

Ceramic Matrix Composites (CMC) such as SiC/SiC are proposed for thermostructural applications in the aeronautical and space domains. However, they can exhibit cracks that represent pathway for oxygen diffusion to fibres. Moreover, the formation of protective silica layer occurs only at temperature higher than 1000°C. That's why it is necessary to introduce in the matrix a boron bearing species such as B₄C which is able to generate an oxide at lower temperature. However, in presence of water vapour, B₂O₃ is gasified since its formation temperature. The cicatrisation process of the matrix crack in composites comes from a competition between the oxide formation and the volatilization rate of the formed oxide. Thanks to the oxidation kinetic laws, the environmental conditions leading to the matrix crack sealing can be determined and validated by oxidation tests on model matrix crack in a real composite.

1. Introduction

Ceramic Matrix Composites such as SiC/SiC or C/SiC composites are constituted by a SiC matrix reinforced by carbon or SiC fibres. They are currently used in the aeronautic and space fields because of their thermomechanical properties and resistance to corrosive atmosphere [1, 2]. In wet atmosphere, the oxidation rates of different ceramic constituents are known to be raised. The matrix cracks, generated with mechanical solicitations, represent pathways for oxygen diffusion to fibres. Carbon fibres or the carbon interphase (PyC) undergo an active oxidation when exposed to oxygen or water vapour at temperature as low as 400°C [3, 4]. Moreover, the formation of significant protective silica layer (as silica exhibits the lowest oxygen permeability) due to the oxidation of the SiC matrix occurs only at temperature higher than 1000°C [5]. That's why it is necessary to introduce in the matrix a ceramic material such as B₄C which is able to generate an oxide at lower temperature [6, 7]. However, under moisture, if SiO₂ formed by oxidation of SiC can be considered as stable for temperature lower than 1200°C, B₂O₃ formed by oxidation of B₄C can react with water to form hydroxides that are gaseous species. This volatilization process occurs as soon as B₂O₃ is formed for temperature higher than 450°C.

The objective of this work was to estimate the capacity of B₄C to present a passive oxidation under moist air in order to predict the matrix cracks sealing. Its behaviour in presence of water vapour (P(H₂O)=1.5 kPa) was studied for different gas velocities and at temperatures ranging from 450°C to 1000°C in a tubular furnace. We focused our study on low controlled moisture contents in order to simulate the conditions under which mechanical tests are done (in a room environment).

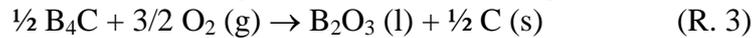
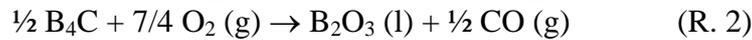
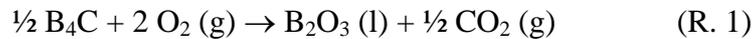
2. Experimental procedure

2.1- The materials

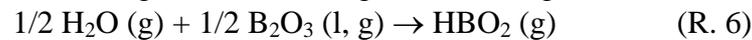
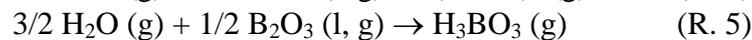
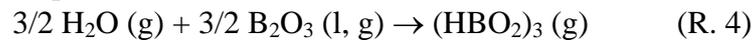
Boron carbide coatings, noted B₄C, are deposited by a chemical vapor deposition (CVD) technique (Snecma Propulsion Solide (SPS)) on silicium carbide ships (diameter ≈ 8 mm and thickness ≈ 2 mm). The analysis of the deposit by electron microprobe analysis showed that

the coating is surstoichiometric in carbon (in the B_4C/C demixion zone of the B-C diagram) [8].

In the SiBC ceramic matrix composite, boron carbide is very useful as it gives a liquid oxide (B_2O_3) when exposed at temperature upper than around $500^\circ C$ according to the reactions 1, 2 and 3 [9, 10, 11]. The reaction 3 is dominating as soon as the oxygen partial pressure becomes too low.



This oxide exhibits interesting properties such as a low melting point (about $460^\circ C$) and a low viscosity so as to fill up a matrix microcrack [12, 13]. However, the boron oxide will react with H_2O in order to form boric acid (noted $H_xB_yO_z$) according to the following equations, depending on the temperature [14, 15].



At low temperatures ($T < 900^\circ C$), the predominant species are $(HBO_2)_3$ and H_3BO_3 whereas at high temperature ($T > 900^\circ C$), HBO_2 is the only predominant species. This volatilization process leads to a reduction of the self-healing ability of this oxide (as also described for SiC at higher temperatures [16]).

Moreover, in order to mainly study the role of boron carbide in the self-healing of a composite, a linear fissure is made in the SiBC ceramic matrix composite (Figure 1).

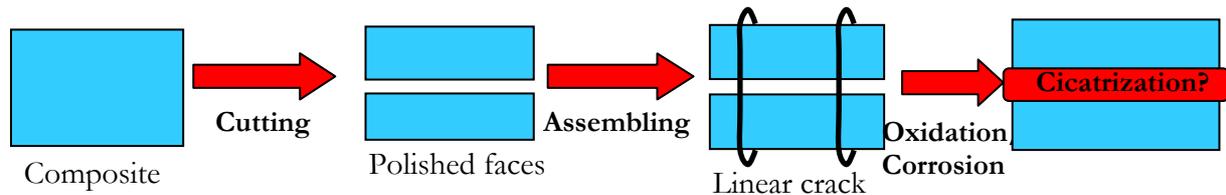


Figure 1: Preparation of a model linear matrix crack in a real composite

The composite is cut perpendicularly to one principal fiber direction of the fabric and the two polished faces are maintained in front of each other by a platinum thread. The linear crack with a wideness of around $(9 \pm 3) \mu m$ is obtained. Then, the assembling is placed in a furnace under wet atmosphere (water partial pressure fixed to 1.5 kPa) and the weight changes are measured punctually.

2.2- The oxidation device and tests

The tests are performed in two tubular furnaces at atmospheric pressure under moist air (with similar H_2O partial pressure). For the first one with a continuous gaseous flow, the gas mixture flows through a flask heated at a defined temperature, to be saturated in water before its introduction in the furnace. This temperature fixes the water partial pressure carried by the gas (it is checked after the experiment by weighing the residual water in the flask; thus, for a temperature of $13^\circ C$ a water partial pressure of (1.6 ± 0.3) kPa is maintained). The gas velocity is fixed to 0.2 or 2 cm/s in a furnace in order to study the effect of the gas velocity on the B_4C oxidation and respectively B_2O_3 volatilization. The second one is open at one end and the gas flow is imposed by free convection. This configuration is similar to that used for mechanical tests. So, the gas mixtures present in the furnace is assumed to be the atmospheric air. The water partial pressure is determined from the room hygroscoy ((1.2 ± 0.2) kPa).

All the oxidation tests of flat B_4C coatings were performed at fixed temperatures ranging between 460 and $900^\circ C$. The pellet is placed in a platinum crucible. The tests duration depends on the temperature to avoid flowing of the liquid oxide, but it does not exceed 100

hours. The gas mixtures are respectively: for the first one, N₂/O₂/H₂O (78.4 / 20 / 1.6) and for the second one, N₂/O₂/H₂O (78.8 / 20 / 1.2). The mass variations are measured punctually. Moreover, the B₂O₃ volatilization rate has been measured on a pure sample of glass, following the same experimental procedure (the glass put in a platinum crucible is initially dehydrated at about 200°C during 15 minutes). During the weighing step, at room temperature, the spontaneous hydration of the glass has been limited.

3. Results

3.1- Thermal stability of B₂O₃

The weight changes measured from the boron oxide volatilization under 1.5 kPa of water at several temperatures are reported in Figure 2a. The linear weight losses are representative of an interfacial exchange between the atmosphere and the B₂O₃. The linear volatilization rate constants k_l (mg/cm².h) are obtained from the slopes of the straight lines.

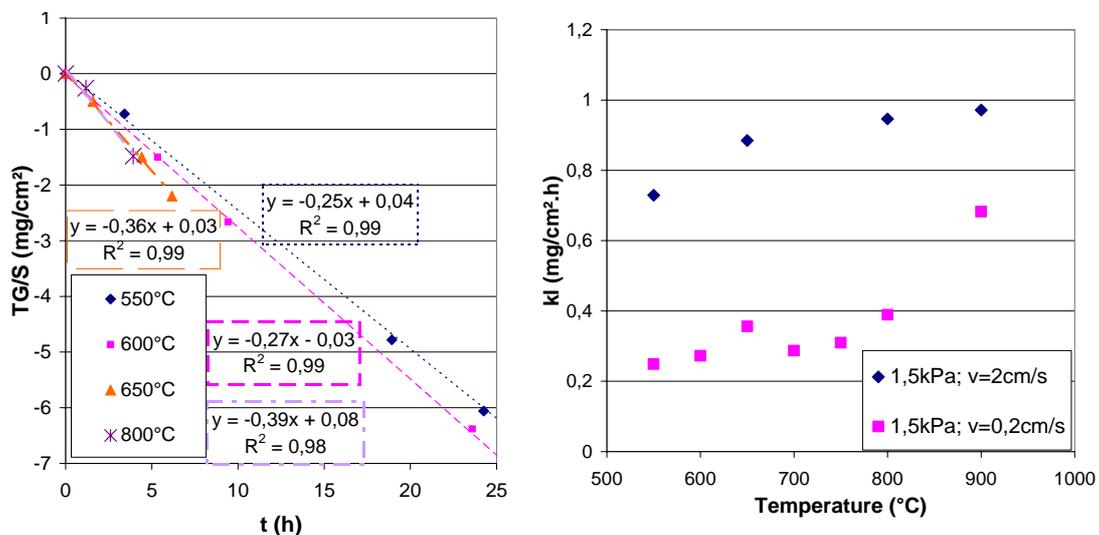


Figure 2: (a) Weight changes per unit of surface area measured during boron oxide volatilization under 1.5 kPa of H₂O at several temperatures in a furnace (v=0.2 cm/s) and (b) the effect of the gas velocity on the volatilization rate constant under 1.5 kPa of H₂O

According to the data obtained under 1.5 kPa of water for a gas velocity equal to 0.2 cm/s, two domains have to be considered depending on the temperature (Figure 2b). This phenomenon has also been highlighted at higher water partial pressures for a gas velocity fixed at 0.2 cm/s [9]. The boron oxide volatilization kinetic law (mg/cm².h) under different wet atmospheres (P(H₂O) ranging between 1.5 and 20 kPa) can be written for temperatures ranging from 700 to 1200°C (Eq. 1).

$$k_l = 0,05 \cdot \exp\left(-\frac{35000}{R \times T}\right) \times P(H_2O)^{0,9} \quad (\text{Eq. 1})$$

Moreover, the volatilization rate constants are reported as a function of temperature for two gas velocities in the Figure 2b. The increase of the gas velocity leads to an increase of the volatilization rate constant. Indeed, the gases evacuation is favoured for the highest gas velocity. The ratio of the volatilization rate constants is proportional to the square root of the ratio of the gas velocity. So, the B₂O₃ volatilization can be limited by the diffusion through boundary layer.

3.2- Oxidation behaviour of boron carbide under wet atmosphere

Under wet atmosphere, two competitive phenomena have to be considered: (1) the coating undergoes an oxidation that leads to a weight gain and (2) the volatilization of this formed

oxide by reaction with H₂O (g) leads to a weight loss. As these two phenomena occur simultaneously, a parabolic model describes the mass variation [13]. When the volatilization and oxidation rates become similar with time, a constant recession process is established. Moreover, if the volatilization rate is initially higher, the oxidation regime is active (the oxide is volatilized as soon as it is formed).

On the Figure 3 are reported the global weight changes measured for the oxidation of B₄C under 1.5 kPa of water and for a gas velocity equal to 0.2 cm/s.

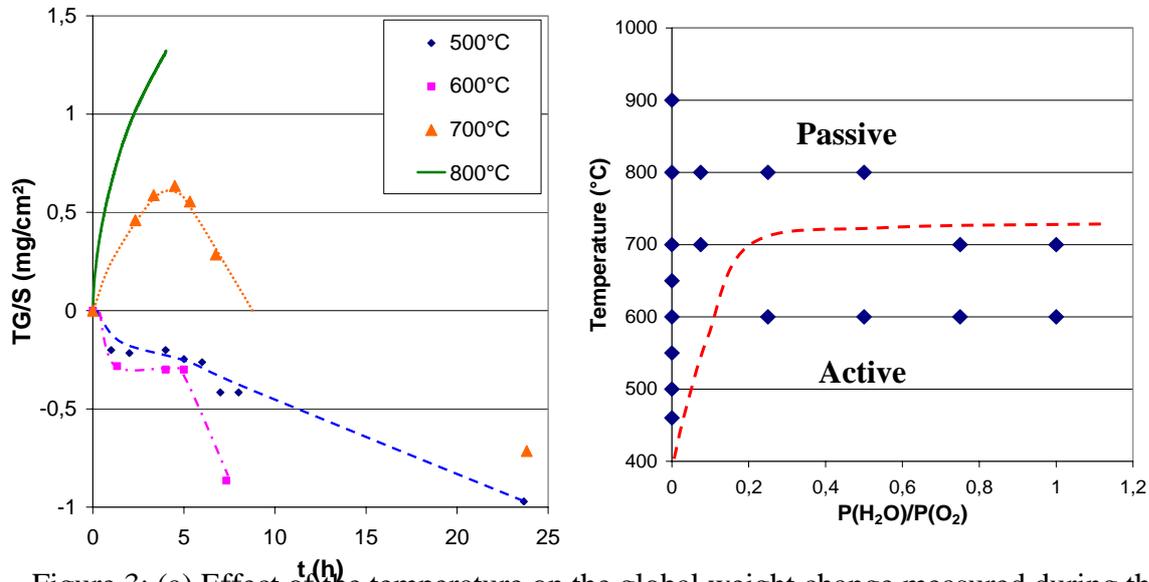


Figure 3: (a) Effect of the temperature on the global weight change measured during the B₄C oxidation under continuous flow (P(H₂O)=1.5 kPa, P(O₂)=20 kPa, v(gas)=0.2 cm/s) and (b) Effect of the composition of the gaseous phase on the transition temperature between an active and a passive regime of B₄C oxidation (v(gas)=0.2 cm/s, P(O₂)=20 kPa)

At temperatures lower than 650°C, the deposit undergoes a weight loss as soon as the beginning of the oxidation test: the oxidation regime of B₄C coatings is active. A passive regime is highlighted at temperatures ranging from 700 to 800°C as in a first time a weight gain is observed (Figure 3a). The presence of an oxide layer at the surface of the coating contributes to a diminution of the oxidation rate up to equalize the volatilization rate of the oxide. Then, a linear weight loss is obtained and the coating recession rate is calculated from this part of the curve.

These results enable to determine the transition temperature between active and passive oxidation domains in function of the composition of the gaseous atmosphere and temperature (Figure 3b). For a gas velocity fixed to 0.2 cm/s, the temperature of transition between an active and a passive regime of B₄C oxidation changes with the water partial pressure. For water partial pressures lower or equal to 1.5 kPa, a passive oxidation is observed at temperatures at least higher than 700°C. On the contrary, for higher water partial pressures, a passive oxidation will be reached at temperatures higher than 800°C.

For a water partial pressure about 1.5 kPa with the increase of the gas velocity by a factor of ten, the passive oxidation domain is shifted toward the upper temperature (T ≥ 700°C). On the contrary, under a similar water partial pressure, by decreasing the gas velocity (free convection), a passive oxidation can be obtained at temperatures as low as 600°C.

For all the temperature domain, the B₄C constant recession rate k_r is extracted from the slope of the straight lines according to the equation 2 (Table 1).

$$k_r (\mu\text{m} / \text{h}) = \frac{K (\text{mg} / \text{cm}^2\text{h})}{\rho(\text{B}_4\text{C})} \cdot 10^4 \quad \text{Eq. 2}$$

		v(gas) cm/s	T (°C)	500	550	600	650	700	800	900	1000
kr (µm/h)	2	P(H ₂ O)=1.5kPa			0.73	1.06	0.99	1.81	0.79	1.31	1.73
		P(H ₂ O)=3kPa			0.31	0.41	1.10		2.39		
	0,2	P(H ₂ O)=1.5kPa		0,15		0,44		0,63			

Table 1: B₄C recession rate constants k_r obtained under moist air for several water partial pressures (v(gas)=0.2 and 2 cm/s)

Moreover, it seems that an increase of the gas velocity leads to an increase of the recession rate.

Under wet atmosphere, two oxidizing species may be considered: O₂ and H₂O. It is assumed that the oxidation phenomenon is mainly due to the action of O₂ whereas the oxide volatilization is related to H₂O. In order to verify this assumption, the experimental mass variation in a moist oxidizing atmosphere can be calculated from independently: the parabolic oxidation rate constant k_p determined under dry atmosphere and the linear volatilization rate constant k_l measured under wet atmosphere. The resulting mass variations are combined and compared to results obtained under wet atmosphere at 700°C for a gas velocity equal to 0.2 cm/s (Figure 4).

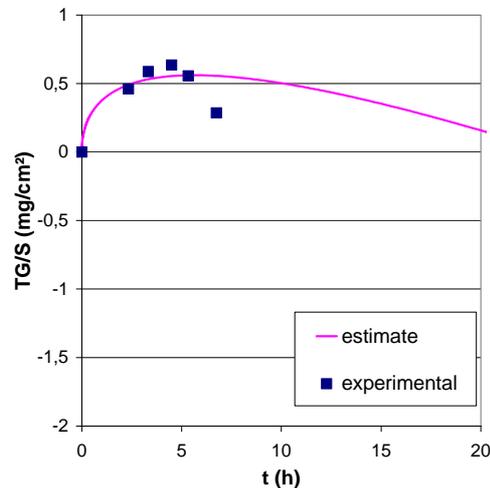


Figure 4: Comparison of experimental and estimated global weight changes for the oxidation of B₄C coatings at 700°C (P(H₂O)=1.5 kPa, P(O₂)=20 kPa, v(gas)=0.2 cm/s)

It appears that there is a great agreement between the theoretical and experimental curves. So, the oxygen is responsible for the oxidation of the boron carbide whereas the oxide volatilization is due to the water.

4. Extrapolation to the composite

4.1- Method

In a SiC/(SiC-B₄C) composites, it is assumed that for temperature lower than 1000°C, the initial filling up of the crack is mainly ensured by the oxidation of the B₄C coating. The precedent quantitative data may be used to predict the delay necessary to fill up a matrix crack by the oxide formed in a composite. It is noticeable that in a matrix microcrack, the gas atmosphere is confined. So, the rate limiting step of the B₂O₃ volatilization is either the diffusion of gaseous species (especially boric acid species) through the crack or the evacuation outside of this crack. It has been verified that the B₂O₃ volatilization is limited by the convection (evacuation of H_xB_yO_z outside of the crack with a rate lower than k_l (§ 3-1)).

By the comparison of oxide formation and volatilization calculated flows, it is possible to determine the environmental conditions and temperature under which the composite is able to

self-heal [9]. In a matrix crack of width (e), S represents the surface area of the B₄C coating, x the width of the oxide layer formed and V_m the gas velocity. According to the fact that the oxygen is responsible of the B₂O₃ formation, the oxide formation flow is estimated from the B₄C oxidation kinetic data obtained under dry atmosphere (k_p) (Eq. 3).

$$Q(B_2O_3(form))(mol/cm.h) = \frac{S \times \rho(B_2O_3) \times k'_p}{M(B_2O_3) \times x(B_2O_3)} \quad \text{Eq. 3}$$

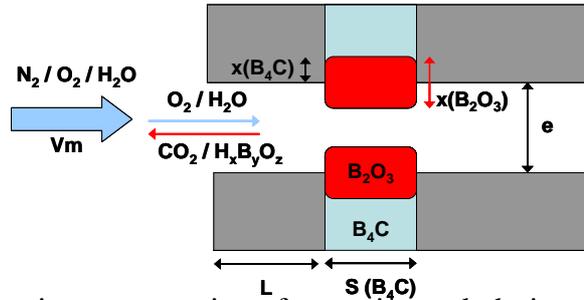


Figure 6: Schematic representation of a matrix crack during cicatrisation process at high temperature in wet atmosphere

In the same way, as the B₂O₃ volatilization is due to water, the flow is estimated from the H_xB_yO_z partial pressures at thermodynamic equilibrium (P(H_xB_yO_z)) (Eq. 4).

$$Q(B_2O_3(volat))(mol/cm.h) = \frac{e \times Vm \times \sum a(H_x B_y O_z) \times P(H_x B_y O_z)}{R \times T} \quad \text{Eq. 4}$$

However, large lengths of C interphase can be consumed before the formation of this oxide cork limiting highly further O₂ diffusion. So, a critical time of cicatrisation has been defined as the time needed to consume 20 μm of C interphase (corresponding to 10% of the half cracking spacing in the matrix). The critical times estimated under 20 kPa of oxygen are reported in Table 2 in function of temperature.

T (°C)	500	550	600	650	700	800
t (h)	11.134	3.438	1.215	0.48	0.209	0.05

Table 2: Times needed to consume 20 μm of C interphase under 20 kPa of oxygen at several temperatures

Only one part of the formed oxide will contribute to fill up the crack since the other part has to replace the consumed carbide thickness.

4.2- Simulation

The delay necessary to fill up matrix cracks with variable widths ranging between 0.2 and 5 μm under 1.5 kPa of H₂O (v(gas)=0.2 cm/s) are reported in Figure 7 for several temperatures.

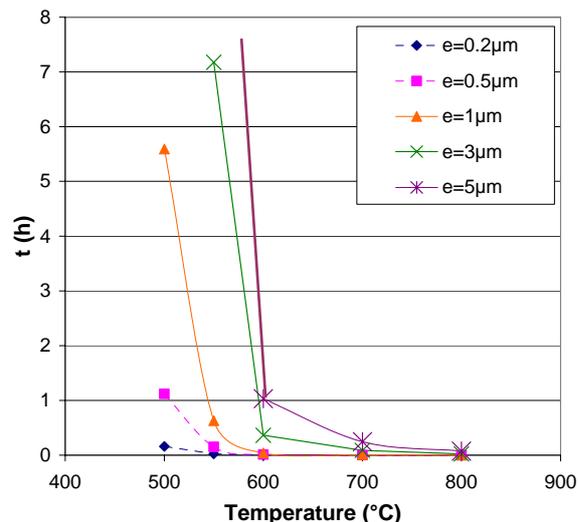


Figure 7: Effect of temperature on the cicatrisation time estimated under 1.5 kPa of water ($P(O_2)=20$ kPa, $v(\text{gas})=0.2$ cm/s)

The time necessary to fill up a matrix crack decreases as the temperature is increased: the thinner the matrix cracks, the faster the cicatrisation. Thus, the crack width that can be sealed before the consumption of 20 μm of C interphase (defined as the critical self-healing time) are reported in Table 3 for several temperatures under 1.5 kPa of water and a gas velocity fixed to 0.2 cm/s.

T (°C)	500	550	600	650	700	800
e max (μm)	1	1	5	3	3	3

Table 3: Maximum crack widths sealed before the consumption of 20 μm of C interphase as function of temperature under 1.5 kPa of water ($v(\text{gas})=0.2$ cm/s)

For temperatures higher than 600°C, wider cracks than 1 μm can be sealed before the consumption of 20 μm of C.

4.3- Experimental tests on linear model cracks

Oxidation tests are done on a linear model crack in a real composite in order to check the validity of our simulations under 1.5 kPa of water and 20 kPa of oxygen. Depending on the preparation, the crack width is about (9 \pm 3) μm . The weight changes measured at 550 and 700°C with a gas velocity fixed to 0.2 cm/s are reported in Figure 8.

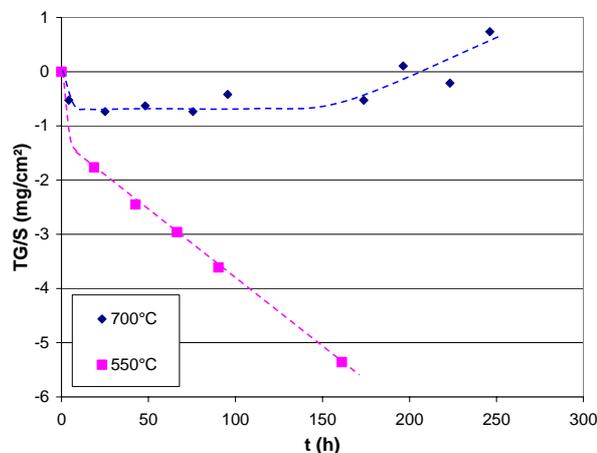


Figure 8: Effect of temperature on the global weight changes measured under 1.5 kPa of water ($v(\text{gas})=0.2$ cm/s, $e=(9\pm3)$ μm) on a linear model crack

The delay necessary to fill up a matrix crack of 8 μm width has been calculated in order to verify the reliability of our simulations: at 700°C, the cicatrisation should take place in less than one hour and is never reached at 550°C. These results are in agreement with the increase of the mass variations at 700°C and the linear weight loss at 550°C on figure 8.

The weight losses observed at the beginning of the test are representative of a consumption of C interphase and the volatilization of a large amount of B_2O_3 before the complete sealing of the crack entrance. The increase of the weight gain observed at 700°C is linked to a diminution of the B_2O_3 volatilization rate by the sealing of the matrix crack and the presence of silica in the oxide.

Moreover, the matrix crack sealing is delayed by the increase of the gas velocity (increase of the B_2O_3 volatilization rate).

5. Conclusions

This work leads to a better understanding of the boron carbide oxidation mechanisms under wet atmosphere (oxygen partial pressure fixed to 20 kPa) at temperature between 460 and at least 900°C. An important volatilization of boron oxide occurs (as soon as it is formed) and an active oxidation of B_4C can be observed for temperature lower than 700°C, depending on $P(H_2O)$. The B_4C deposit undergoes a passive oxidation at temperatures higher or equal to 700°C for a gas velocity fixed to 0.2 cm/s (the oxide remains partly on its surface). The passive oxidation domain is shifted at temperature higher or equal to 800°C for a gas velocity of 2cm/s. Moreover, the role of the two oxidizing species has been highlighted. It has been proved that the oxygen is responsible of the B_4C oxidation while the oxide volatilization is due to water. In a matrix microcrack, the boron oxide volatilization will be limited and the transition between an active and a passive oxidation of B_4C will be observed at a lower temperature. The reliability of our transposition has been verified with oxidation of linear model cracks in a real composite at 550 and 700°C under 1.5 kPa of water and a gas velocity equal to 0.2 cm/s. There is a good agreement between our experimental results and the estimated cicatrization times. The boron carbide is able to ensure the healing of cracks in a SiC/SiC composite at temperature higher or equal to 700°C. However, the localisation of the cicatrization in the crack can be determined by estimating the B_2O_3 formation flow considering each B_4C layer along the crack.

References

- [1] G. Boitier & J.L. Chermant, Les composites à matrices céramiques, *Lettres des Sciences Chimiques du CNRS mars 2002* (2002) 23-28
- [2] R. Naslain & F. Christin, *MRS bulletin Septembre 2003* (2003) 654-658
- [3] S.M. Gee & J.A. Little, Oxidation behaviour and protection of carbon/carbon composites, *J. Mat. Sci.* **26** (1991) 1093-1100
- [4] D.W. McKee, Oxidation behaviour and protection of carbon/carbon composites, *Carbon* **25** [4] (1987) 551-557
- [5] L. Filipuzzi, G. Camus & R. Naslain, Oxidation mechanisms and kinetics of 1D-SiC/C/SiC composite materials: I, An experimental approach, *J. Am. Ceram. Soc.* **77** [2] (1994) 459-466
- [6] L. Vandenbulcke & S. Goujard, Multilayer systems based on B, B_4C , SiC and SiBC for environmental composite protection, *Progress in Advanced Materials and Mechanics* 1198-1205
- [7] F. Lamouroux, S. Bertrand, R. Pailler, R. Naslain & M. Cataldi, Oxidation-resistant carbon-fiber-reinforced ceramic-matrix composites, *Composites Science and Technology* **59** (1999) 1073-1085
- [8] H. Okamoto, B-C (boron-carbon), *J. oh Phase Equilibria* **13** [4] (1992) 436
- [9] X. Martin, Oxydation/corrosion de matériaux composites (SiCf / SiBCm) à matrice auto-cicatrisante, PhD thesis, Bordeaux I University, n°2749 (2003)
- [10] T. Piquero, H. Vincent, C. Vincent & J. Bouix, Influence of carbide coatings on the oxidation behavior of carbon fibers, *Carbon* **33** [4] (1995) 455-467
- [11] R. Naslain, A. Guette, F. Rebillat, R. Pailler, F. Langlais & X. Bourrat, Boron-bearing species in ceramic matrix composites for long-term aerospace applications, *J. of Solid State Chemistry* **177** [2] (2004) 449-456

- [12] T. Sogabe, O. Okada, K. Kuroda & M. Inagaki, Improvement in properties and air oxidation resistance of carbon materials by boron oxide impregnation, *Carbon* **35** [1] (1997) 67-72
- [13] R. Naslain, A. Guette, F. Rebillat, S. Le Gallet, F. Lamouroux, L. Filipuzzi & C. Louchet, Oxidation mechanisms and kinetics of SiC-matrix composites and their constituents, *J. of Materials Science* **39** (2004) 7303-7316
- [14] K. Kobayashi, Formation and oxidation resistance of the coating formed on carbon material composed of B₄C-SiC powders, *Carbon* **33** [4] (1995) 397-403
- [15] N.S. Jacobson, High-temperature oxidation of boron nitride : II, Boron nitride layers in composites, *J. Am. Ceram. Soc.* **82** [6] (1999) 1473-1482
- [16] E.J. Opila, Oxidation and volatilisation of silica formers in water vapors, *J. Am. Ceram. Soc.* **86** [8] (2003) 1238-1248

Annexe 5

► Actes de congrès

E. Garitte, F. Rebillat & A. Guette, " Cinétique d'oxydation de B_4C sous air sec entre 733 et 1273 K, "Journées du Groupement Français des Céramiques (GFC), mars 2006, Toulouse, (sans publication). (Poster)

E. Garitte, F. Rebillat & A. Guette, "Effet de l'introduction du silicium dans un carbure de bore sur sa résistance à l'oxydation sous air humide, "Journées du Groupement Français des Céramiques (GFC), mars 2006, Toulouse, (sans publication). (Communication orale)

E. Garitte, F. Rebillat, and A.Guette, " B_4C as the precursor of the healing in SiC/SiC composites : Behavior under wet atmosphere", CD-Rom "From the Science of Composites to Engineering Applications: the drawing future of composites", Conference proceedings of ECCM 12,edited by J. Lamon and A.T. Marques, 2006. (Poster)

E. Garitte, F. Rebillat, and A.Guette, "Enhancement of SiC oxidation in presence of B_2O_3 under dry air in a SiC/SiC composite", CD-Rom "From the Science of Composites to Engineering Applications: the drawing future of composites", Conference proceedings of ECCM 12,edited by J. Lamon and A.T. Marques, 2006. (Communication orale)

E. Garitte, F. Rebillat & A. Guette, " Cinétique d'oxydation du B_4C sous atmosphère humide ", CDrom Matériaux 2006, édité par la Société de Chimie Industrielle, publication N° 0622 , 2006. (Communication orale)

E. Garitte, F. Rebillat & A. Guette, " Cinétique d'oxydation de SiBC sous atmosphère sèche entre 823 et 1173K", CDrom Matériaux 2006, édité par la Société de Chimie Industrielle, publication N° 0623 , 2006. (Poster)

E. Garitte, F. Rebillat, A.Guette, " Prediction of the matrix crack cicatrisation from the oxidation kinetics of boron carbide under wet atmosphere ", sixth International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites (HTCMC-6), septembre 2007, NewDehli, Inde., CDrom HTCMC 6 & ACMT 2007, édité par Departement of Materials Science, SPU , publication N° CMC-6.5, 2007 (Communication orale)

E. Garitte, F. Rebillat, A.Guette, " Transposition of single constituent oxidation kinetics to the matrix crack cicatrisation under dry atmosphere ", sixth International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites (HTCMC-6), septembre 2007, NewDehli, Inde, CDrom HTCMC 6 & ACMT 2007, édité par Departement of Materials Science, SPU , publication N° CMC-P.4, 2007 (Poster)

Nom : Personne présentant

► Projet de publication

E. Garitte, F. Rebillat & A. Guette, Oxidation kinetics of B_4C model materials I: Behaviour under dry atmosphere, Soumis au J. eur. Ceram. Soc. (2007)

