



HAL
open science

L'interphase BN dans les matériaux composites à fibres Si-C-O nicalon et à matrice vitrocéramique de type MAS

Nathalie Ricca

► **To cite this version:**

Nathalie Ricca. L'interphase BN dans les matériaux composites à fibres Si-C-O nicalon et à matrice vitrocéramique de type MAS. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Bordeaux 1, 1994. Français. NNT: . tel-03622974

HAL Id: tel-03622974

<https://hal.science/tel-03622974>

Submitted on 29 Mar 2022

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

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

N° d'ordre : 996

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Nathalie RICCA**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

**L'INTERPHASE BN DANS LES MATERIAUX COMPOSITES
A FIBRES Si-C-O NICALON ET A MATRICE
VITROCERAMIQUE DE TYPE MAS**

Soutenue le : 14 Mars 1994
Après avis de : MM. A. DAUGER
G. FANTOZZI
M.H. LEWIS

Rapporteurs

Devant la Commission d'examen formée de :

MM. J. ETOURNEAU, Professeur
P. LAMICQ, Directeur de Recherche SEP
P. COLOMBAN, Chargé de Recherche CNRS
A. DAUGER, Professeur
G. FANTOZZI, Professeur
A. GUETTE, Maître de Conférences
M.H. LEWIS, Professeur
R. NASLAIN, Professeur

Président
Rapporteur

}
}
} Examineurs
}
}

N° d'ordre : 996

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
Par Nathalie RICCA

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

L'INTERPHASE BN DANS LES MATERIAUX COMPOSITES
A FIBRES Si-C-O NICALON ET A MATRICE
VITROCERAMIQUE DE TYPE MAS

Soutenue le : 14 Mars 1994
Après avis de : MM. A. DAUGER
G. FANTOZZI
M.H. LEWIS

Rapporteurs

Devant la Commission d'examen formée de :
MM.

J. ETOURNEAU, Professeur
P. LAMICQ, Directeur de Recherche SEP
P. COLOMBAN, Chargé de Recherche CNRS
A. DAUGER, Professeur
G. FANTOZZI, Professeur
A. GUETTE, Maître de Conférences
M.H. LEWIS, Professeur
R. NASLAIN, Professeur

Président
Rapporteur
}
}
}Examineurs
}
}

Cette étude a été conduite au Laboratoire des Composites Thermostructuraux (Unité mixte de recherche 47 CNRS-SEP-Université de Bordeaux I).

Monsieur le Professeur Roger NASLAIN, Directeur du Laboratoire, a participé à la direction de cette thèse en me faisant bénéficier de son expérience scientifique. Je tiens à lui adresser l'expression de ma profonde gratitude et toute ma reconnaissance pour l'accueil qu'il m'a réservé et pour ses précieux conseils.

Monsieur le Professeur Jean ETOURNEAU, Directeur du Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, a bien voulu me faire l'honneur de participer à ce jury de thèse. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Je suis particulièrement sensible à l'intérêt que, Monsieur le Professeur M. H. LEWIS, Directeur du Centre de Technologies Avancées de L'Université de Warwick, a porté à ce travail, en me faisant l'honneur de juger ce mémoire. Je tiens à lui exprimer ma sincère gratitude.

Monsieur Gilbert FANTOZZI, Professeur à l'INSA de Lyon, m'a fait l'honneur d'évaluer ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de mes plus vifs remerciements.

Monsieur Alain DAUGER, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure De Céramiques Industrielles à Limoges, m'a fait le plaisir d'examiner cette étude. Je l'en remercie chaleureusement.

Monsieur Pierre LAMICQ, Délégué scientifique et technique à la Société Européenne de Propulsion, a aimablement accepté de participer à ce jury de thèse. Qu'il en soit ici vivement remercié.

Monsieur Philippe COLOMBAN, Chargé de Recherches au CNRS, m'a fait également l'honneur de participer à mon jury de thèse. Je le remercie d'avoir prêté attention à cette étude.

Monsieur Alain GUETTE, Maître de Conférence à l'Université de Bordeaux I, a accepté la direction de cette thèse. J'ai pu apprécier, tout au long de ces quatre années, ses qualités humaines. Je tiens à lui

exprimer ma reconnaissance pour ses conseils et ses nombreux encouragements.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance et mon amitié à Monsieur Gérard CAMUS, chargé de recherche au CNRS, pour sa collaboration efficace et enrichissante.

Que Monsieur René PAILLER dont les multiples compétences ont été une aide précieuse, trouve ici l'expression de ma reconnaissance et de ma profonde estime.

Je remercie Monsieur Jean SEVELY, Directeur de Recherches au CNRS, du Laboratoire d'Optique Electronique de Toulouse, de m'avoir accueillie au CEMES-LOE et d'avoir mis à ma disposition l'équipement et l'encadrement nécessaires à la réalisation de travaux de caractérisation par PEELS. Je remercie particulièrement Madame Virginie SERIN, Maître de Conférence à L'Université de Toulouse, pour son agréable collaboration dans les microanalyses PEELS et pour m'avoir initiée à cette technique. Qu'elle soit assurée de toute ma reconnaissance et de mon amitié.

Je remercie, Monsieur Michel LAHAYE, Ingénieur de Recherches au département microanalyses (DMSE) du CUMEMSE de l'Université de Bordeaux I, pour les analyses qu'il a réalisées en spectrométrie des électrons Auger et en spectrométrie de rayons X, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et ses conseils amicaux. J'adresse aussi mes remerciements à Monsieur Michel CHAMBON, Ingénieur de Recherches au département de microscopie électronique (DME) du CUMEMSE, pour ses compétences en microscopie électronique en transmission.

Je remercie les techniciens du LCTS, Monsieur Bruno HUMEZ pour avoir réalisé les essais mécaniques et Madame Muriel ALRIVIE pour sa contribution dans la préparation des lames minces pour la microscopie électronique en transmission.

Je tiens aussi à remercier tous les ingénieurs et techniciens de la SEP qui, de près ou de loin, m'ont aidée à mener à bien ce travail. Je pense tout particulièrement à Monsieur Jean-Marie JOUIN, ingénieur SEP, pour avoir suivi avec intérêt le déroulement de cette étude, et à

Monsieur Jean-Paul SARROSTÉ, qui lors de son détachement temporaire au laboratoire m'a aidée à surmonter des difficultés techniques.

Je remercie tous les membres du laboratoire qui ont contribué à créer une ambiance sympathique de travail. Je m'adresse particulièrement à mes amis thésards, Pascal DUPEL, Christine LABRUGERE, Franck LAMOUREUX, Raphaël BODET, Laurent GUILLAUMAT Francis REBILLAT et Cathy RACAULT, pour les discussions profitables que nous avons eues ensemble.

J'associe à ces remerciements, Monsieur Michel COIGNARD qui a géré au plan administratif mon séjour au LCTS. Je ne saurais oublier Mesdames Josette FORGET et Florence CROIZER pour leur aide chaleureuse ainsi que Mademoiselle Cécile DUPOUY qui a participé avec gentillesse à la mise en forme de ce mémoire.

Enfin, je remercie la Société Européenne de Propulsion et l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie pour le soutien financier qu'elles ont apporté à cette étude.

SOMMAIRE

L'objectif de cette étude était de montrer que la tenue à l'air des composites à matrice vitrocéramique était améliorée en remplaçant le matériau d'interphase habituel (i.e. le carbone) par du nitrure de bore potentiellement plus résistant à l'oxydation, en vue d'étendre le domaine d'utilisation de ces composites.

Dans ce but, des matériaux composites pseudo-unidirectionnels, Si-C-O Nicalon/BN/ vitrocéramique ont été élaborés par **compression à chaud**. Leur caractérisation a été abordée en cherchant à mettre en évidence (i) la compatibilité chimique de l'interphase de BN avec un environnement oxydant, à savoir la matrice oxyde de type vitrocéramique et/ou l'atmosphère gazeuse (ici l'air), à moyenne température (i.e. 600-1000°C) et (ii) son efficacité sur le plan mécanique (i.e. son rôle de "fusible") dans ce système composite.

La composition de la matrice a été sélectionnée dans le système ternaire MgO-Al₂O₃-SiO₂ (MAS). Elle a été préparée selon une méthode sol-gel, à partir d'un **hydrosol** (un mélange de deux suspensions colloïdales aqueuses (silice et alumine) et de sels (nitrate de magnésium)) qui est apparu plus souple de mise en oeuvre que la voie organique. Ce précurseur liquide suffisamment concentré a permis de limiter à trois le nombre de cycles imprégnation-séchage des tissus. Le sol de base a été réalisé dans les proportions stoechiométriques de la cordiérite (5 SiO₂, 2 Al₂O₃, 2 MgO). L'ajout **d'anhydride borique** s'est avéré nécessaire pour réaliser un matériau correctement densifié et non fissuré.

La mise au point d'un cycle de calcination/pressage à chaud a permis d'obtenir des matériaux **quasiment exempts de porosité** ($V_p < 5\%$) à **1200°C** (30 min.; 15 MPa).

Du fait de l'emploi de B₂O₃, une phase vitreuse résiduelle est encore présente après compression à chaud à 1200°C et bien que la composition de la matrice soit centrée sur celle de la cordiérite stoechiométrique, la phase cristalline majoritaire identifiée, est une

phase de type **mullite**. Des recuits à 1200°C et à 1300°C de ces composites ne parviennent pas à transformer complètement le mélange mullite-phase vitreuse en cordiérite α et se sont avérés néfastes au plan de la tenue mécanique (particulièrement à 1300°C). Les matériaux composites ont donc été conservés dans leur état **brut-de-pressage** en dépit d'une cristallisation inachevée de la matrice (celle-ci étant un mélange de mullite et d'une phase vitreuse résiduelle).

Quatre types de matériaux ont été étudiés: un matériau témoin sans interphase de BN (noté S) et trois matériaux se distinguant par l'épaisseur de leur interphase de nitrure de bore (0,1 μm au plus pour le matériau A, 0,2 μm environ pour le matériau B et 0,5-0,6 μm pour le matériau C). Leur **résistance à l'oxydation** (dans l'air) a été évaluée (pour les matériaux de type B et C), d'une part, à l'aide de vieillissements statiques sur échantillons pré-endommagés (sans application de charge durant le traitement de vieillissement) à 1000°C suivis d'essais de traction à température ambiante et, d'autre part, par vieillissements (600-900°C) sous charge constante (appliquée en flexion 4-points, contrainte équivalente de 150 MPa supérieure à la limite élastique).

L'interphase de BN est apparue **compatible** chimiquement avec la matrice silicatée. Elle n'est pas consommée au cours de l'étape de compression à chaud, ni au cours des divers vieillissements dans l'air. Son interface franche avec la matrice indique l'**absence de réactions chimiques notables à l'interface matrice/BN**.

Les composites Si-C-O/ BN/ MAS ont un comportement en traction **non linéaire - non fragile**, dit "**endommageable**", associé à des faciès de rupture relativement "fibreuse". Les courbes contrainte-déformation de type "à plateau" suggèrent un développement rapide de l'endommagement (c'est-à-dire dans une plage de contraintes étroite) et traduit un transfert de charges F/M plutôt faible. Le meilleur comportement ($\sigma_R=275$ MPa; $\epsilon_R=0,36\%$) a été obtenu pour les matériaux de **type B**. En revanche, le matériau témoin S qui ne comporte pas d'interphase de nitrure de bore, présente un comportement linéaire-fragile

($\sigma_R=90\text{MPa}$; $\varepsilon_R=0.065\%$), associé à un faciès de rupture relativement plat. Ce résultat a été relié à une liaison fibre/matrice trop forte due à la quasi-absence d'interphase de carbone formée in-situ.

Les propriétés mécaniques des composites (B et C) ne sont pas considérablement modifiées par un vieillissement de 100 heures à 1000°C à l'air. La chute de résistance à rupture est au plus de 20%. Elle semble indépendante de l'atmosphère de vieillissement (air ou argon). Les matériaux (composites B et C) n'ont pas cassé après un maintien à l'air de 150 heures à 600 et 900°C ou de 230 heures à 800°C , **sous charge**. Néanmoins, l'essai réalisé à 900°C n'est pas très significatif par suite du fluage de la matrice (cicatrisation des fissures matricielles).

La caractérisation microstructurale et chimique de la **région interfaciale** a permis d'identifier une séquence complexe: matrice MAS- B_2O_3 / BN (sous-couche 1) / ($\text{SiO}_2 + \text{C}$) (20-40 nm; sous-couche 2) / liseré C graphitique (~ 5 nm; sous-couche 3) / fibre Si-C-O.

L'**interphase** (sous-couche 1) est constituée d'un BN turbostratique, nanoporeux et non-stoechiométrique. Elle contient des impuretés, principalement de l'oxygène et du carbone. Les niveaux de contamination par l'oxygène et le carbone, relativement faibles avant mise en place de la matrice, sont plus élevés après compression à chaud. Le milieu oxydant que constituent la matrice silicatée et son précurseur hydrosol justifie l'augmentation de la concentration d'oxygène dans BN. L'oxygène est vraisemblablement engagé en partie dans des entités ternaires BN_xO_y et le remplacement d'une partie de l'azote par l'oxygène serait à l'origine du léger excès en bore ($1,05 < \text{B/N} < 1,2$).

La *sous-couche 2* pourrait se former dans les tout premiers instants de l'étape d'infiltration du nitrure de bore, par décomposition/oxydation en extrême surface de la fibre Nicalon. La *sous-couche 3* qui borde la fibre se formerait pendant l'étape de compression à chaud par oxydation à l'état solide de la fibre par la matrice. Le **maillon fragile** (i.e. le "fusible") de la séquence interfaciale a été localisé à l'interface BN/sous-couche 2 ou même dans l'interphase de BN à proximité de cette interface (les

nanocristaux de BN tendent à s'orienter localement, au voisinage de la sous-couche 2, parallèlement à l'interface F/M), alors que la très fine sous-couche 3 graphitique qui borde la fibre, ne participe apparemment pas au mécanisme de déviation des fissures. Ce résultat est d'ailleurs en accord avec le comportement fragile observé pour le matériau S.

Les **vieillissements** de longue durée **à l'air** ne modifient pas l'interphase BN de façon significative. En revanche, les fibres Nicalon sont oxydées en surface sur une épaisseur de 60-80 nm, en particulier à 800°C (230 heures) où les éprouvettes étaient maintenues sous charge (favorisant l'accès de l'oxygène à coeur par les microfissures matricielles).

La variation d'épaisseur de BN (de moins de 0,1 μm à environ 0,6 μm) semble avoir une faible incidence sur les interdiffusions fibre - matrice et sur le comportement mécanique.

D'une part, l'interphase BN n'empêche pas les interdiffusions fibre - matrice. Ainsi, l'aluminium et le magnésium diffusent dans la fibre jusqu'à 70-100 nm. Cependant, l'absence dans tous les cas de ces éléments dans le BN suggère que leur pénétration dans le BN ait pu se faire au cours de l'imprégnation dans l'hydrosol et leur diffusion vers la fibre pendant l'étape de pressage à chaud. En outre, les divers vieillissements prolongés ne paraissent pas favoriser la diffusion de ces éléments.

D'autre part, l'effet de l'épaisseur de BN sur les conséquences de l'endommagement (limite d'élasticité, longueur d'extraction de fibres, densité de fissures.....) n'est pas mis en évidence de façon très nette, probablement parce qu'il est largement masqué par la structure d'apparence stratifiée des composites (alternance de zones riches en fibres et de zones riches en matrice liée vraisemblablement à l'architecture fibreuse tissée pseudo-1D). La multi-fissuration de la matrice se développe presque uniquement dans les zones de matrice et le comportement mécanique de ces composites apparaît alors davantage gouverné par **les torons de fibres** que par les filaments individuels, et ce particulièrement lorsque l'épaisseur d'interphase devient forte.

Ce n'est qu'**en terme de rupture** que l'influence de l'épaisseur de BN se manifeste effectivement. Les *matériaux de type B* présentent le meilleur comportement (275 MPa; 0,36%). Une déformation à rupture de 0,36% est toutefois faible pour un composite qui présente une courbe σ - ϵ de type "à plateau". La diffusion en surface de fibre d'éléments de la matrice, Al et Mg, au cours de l'élaboration du composite pourrait avoir affecté la résistance des fibres. La rupture prématurée des *matériaux de type A et C* serait liée, pour les premiers, à la médiocre qualité et à la finesse de l'interphase et , pour les seconds, à une importante dégradation subie par les fibres lors de l'infiltration de l'interphase.

En résumé, le présent travail a permis de montrer que l'interphase de nitrure de bore était compatible avec une matrice vitrocéramique de type MAS et son précurseur hydrosol. En dépit de sa structure nanoporeuse, elle pourrait constituer une interphase acceptable pour des applications à moyenne température à l'air (600-1000°C) et permettrait d'étendre le domaine d'emploi des composites à matrice vitrocéramique. L'utilisation d'une nouvelle génération de fibres Nicalon (e.g. High-Nicalon) contenant très peu d'oxygène permettrait d'améliorer encore ce résultat.

TABLE DES MATIERES

• INTRODUCTION GENERALE •

1 - GENERALITES	10
2 - D'UN COMPORTEMENT FRAGILE A UN COMPORTEMENT ENDOMMAGEABLE.....	14
2. 1 - Motivation du développement des CMC : Comportement à la rupture des céramiques monolithiques.....	14
2. 2 - Les mécanismes de renforcement	16
2.2.1 - Renforcement par microfissuration et/ou par transformation de phase.....	16
2.2.2 - Renforcement par des fibres. Comportement mécanique des CMC.....	17
3 - LES COMPOSITES A MATRICE VERRE OU VITROCERAMIQUE : ELABORATION ET INTERETS....	22
3. 1 - Introduction.....	22
3. 2 - Les constituants : fibres et matrices.....	23
3.2.1 - Les matrices.....	23
3.2.2 - Les fibres.....	24
3. 3 - Les techniques d'élaboration des CMV. Comparaison avec les autres procédés d'élaboration des CMC.....	25
3.3.1 - Elaboration des CMC.....	25
3.3.2 - Techniques de fabrication propres aux CMV.....	27

4 - LE MATERIAU D'INTERPHASE.....	29
4. 1 - L'interphase de carbone dans les CMV.....	30
4. 2 - Comportement en atmosphère oxydante à température élevée.....	35
4. 3 - Identification de nouveaux matériaux d'interphase.....	39
5 - CONCLUSION.....	45
6 - OBJECTIFS ET CONTENU DU PRESENT MEMOIRE.....	48
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	51
<hr/>	
* <i>Introduction au chapitre I.....</i>	<i>64</i>
<hr/>	
• CHAPITRE I - NICALON / BN / MAS-MATRIX COMPOSITES PREPARED ACCORDING TO A SOL-GEL ROUTE - 1 - PROCESSING •	
Abstract.....	72
1 - INTRODUCTION.....	73
2 - EXPERIMENTAL PROCEDURE.....	76
2. 1 - Matrix materials.....	76
2.1.1 - Undoped MAS-precursor sol preparation.....	76
2.1.2 - Doped MAS-precursor sol preparation.....	77

2.1.3 - Calcination of the matrix precursor gels.....	78
2. 2 - Composite fabrication.....	79
2.2.1 - Reinforcement and coating.....	79
2.2.2 - Prepreg preparation.....	80
2.2.3 - Hot-pressing.....	80
2. 3 - Material characterization.....	81
3 - RESULTS.....	82
3. 1 - Gel calcination.....	82
3. 2 - Crystallization behavior of calcined gel powders.....	83
3.2.1 - Undoped gel.....	83
3.2.2 - Boron-doped gel.....	84
3. 3- Hot pressing of undoped MAS-matrix composites.....	85
3.3.1 - Undoped MAS matrix	85
3.3.2 - Hot pressing of doped MAS-matrix composites.....	86
3. 4 - Optimal hot-pressing conditions.....	87
3. 5 - Crystallization state of the B ₂ O ₃ -doped MAS-matrix in the composite.....	88
3. 6 - Chemical compatibility of the BN-fiber coating with the B ₂ O ₃ - doped MAS-matrix.....	89
4 - DISCUSSION.....	89
4. 1 - Crystallization of the undoped calcined MAS-gel.....	89
4. 2 - The B ₂ O ₃ - doped MAS-matrix.....	91

5 - CONCLUSION.....94

REFERENCES94

* *Introduction au chapitre II*.....102

• CHAPITRE II - NICALON / BN / MAS-MATRIX COMPOSITES PREPARED ACCORDING TO A SOL-GEL ROUTE - 2 - MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF THE FIBER-MATRIX INTERFACIAL ZONE. •

Abstract.....106

1 - INTRODUCTION.....107

2 - EXPERIMENTAL109

2. 1 - Materials.....109

2. 2 - Ageing treatments.....110

2. 3 - Microstructural characterization.....111

2.3.1 - Auger electron spectroscopy (AES).....111

2.3.2 - Transmission electron microscopy (TEM) and electron energy loss spectroscopy (EELS).112

3 - RESULTS.....114

3. 1 - As-desized or BN-coated fibers.....114

3.1.1 - As-desized Si-C-O Nicalon fibers.....114

3.1.2 - As - BN coated Si-C-O Nicalon fibers.....115

3. 2 - F/M interfacial zone in as-pressed composite without BN interphase	
(material S).....	116
3. 3 - F/M interfacial zone in as-pressed composites with a BN interphase	
(materials A, B and C).....	116
3.3.1 - <i>The matrix and BN/matrix interface.....</i>	117
3.3.2 - <i>The BN interphase.....</i>	117
3.3.3 - <i>The BN/fiber interface.....</i>	118
3.3.4 - <i>The fiber.....</i>	120
3.3.5 - <i>The weakest link and propagation path.....</i>	121
3. 4 - Interfacial zone in aged composites.....	122
3.4.1 - <i>Microstructure of the F/M interfacial zone.....</i>	122
3.4.2 - <i>The BN interphase.....</i>	122
3.4.3 - <i>The BN/fiber interface.....</i>	123
3.4.4 - <i>The fiber.....</i>	123
4 - DISCUSSION.....	124
4. 1 - The glassy silica/ graphitic carbon dual sublayer.....	125
4.1.1- <i>The glassy silica sublayer (sublayer 2).....</i>	125
4.1.2 - <i>The thin carbon sublayer (sublayer 3).....</i>	129
4. 2 - The BN interphase (sublayer 1).....	132
4. 3 - The BN interphase as a diffusion barrier.....	134
4. 4 - The weakest link in the F/M interfacial sequence.....	135
4. 5 - Effect of the atmosphere.....	137
5 - CONCLUSION.....	138

REFERENCES140

* *Introduction au chapitre III*.....147

• CHAPITRE III - NICALON / BN / MAS-MATRIX COMPOSITES PREPARED ACCORDING TO A SOL-GEL ROUTE. 3 - MECHANICAL CHARACTERIZATION OF AS-PROCESSED AND HEAT-TREATED MATERIALS. •

Abstract.....151

1 - INTRODUCTION.....152

2 - EXPERIMENTAL PROCEDURE.....153

 2. 1 - Materials153

 2. 2 - Mechanical testing and thermomechanical ageings.....154

 2. 3 - Microstructural characterizations.....156

3 - EXPERIMENTAL RESULTS.....157

 3. 1 - Tensile behavior of coated monofilaments.....157

 3. 2 - Mechanical behavior of as-processed materials.....158

 3.2.1 - Tensile properties.....158

 3.2.2 - Microstructural characterization161

 3. 3 - Thermally aged materials.....162

4 - DISCUSSION.....	163
4. 1 - Efficiency of a boron nitride interphase.....	163
4. 2 - Influence of the interphase thickness.....	164
4.2.1 - <i>Initial Young's modulus.....</i>	<i>164</i>
4.2.2 - <i>Deviation from linearity.....</i>	<i>165</i>
4.2.3 - <i>The non-linear domain.....</i>	<i>166</i>
4.2.4 - <i>The rupture behavior.....</i>	<i>168</i>
4. 3 - Oxidation resistance.....	170
5 - SUMMARY AND CONCLUSION.....	173
REFERENCES.....	174
<hr/>	
• SYNTHÈSE ET CONCLUSIONS.....	179
<hr/>	
ANNEXE 1.....	196
Le nitrure de bore : propriétés et comportement à l'oxydation. Synthèse Bibliographique.	
ANNEXE 2.....	204
Généralités sur la cordiérite	
ANNEXE 3.....	211
Effet simulé de l'interphase BN sur les contraintes résiduelles d'origine thermique	

INTRODUCTION GENERALE

1 - GENERALITES	10
2 - D'UN COMPORTEMENT FRAGILE A UN COMPORTEMENT ENDOMMAGEABLE.....	14
2. 1 - Motivation du développement des CMC : Comportement à la rupture des céramiques monolithiques.....	14
2. 2 - Les mécanismes de renforcement	16
<i>2.2.1 - Renforcement par microfissuration et/ou par transformation de phase.....</i>	16
<i>2.2.2 - Renforcement par des fibres. Comportement mécanique des CMC.....</i>	17
3 - LES COMPOSITES A MATRICE VERRE OU VITROCERAMIQUE : ELABORATION ET INTERETS.....	22
3. 1 - Introduction.....	22
3. 2 - Les constituants : fibres et matrices.....	23
<i>3.2.1 - Les matrices.....</i>	23
<i>3.2.2 - Les fibres.....</i>	24
3. 3 - Les techniques d'élaboration des CMV. Comparaison avec les autres procédés d'élaboration des CMC.....	25
<i>3.3.1 - Elaboration des CMC.....</i>	25
<i>3.3.2 - Techniques de fabrication propres aux CMV.....</i>	27

4 - LE MATERIAU D'INTERPHASE.....	29
4. 1 - L'interphase de carbone dans les CMV.....	30
4. 2 - Comportement en atmosphère oxydante à température élevée.....	35
4. 3 - Identification de nouveaux matériaux d'interphase.....	39
5 - CONCLUSION.....	45
6 - OBJECTIFS ET CONTENU DU PRESENT MEMOIRE.....	48
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	51

- INTRODUCTION GENERALE -

Les matériaux composites ont été initialement développés pour répondre aux besoins de l'industrie aérospatiale en matériaux alliant légèreté et performances mécaniques et/ou thermiques. Aujourd'hui, leur champ d'applications s'est considérablement élargi et ils ont conquis des secteurs industriels très variés: articles de sport, constructions mécaniques et navales, systèmes de freinage, domaine biomédical...

1 - GENERALITES SUR LES MATERIAUX COMPOSITES.

Par définition, un matériau composite résulte de l'**association contrôlée** de constituants solides de nature différente, agissant **en synergie** pour aboutir à des propriétés originales. Le matériau ainsi créé possède, au moins dans certaines directions, des propriétés supérieures à celles de chaque constituant considéré individuellement.

Dans leur configuration la plus classique, les composites associent **un renfort fibreux** (fibres longues ou discontinues) **ou particulaire** à une **matrice organique, métallique ou minérale**, dont le rôle dans la fonctionnalité du composite est multiple.

Les **renforts fibreux** sont les plus utilisés; ils seront seuls pris en compte dans la suite de ce mémoire. Les fibres ont l'avantage de pouvoir s'agencer en des architectures très variées. Elles peuvent être disposées selon les directions de sollicitation principales du matériau. Une variété de composites aux propriétés modulables en fonction de l'architecture fibreuse, de la teneur en fibres (V_f) et du couple fibre/matrice (et donc des propriétés intrinsèques à chaque constituant) peut être ainsi conçue (1).

Dans les composites à **vocation structurale**, le renfort est destiné à supporter l'essentiel des efforts appliqués au matériau, tandis que la matrice joue le rôle de liant et/ou de protection du renfort, tout en lui assurant le transfert des charges.

Plusieurs **critères de classification** des composites peuvent être invoqués. Le plus pratique est, de toute évidence, celui basé sur **la nature de la matrice (organique, métallique ou céramique)**, car c'est généralement la matrice qui conditionne le choix du procédé de fabrication et souvent impose au matériau sa gamme de températures d'utilisation.

- Dans les composites à **matrice organique** ou **métallique**, la déformation à la rupture de la matrice est généralement supérieure à celle des fibres utilisées ($\epsilon_m^R > \epsilon_f^R$). Il en résulte que la rupture du composite est contrôlée par celles des fibres (si V_f est suffisamment élevé). Celles-ci ont donc pour fonction principale d'augmenter la rigidité et la résistance à rupture de la matrice.

Les principaux avantages des composites à **matrice organique** résident dans la simplicité de leur mise en oeuvre et dans leurs excellentes caractéristiques mécaniques spécifiques. Néanmoins, en raison de leur faible stabilité thermique, leur emploi est limité à des températures inférieures à 300°C.

Pour conserver des caractéristiques mécaniques spécifiques élevées tout en étendant l'utilisation vers les températures moyennes (i.e. jusqu'à 600 ou 800°C), des alliages **métalliques** de faible densité à base d'aluminium, de magnésium ou de titane peuvent être utilisés. Ils sont associés à des fibres minérales (SiC, alumine, carbone). Leur principal point faible provient de la complexité des procédés d'élaboration, des interactions chimiques fibre / matrice et de leur sensibilité à l'oxydation et à la corrosion.

- Pour des applications à des températures dépassant 800°C et dans des atmosphères agressives, les **matrices minérales (verres ou céramiques)** apparaissent

souvent les mieux appropriées. Caractérisées par de fortes liaisons iono-covalentes, les céramiques allient une excellente réfractairité, de hauts modules d'élasticité, une dureté élevée, des masses volumiques relativement faibles (notamment comparées à celles des métaux) et une bonne inertie chimique (2).

Les fibres de **carbone** ont été les premières fibres à hautes performances ont été mises sur le marché, au cours des années 50. **Les composites carbone/carbone ont été les premiers composites thermosturcturaux ayant bénéficié d'un développement industriel.** En raison de leurs excellentes propriétés thermomécaniques en atmosphère neutre ou réductrice (bonne résistance aux chocs thermiques, amélioration de leur résistance mécanique lorsque la température augmente) et de leur légèreté, ils étaient initialement destinés aux tuyères de propulseur et aux boucliers thermiques des corps de rentrée des engins spatiaux. Leurs remarquables caractéristiques de friction et leur biocompatibilité leur ont ensuite ouvert de nouvelles applications, respectivement dans le secteur du transport (freinage) et dans le domaine des biomatériaux (prothèses). Cependant, **leur grande sensibilité à l'oxydation** dès 450°C (l'oxydation produit des oxydes gazeux CO et/ou CO₂ conduisant donc à une importante perte de masse) interdit des services prolongés en atmosphère oxydante à chaud (3). Sans cette limitation, leur emploi aurait sans doute été étendu à bien d'autres secteurs.

Ce problème de tenue à l'oxydation a été partiellement résolu grâce (i) au développement de procédés permettant la mise en oeuvre de matrices céramiques moins sensibles à l'oxydation et (ii) à l'apparition, en parallèle, d'une nouvelle génération de fibres céramiques autres que les fibres carbone.

C'est ainsi qu'au début des années 70, l'application de procédés dérivant de l'industrie verrière et de la plasturgie a conduit à incorporer avec succès des fibres de carbone dans une matrice minérale, en l'occurrence un verre borosilicaté. Pour la

première fois, **l'effet de renforcement notable des matrices fragiles par des fibres** (4-7) était démontré. D'autres matériaux C/verre ou C/vitrocéramique ont succédé (8-12). Plus récemment, ces fibres ont été également associées à des matrices oxydes plus réfractaires (e.g. Al_2O_3 (13), ZrO_2 (14)...), mises en oeuvre selon un procédé d'infiltration par voie gazeuse.

Par ailleurs, F. Christin (15), H. Hannache (16) et J.Y. Rossignol (17) ont successivement établi que tout ou partie de la matrice carbonée des composites carbone/carbone pouvait être remplacée par du carbure de silicium (SiC), du carbure de bore (B_4C), du nitrure de bore (BN) ou du carbure de titane (TiC), suivant un procédé d'élaboration par voie gazeuse. Ces auteurs ont également montré que l'amélioration de la résistance à l'oxydation de ces composites à matrice hybride, carbone/carbure ou carbone/nitrure, est fonction de la qualité de la protection fournie par le film d'oxyde formé. Si la protection apportée par le carbure de silicium est excellente jusque vers 1600°C sous air à pression atmosphérique (le film de silice ne se volatilise qu'à partir de 1700°C), en revanche dans le cas de TiC, B_4C et BN elle peut s'avérer inefficace au-delà de 1100°C , en raison de la microfissuration du film d'oxyde de titane ou de la volatilisation du film d'oxyde de bore.

De plus, **de nouvelles fibres céramiques** ont permis le développement de matériaux composites plus résistants aux environnements oxydants. Elles sont disponibles sous forme soit de monofilaments (SiC, B_4C , B...) de fort diamètre ($\approx 100\text{-}140\ \mu\text{m}$) issus d'un précurseur gazeux, soit de mèches multifilamentaires (le diamètre du filament à base de SiC, de Al_2O_3 ... est de $3\ \text{à}\ 20\ \mu\text{m}$) obtenues généralement par filage-réticulation-pyrolyse d'un précurseur liquide organométallique. Les fibres à base de SiC, ex-polycarbosilane (18), ont reçu une attention particulière grâce à leur maniabilité (qui autorise les tissages), leurs caractéristiques thermomécaniques (19) et leur compatibilité chimique avec diverses matrices. Elles ont été à la base du développement des composites à matrice céramique de carbure de silicium (SiC/SiC) élaborés par voie gazeuse (20) et des composites à

matrice vitrocéramique du système $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (SiC/LAS) (21). A l'heure actuelle, ces fibres constituent l'un des renforts le plus employé.

Au cours des dernières années, l'intérêt porté aux composites à matrice céramique (notés CMC, verres et vitrocéramiques inclus) pour les applications thermosturales, notamment en tant que constituants de moteurs thermiques, s'est considérablement accru. De nombreux groupes industriels et laboratoires de recherche dans le monde entier ont ainsi concentré leurs efforts sur la compréhension et l'amélioration des comportements propres à ces matériaux. Les besoins de l'industrie aéronautique et spatiale en matériaux fiables, légers et résistants en environnements sévères, expliquent l'essor rapide de ces nouveaux matériaux. Grâce à leurs propriétés mécaniques spécifiques élevées, **la substitution des CMC aux matériaux traditionnels** résulte en un gain de poids important, donc de rendement (économie d'énergie) pour les systèmes propulsés. De plus, la variété des combinaisons fibre/matrice possibles permet de mieux satisfaire les exigences des applications thermosturales.

Cependant, **l'amélioration de la durée de vie à température élevée et sous atmosphère oxydante** demeure encore aujourd'hui l'un des problèmes cruciaux à résoudre.

2 - D'UN COMPORTEMENT FRAGILE A UN COMPORTEMENT ENDOMMAGEABLE.

2. 1 - Motivation du développement des CMC: Comportement à la rupture des céramiques monolithiques.

L'emploi des céramiques en tant que matériaux structuraux a commencé à être envisagé à partir des années 60. De nombreux programmes de recherche ont eu, en effet, pour but d'augmenter l'efficacité des moteurs thermiques (turbines à gaz, moteurs à

combustion interne) en remplaçant les métaux par des céramiques à hautes performances thermomécaniques (SiC , Al_2O_3 , Si_3N_4 , ZrO_2), pouvant en outre être opérationnelles dans des environnements sévères (22). Néanmoins, cet investissement dans les **céramiques** n'a été couronné que d'un succès limité en raison d'un sérieux **handicap: leur fragilité et donc leur manque de fiabilité.**

Contrairement aux métaux et alliages métalliques, les céramiques iono-covalentes ne comportent que très peu de systèmes de glissement indépendants et le phénomène de plasticité ne se manifeste donc pas, à température ambiante.. Elles présentent un comportement élastique - linéaire en traction ($\sigma = E\varepsilon$) avec de très faibles déformations à la rupture (typiquement de l'ordre de 0,1%); leur rupture catastrophique marque la fin de ce domaine élastique. En l'absence de plasticité, elles se montrent **très sensibles aux défauts préexistants** (résultats de leur synthèse) **et aux effets d'entaille** : leur comportement mécanique est régi par la nature (morphologie, taille, inclusion ou porosité), le nombre et la répartition de ces défauts. Dès qu'une fissure est amorcée, sa propagation brutale conduit inévitablement à la rupture catastrophique (23). Cette fragilité est illustrée par de très faibles valeurs de ténacité K_{IC} (aptitude à supporter la propagation d'une fissure) de l'ordre de 0,7 à 10 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$, à comparer aux valeurs couramment supérieures à 40 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ caractéristiques des métaux usuels (24). Les défauts étant difficilement maîtrisables, les valeurs de résistance à la rupture sont généralement fortement dispersées, en liaison avec l'étendue de la population de défauts préexistants. Les faibles valeurs des modules de Weibull (de $1 < m < 10$, contre $m \geq 100$ pour les métaux) reflètent l'amplitude de cette dispersion.

L'amélioration des caractéristiques mécaniques des céramiques est donc un challenge considérable pour la science des matériaux.

- Une première approche naturelle consiste à diminuer la taille et le nombre des défauts (i) en maîtrisant au mieux les procédés d'élaboration et /ou (ii) en fabriquant des

éléments de très petits volumes dans lesquels la probabilité de rencontrer un défaut critique(*) est beaucoup plus faible que celle associée à un bloc massif de taille importante. Ainsi, des contraintes à rupture de 3000 MPa et des allongements de l'ordre de 1 % sont couramment atteints avec des fibres de quelques μm de diamètre et quelques cm de longueur (25). Ces **fibres** constituent de toute évidence des **candidats de choix comme matériaux de renfort**.

- *La seconde approche consiste à promouvoir au sein de la céramique des mécanismes de renforcement destinés à freiner la progression des fissures, c'est-à-dire à reproduire un phénomène similaire d'un point de vue formel à la déformation plastique des métaux. Il s'agit donc d'élaborer des matériaux dans lesquels certains **micromécanismes de rupture améliorant la ténacité** sont délibérément favorisés.*

2. 2 - Les mécanismes de renforcement.

Divers mécanismes utilisés dans le renforcement des céramiques sont schématiquement représentés à la Figure 1.

2.2.1 - Renforcement par microfissuration et/ou par transformation de phase.

L'effet de courbe R dans les céramiques traduit l'augmentation de la résistance à la rupture au cours de la propagation de la fissure (croissance stable des fissures). Les **déviations de fissures** par les joints de grains et surtout **les phénomènes consommateurs d'énergie, de microfissuration et de branchement en front de fissure** (Fig.1a et 1b) constituent certains des mécanismes microstructuraux à l'origine de ce comportement. Une fissure progressant dans une telle zone dite active (ou "process zone") est "émoussée" par les microfissures et fusionne avec elles. Les contraintes sont ainsi localement relâchées et la fissure est, de ce fait, ralentie (22, 26-27).

(*) dont la taille permet la propagation catastrophique d'une fissure.

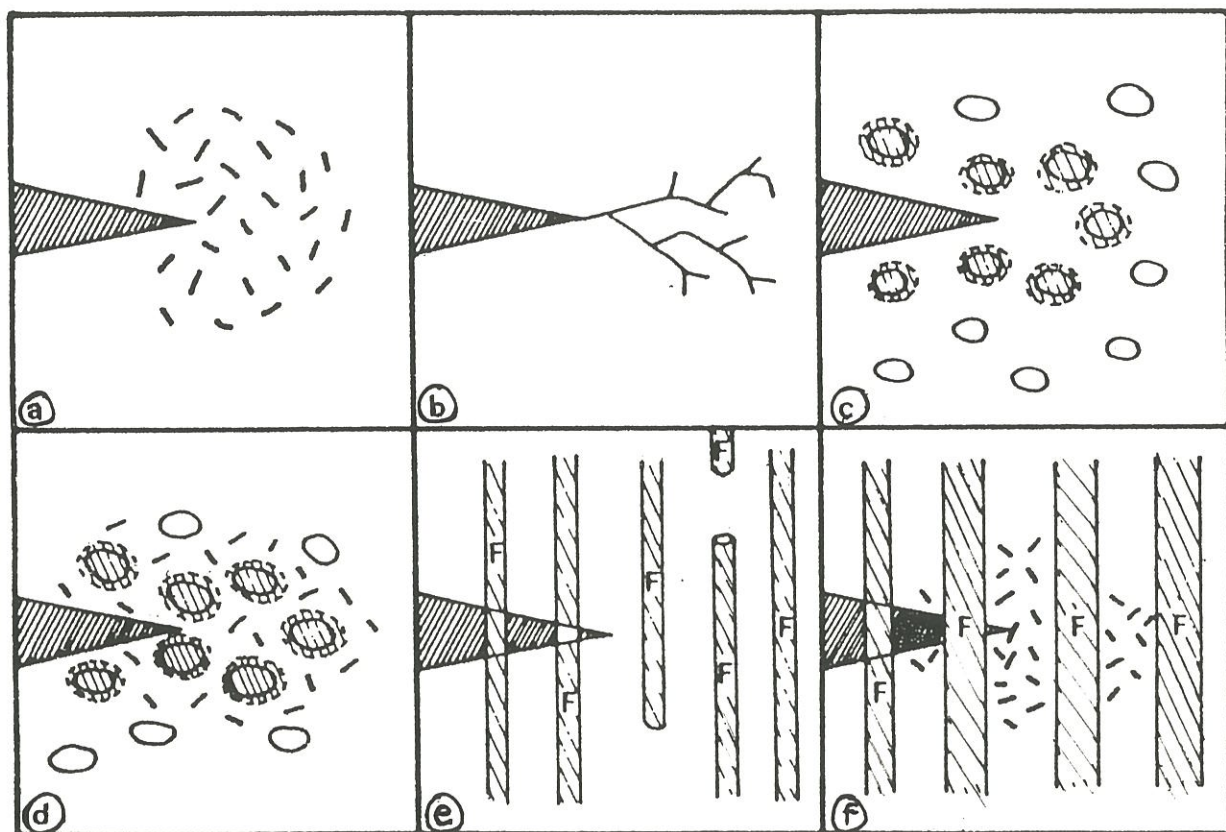


Figure 1 - Différents types de mécanismes conduisant au renforcement des céramiques.

(a) microfissuration, (b) branchement, (c) transformation de particules, (d) a +c,

(e) fibres et (f) e+a. (22)

Ces mécanismes ont tout d'abord été clairement établis dans le cas des composites à dispersoïdes et notamment pour l'alumine renforcée par des particules de zircon, abondamment étudiée par Claussen (28). L'intérêt des particules de zircon en tant que matériau de renforcement réside dans l'existence de trois variétés allotropiques: monoclinique de la température ambiante à 1170°C, quadratique jusqu'à 2350°C et cubique au-delà. Au cours du refroidissement, la transformation de la variété quadratique en variété monoclinique s'accompagne d'un gonflement de la maille d'environ 3 à 5%. En dispersant des particules métastables de ZrO_2 quadratique dans une matrice céramique (zircon stabilisée en phase cubique, Al_2O_3 , SiC,...), ce phénomène peut être mis à profit pour limiter l'avancement d'une fissure. **Les particules proches du front de fissure subissent la transformation allotropique** en puisant, dans la propagation de la fissure, l'énergie nécessaire à cette transformation. L'accroissement de volume des grains de zircon induit des contraintes de compression supplémentaires dans la matrice autour du fond de fissure, provoquant ainsi un resserrement des lèvres de la fissure (Fig.1c). De plus, la dilatation liée à la transformation allotropique crée, autour de la particule, des microfissures permettant de dévier la fissure principale (Fig.1d).

2.2.2 - Renforcement par des fibres. Comportement mécanique des CMC.

L'introduction de fibres à hauts modules d'élasticité ou à résistances mécaniques élevées au sein d'une matrice céramique favorise de manière plus étendue les mécanismes dissipateurs d'énergie déjà évoqués. En outre s'ajoutent à ces mécanismes, ceux associés à l'existence du renfort: la rupture des fibres, la décohésion des interfaces fibre/matrice et leur extraction de la matrice (Fig.1e et 1f). Dans les CMC, **le rôle essentiel du renfort est donc moins d'augmenter la résistance à rupture** (comme dans les composites à matrice ductile) **que d'améliorer la ténacité d'une matrice fragile.**

Si les propriétés mécaniques des CMC sont influencées par les propriétés intrinsèques des fibres et de la matrice, elles sont en fait largement gouvernées par les

propriétés de l'interface fibre/matrice (notée F/M). Cette interface constitue **la clé du comportement global** puisqu'elle contrôle l'endommagement du matériau, mais aussi sa durée de vie dans des environnements agressifs.

L' "effet composite" ne peut se manifester que si des **mécanismes consommateurs d'énergie, associés à l'existence du renfort et de son interface avec la matrice, retardent la progression de la fissure initiale, émoussent les effets d'entaille au voisinage des fibres et évitent ainsi leur rupture prématurée** (fonction de "*fusible mécanique*" jouée par l'interface). Ces mécanismes illustrés schématiquement à la Figure 2 sont principalement : la **décohésion** à l'interface F/M qui correspond à la déviation en mode II d'une fissure arrivant (en mode I) au voisinage d'une fibre, la **fissuration multiple de la matrice**, le **pontage des fissures** par les fibres, le **glissement avec frottement** de la fibre déliée dans sa gaine de matrice et le **déchaussement** des fibres rompues ("pull-out") (29-35). Ces considérations soulignent le rôle primordial joué par la zone interfaciale F/M. La réalisation d'une liaison fibre/matrice suffisamment faible permet l'établissement de ces mécanismes.

Le comportement mécanique.

De ces mécanismes résulte **un comportement mécanique non-linéaire**, "pseudo-plastique", qui contraste avec le comportement fragile propre aux composants céramiques du composite. Le matériau est alors dit "endommageable" et son comportement en traction, lorsque les efforts sont appliqués dans la direction des fibres, est illustré *schématiquement* à la Figure 3. La courbe contrainte-déformation se décompose principalement en trois phases.

La première phase linéaire est due à la déformation élastique du système F/M en parallèle ($\epsilon_m = \epsilon_f$) et s'achève lorsque la matrice commence à se fissurer. La matrice étant le constituant le plus fragile (en terme de déformation à rupture : $\epsilon_m^R < \epsilon_f^R$), elle se fissure la première sous l'effet d'une sollicitation mécanique suffisante.

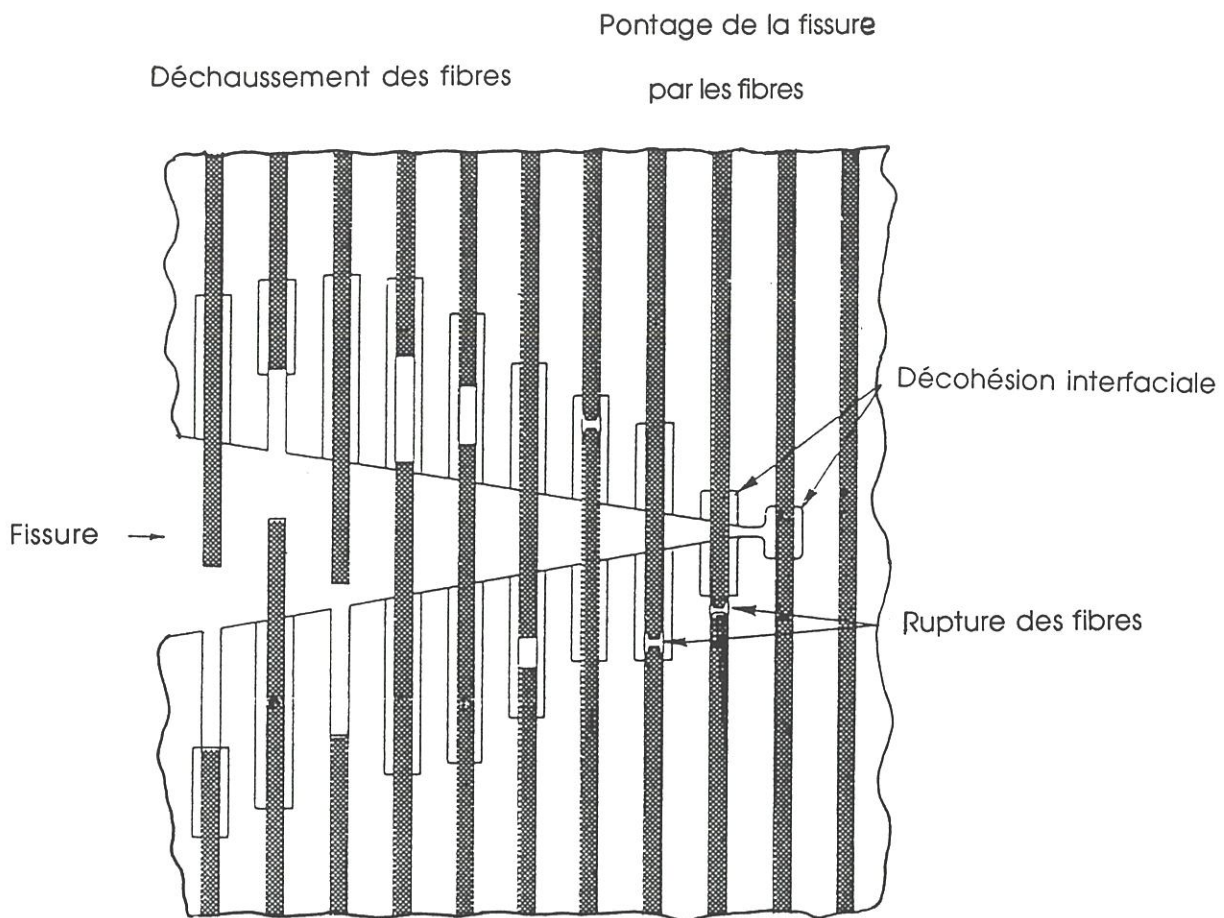


Figure 2 - Mécanismes consommateurs d'énergie au cours de la propagation d'une fissure dans un composite fibreux à matrice céramique. (La rupture des fibres n'a pas lieu au droit de la fissure.) (36)

Si cette première fissure ne conduit pas à une rupture catastrophique du composite (cas où l'intensité de la liaison F/M serait trop forte ou cas où V_f serait trop faible), la matrice est le siège d'une *fissuration multiple* (palier dans la courbe σ - ϵ à la Figure 3), c'est-à-dire d'un endommagement dont l'étendue sera, entre autres, fonction des rigidités relatives E_f/E_m et des taux volumiques des différents constituants. Au travers de cet endommagement, la rigidité équivalente du composite ($E_c = \frac{\sigma_c}{\epsilon_c}$) diminue.

Cette multifissuration permet de relaxer localement les contraintes dans la matrice. Par contre, les fibres restant intactes au droit des fissures doivent supporter la charge additionnelle transférée par la matrice fissurée, ce qui suppose que V_f et σ_f^R soient suffisamment élevés. Cette étape de multifissuration nécessite une liaison F/M suffisamment faible pour permettre les phénomènes de décohésion interfaciale. Chaque incrément de charge a pour effet d'augmenter la déformation du matériau par ouverture des fissures déjà existantes et allongement des fibres, et d'accroître la fissuration en dehors de la portion déliée jusqu'à un niveau de saturation qui dépend de l'intensité du couplage F/M. La Figure 4 résume le principe de la multifissuration matricielle. La distance interfissure d ou pas de fissuration est liée à la longueur de décohésion et donc à l'intensité de la liaison interfaciale.

Ce palier se prolonge jusqu'à ce que la rigidité du composite E_c soit égale à celle des fibres, pondérée par leur taux volumique ($E_f V_f$). Le système étant entièrement endommagé, *les efforts sont supportés par les fibres seules* jusqu'à leur rupture.

Toutefois, les **comportements réels** montrent que la multifissuration matricielle: (i) peut commencer à un niveau de déformation supérieur à la déformation à rupture de la matrice monolithique et (ii) ne se produit pas à niveau de contrainte constant mais pour une plage de contraintes plus ou moins étendue, la création de nouvelles fissures n'étant possible que pour des contraintes plus élevées. Selon la qualité du transfert de charge à l'interface F/M, l'allure de la courbe contrainte-déformation varie entre les deux situations

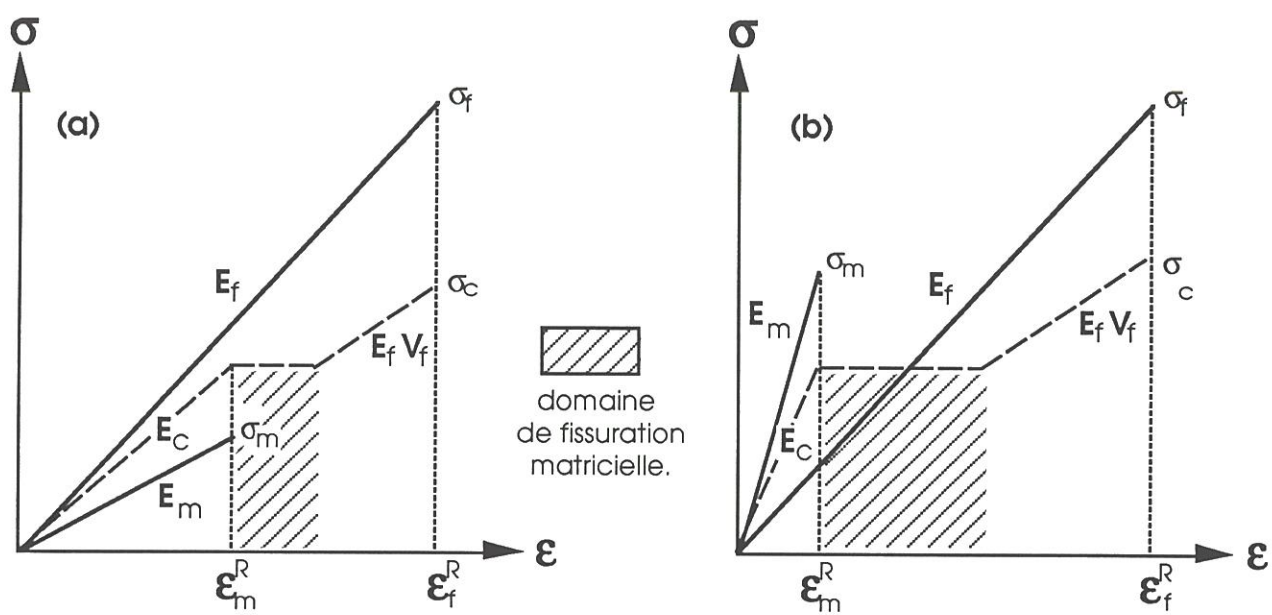


Figure 3 - Représentation schématique des courbes contrainte-déformation en traction, de matériaux composites unidirectionnels à **matrice fragile** ($\epsilon_m^R < \epsilon_f^R$), selon que: **(a)** $E_f > E_m$ (exemple: SiC ex-polycarbosilane / SiC-CVI) ou **(b)** $E_f < E_m$ (exemple: SiC ex-polycarbosilane / verre ou vitrocéramique).

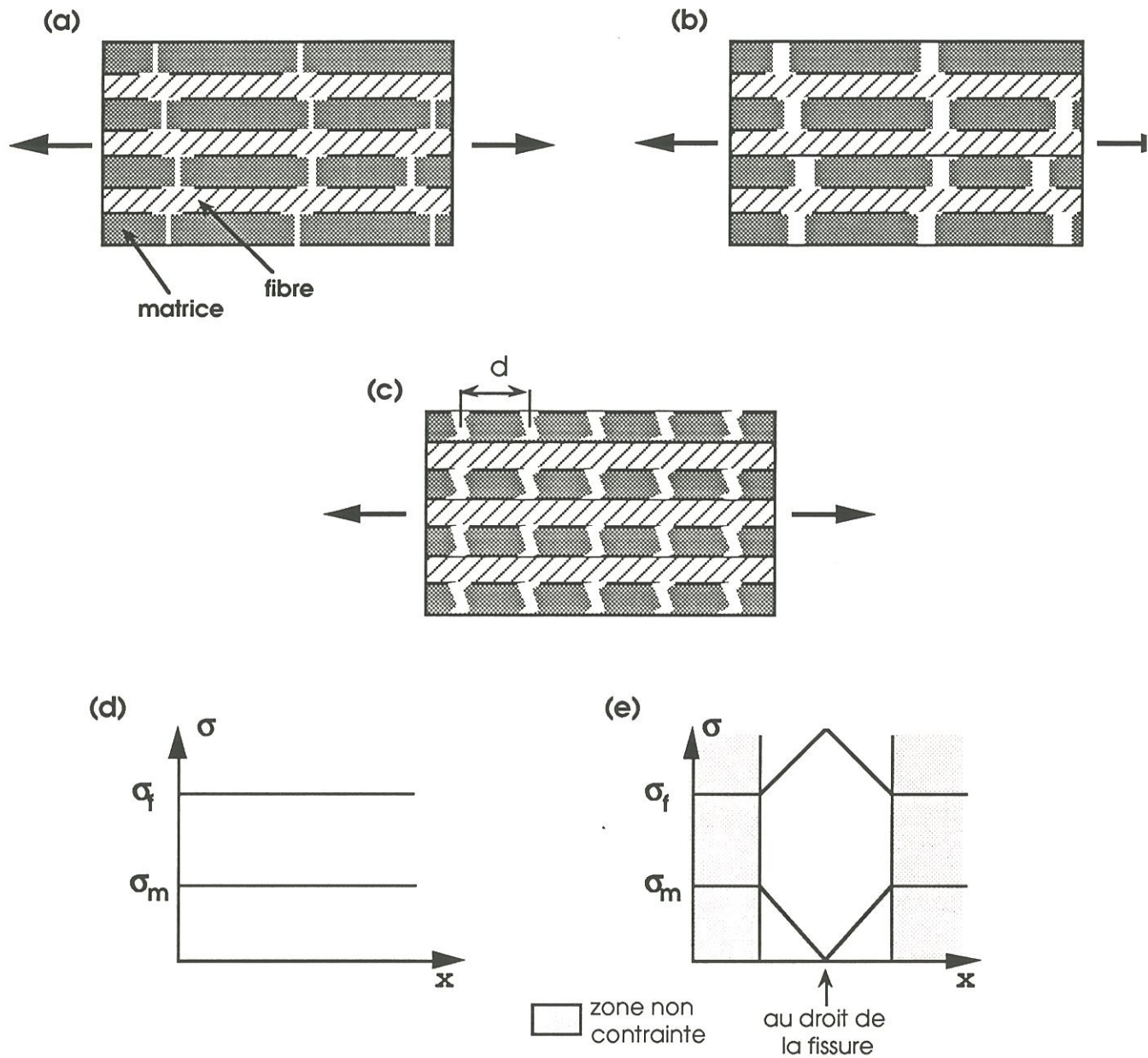


Figure 4 - Principe de fissuration de la matrice (a, b et c) et profil des contraintes dans la matrice et dans la fibre (d et e). **(a)** multifissuration de la matrice et décohésion aux interfaces, **(b)** ouverture des fissures et glissement des fibres, avec possibilités d'accroître la décohésion, **(c)** à saturation, la matrice est fissurée en une série de blocs parallèles perpendiculairement à l'axe de sollicitation, (d: pas de fissuration. **(d)** profil des contraintes avant la fissuration matricielle, **(e)** profil des contraintes dans la fibre et la matrice au voisinage d'une fissure matricielle.

de la Figure 5. Une liaison fibre-matrice relativement forte améliore le transfert de charge et retarde le début de fissuration matricielle, ce qui prolonge le domaine linéaire. De plus, le système s'endommage davantage et plus lentement. Mais les surcharges locales au niveau des fibres peuvent être aussi plus importantes, d'où une rupture prématurée du renfort. La rupture du composite intervient certes à un niveau de charge élevé, mais à une déformation moindre.

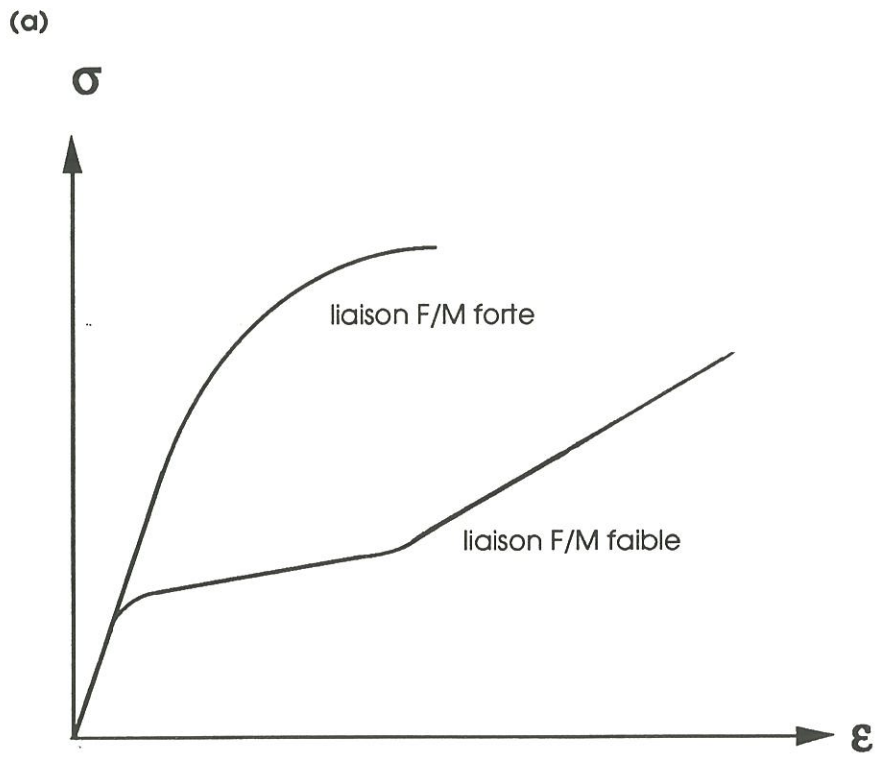
Il faut noter que la rupture fragile due à la propagation rapide d'une seule fissure à partir d'un défaut critique étant évitée dans un composite, le terme de ténacité n'a pas de signification rigoureuse. Les paramètres qui caractérisent le comportement mécanique d'un CMC sont la contrainte de début de fissuration matricielle, la contrainte à rupture et le travail de rupture, dans des conditions de chargement spécifiées.

Le couplage fibre/matrice

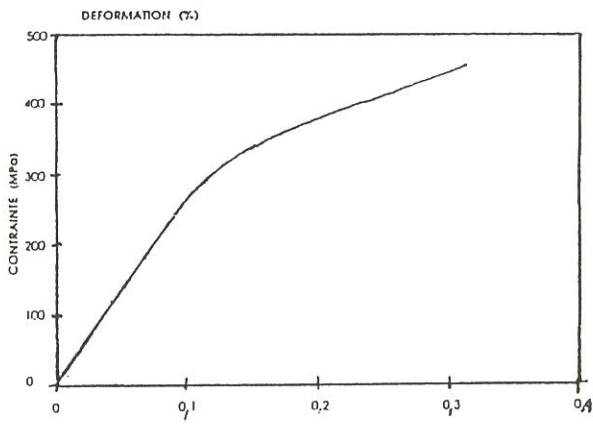
L'intensité du couplage F/M à l'interface apparaît donc comme un paramètre critique pour le **contrôle de l'endommagement et de la rupture du composite**. Il faut éviter des liaisons F/M trop fortes conduisant à une rupture de type fragile analogue à celle d'une céramique monolithique, ou inversement trop faibles n'assurant plus le transfert des efforts entre la matrice et les fibres. Le couplage F/M étant défini par le niveau des contraintes de cisaillement à l'interface (τ_i), il s'agit d'**optimiser la résistance au cisaillement de l'interface**.

Diverses études ont été consacrées à l'amélioration des connaissances relatives au rôle mécanique de cette région interfaciale. Elles ont abouti à l'identification de conditions thermomécaniques nécessaires pour promouvoir les mécanismes précédemment décrits (33, 39-40).

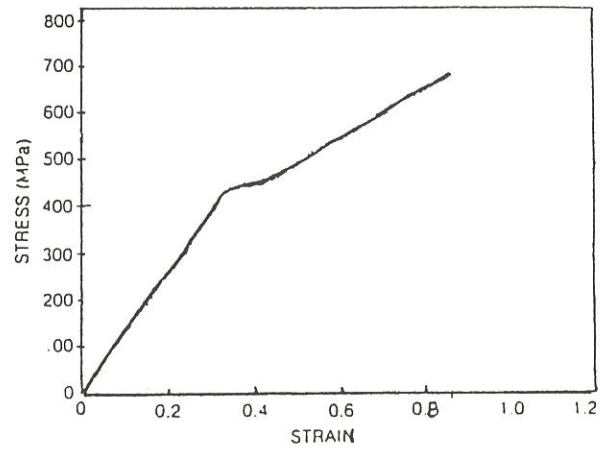
Il a été établi que le choix du couple fibre/matrice, d'une part, et des conditions d'élaboration (i.e. température et durée), d'autre part, jouaient un rôle déterminant sur les



(b)



SiC/SiC unidirectionnel (37)



SiC/LAS unidirectionnel (38)

Figure 5 - Influence de l'intensité de la liaison F/M sur le comportement en traction et sur le transfert de charges interfacial.

propriétés mécaniques de l'interface F/M (sur τ_i en particulier) en raison des **interactions physiques et/ou chimiques** entre les constituants (41-43).

Ainsi, lors du refroidissement du matériau, la différence de dilatation thermique entre les fibres et la matrice génère, à l'interface, des contraintes résiduelles parfois élevées qui vont modifier le couplage F/M (41). Dans un cas extrême, elles peuvent conduire à la fissuration de la matrice (44-45). Plus généralement, leur influence est considérable sur la limite du début d'endommagement (e.g. des contraintes de compression dans la matrice allongent le domaine élastique linéaire) et l'étendue du domaine endommageable.

La zone interfaciale est en outre le siège de réactions chimiques qui ont pour conséquence une dégradation de la fibre et une modification de la nature chimique de l'interface, donc de l'état de la liaison F/M. Les nombreuses études réalisées sur les composites à matrice silicatée et à fibres Si-C-O (ex-PCS) ont permis d'associer le comportement non fragile de ces matériaux à la présence en surface de fibre d'une couche riche en carbone, créée in-situ au cours de l'élaboration. Au contraire, avec des fibres Si-C-N-O, il se forme un oxynitride de silicium très fortement lié à la matrice et à la fibre qui empêche les mécanismes dissipateurs d'énergie de s'établir (46).

Cette phase qui se forme à l'interface F/M est responsable du comportement, fragile ou non, du matériau. Elle est considérée, à juste titre, comme le troisième constituant du composite et a été nommée par la suite **interphase**. Son rôle est également déterminant dans la résistance à l'oxydation du matériau.

Le dépôt de l'interphase sur les fibres, avant leur enrobage dans la matrice, a donc été préconisé **pour contrôler les interactions F/M** en empêchant les réactions chimiques à l'interface et en accommodant les contraintes résiduelles d'origine thermique.

Cet aspect sera plus spécifiquement développé au paragraphe 4 consacré à la région interfaciale et à l'interphase, compte tenu du rôle majeur de ce constituant.

3 - LES COMPOSITES A MATRICE VERRE OU VITROCERAMIQUE.

3. 1 - Introduction.

Depuis une trentaine d'années, des recherches importantes sur les composites à matrice vitreuse ou vitrocéramique sont conduites en Europe et aux Etats-Unis. Les travaux du Laboratoire AERE de Harwell (PHILIPPS *et al.*) en Grande-Bretagne (5-8, 12) et de l'UTRC (PREWO *et al.*) aux Etats-Unis (9-11, 38, 47-49) font notamment référence dans ce domaine.

En introduisant des fibres de carbone (mèches multifilamentaires de graphite) dans une matrice vitreuse, les chercheurs de Harwell montraient, qu'à l'instar des matrices ductiles, des matrices peu rigides (e.g. $E = 60$ à 100 GPa) mais fragiles pouvaient être renforcées notablement par des fibres à haute résistance et/ou haut module. Des valeurs exceptionnellement élevées de contrainte à rupture, de ténacité et de résistance à la fatigue furent ainsi obtenues. Ces recherches ont été ensuite étendues aux matrices vitrocéramiques, plus réfractaires.

La principale faiblesse de ces matériaux était liée à la sensibilité des fibres de carbone à l'oxydation, à des températures aussi basses que 450°C (50). Des fibres plus résistantes à l'oxydation ont donc été utilisées, et en particulier les fibres à base d'alumine (51) ou de carbure de silicium (48), en privilégiant celles disponibles sous forme de torons multifilamentaires.

L'intérêt suscité par **les composites à matrice verre ou vitrocéramique** (notés CMV dans la suite du chapitre) apparaît de manière évidente quand sont considérés les nombreux programmes de recherche actuellement en cours dans le monde. Cet intérêt est justifié par les **nombreux avantages** que procurent ces matériaux par rapport aux matrices céramiques cristallines. Leur relative **simplicité de mise en oeuvre** (selon des méthodes dérivant de la plasturgie et de l'industrie verrière) et les courtes durées des cycles de densification sont des atouts qui sont clairement identifiés, en comparant les

voies d'élaboration propres à ces matrices avec celles spécifiques à d'autres matrices céramiques. S'ajoute à cet avantage, la possibilité de moduler la composition chimique des verres et d'ajuster leurs propriétés physiques (eg. leurs coefficients de dilatation thermiques) ou chimiques. Enfin, certaines compositions peuvent être mises en oeuvre à l'état surfondu puis "céramisées" par traitement thermique.

Leur intérêt en tant que **matériaux d'étude** explique l'abondante bibliographie qui leur est consacrée. Ils ont servi en effet de **support expérimental** aux découvertes récentes portant sur le **rôle primordial joué par les interfaces et/ou interphases** dans le comportement mécanique des CMC. Ils constituent donc d'excellents **matériaux modèles pour les études concernant les interactions et le couplage fibre/matrice** (cf § 4).

3. 2 - Les constituants : matrices et fibres .

3.2.1 - Les matrices.

Outre les verres borosilicatés (*), les matrices couramment utilisées sont des compositions définies dans les systèmes ternaires ou quaternaires base silice. La matrice vitrocéramique la plus classique est basée sur le ternaire $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS), la spodumène β étant la phase cristalline majoritaire. Des matrices plus réfractaires, basées sur les systèmes $\text{MgO}-\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (MLAS), $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (MAS), $\text{BaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (BMAS), $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (BAS), $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (CAS) sont également utilisées. Les phases cristallines qui se développent dans ces systèmes sont la cordiérite ($5\text{SiO}_2, 2\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{MgO}$), l'osumilite ($9\text{SiO}_2, 3\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{MgO}, \text{BaO}$), la celsiane ($2\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{BaO}$) et l'anorthite ($2\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{CaO}$). La cristallisation de ces phases s'accompagne souvent de celle de la mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$).

(*) de type Pyrex

3.2.2 - Les fibres.

Le renfort le plus utilisé est à base de carbure de silicium et se présente sous forme de mèches multifilamentaires (avec un diamètre moyen de 15 μm environ pour les filaments individuels). Ces fibres sont préparées à partir de précurseurs polymériques organosiliciés filables qui, par réticulation et pyrolyse, sont convertis en céramique. Elles ont toutes comme point commun de contenir une quantité non négligeable d'oxygène dans l'état actuel de la technologie.

Les fibres Si-C-O ex-PCS (*) "ceramic grade", série "200") sont les plus courantes; ce sont celles qui ont été retenues pour la présente étude. Elles sont issues du polycarbosilane (PCS) et s'inscrivent dans le système Si-C-O (les liaisons Si-O formées lors de la réticulation par l'oxygène du PCS n'étant pas détruites au moment de la pyrolyse). Leurs caractéristiques mécaniques à température ambiante ($E \approx 200 \text{ GPa}$, $\sigma_R \approx 2300\text{-}2500 \text{ MPa}$), associées à une faible densité ($d=2,55$) et à une utilisation aisée sous forme de mèches multifilamentaires et de tissus, expliquent la place qu'elles occupent dans l'élaboration des matériaux composites à matrice céramique. Elles sont constituées de nanocristaux de SiC β (de 1,6 nm en moyenne) entourés d'une phase oxycarbure SiC_xO_y amorphe (joints-de-grains) et d'agrégats de carbone polyaromatique (52-53). Pour décrire ces fibres, un modèle structural, basé sur un continuum de tétraèdres SiC_4 et SiC_xO_y (avec $x+y=4$) et une répartition d'agrégats de carbone libre polyaromatique a été proposé par Laffon *et al.* (53) (Fig. 6). La présence de silice libre à l'intérieur des fibres est à exclure mais une très fine couche de silice est observée en surface uniquement. Le système instable thermodynamiquement que constituent ces fibres, a tendance à évoluer vers un état d'équilibre, lorsqu'il est porté au-delà de 1000°C sous atmosphère inerte ou sous vide (54-56). L'oxygène de la fibre est éliminé (décomposition de la phase oxycarbure) sous forme CO et/ou SiO, laissant une structure microporeuse. A partir de 1300 °C, cette évolution s'accompagne ensuite d'une croissance des grains de SiC β . La dégradation thermique

(*) Nicalon (ceramic grade, série 200) de Nippon Carbon Company, Japon.

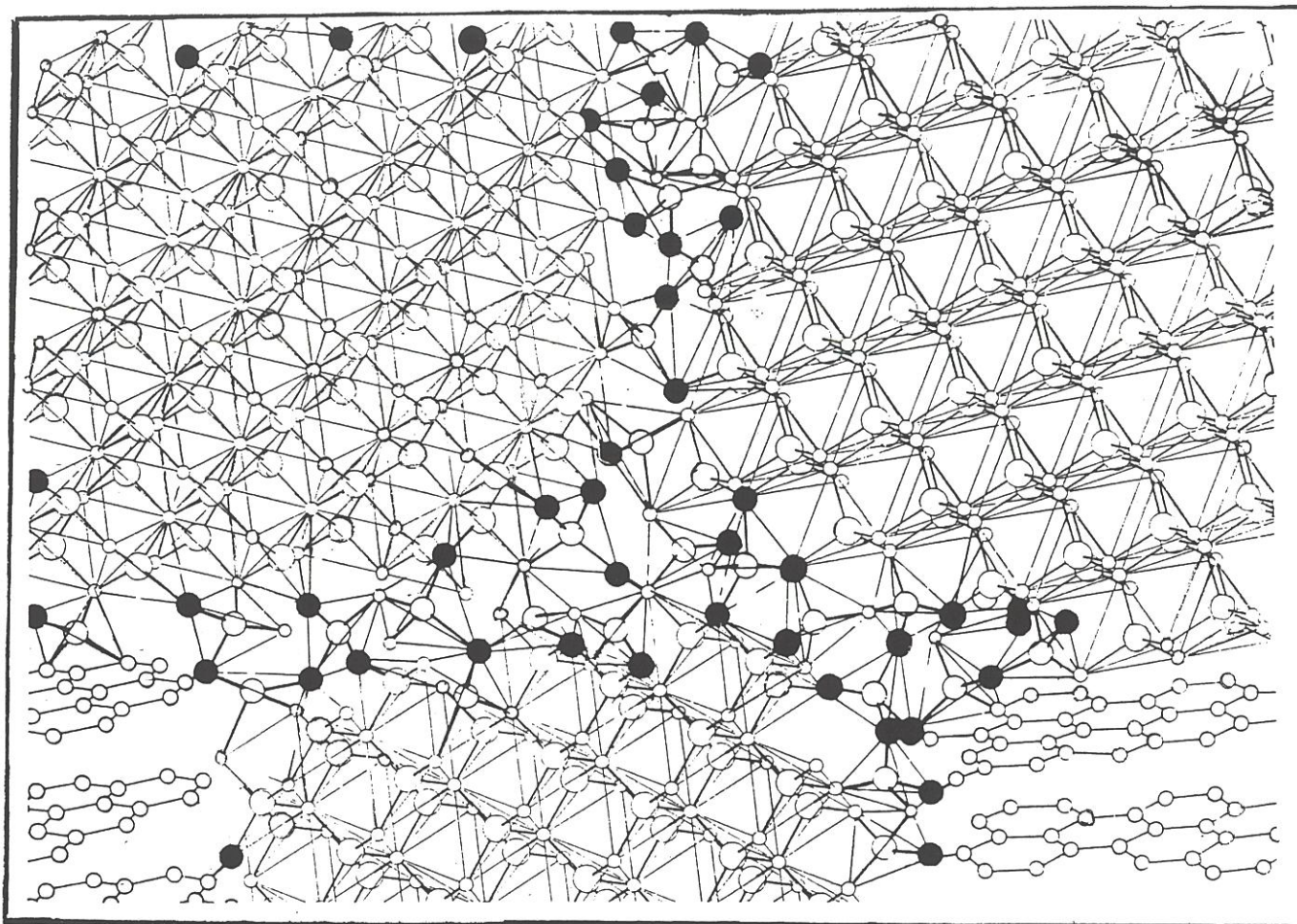


Figure 6 - Modèle structural proposé pour la fibre Si-C-O série 200 d'après (53).

Atomes de Si: ○ , atomes de carbone: ● et atomes d'oxygène: ●.

des fibres Si-C-O ex-PCS est responsable de l'affaiblissement de leurs propriétés mécaniques. Cette évolution thermochimique de la fibre Si-C-O a été mise en cause également dans la formation in-situ de l'interphase de carbone dans les CMV.

3. 3 - Les techniques d'élaboration des CMV. Comparaison avec les autres procédés d'élaboration des CMC.

3.3.1 - Elaboration des CMC.

Pour apprécier les avantages des procédés de fabrication des composites à matrice verre, il convient tout d'abord de présenter brièvement **les principales méthodes utilisées pour élaborer les composites à matrice céramique.**

Les technologies d'élaboration des CMC dérivent en partie de celles utilisées pour la mise en forme des polymères et des métaux, auxquelles s'ajoutent celles spécifiques aux céramiques. De nombreux procédés sont donc disponibles, mais chacun d'eux est généralement adapté à une famille bien précise de céramiques. On les distingue **selon l'état physique du précurseur : solide, liquide ou gazeux.**

Les **voies gazeuse et liquide** sont les plus utilisées dans la mise en oeuvre des CMC.

- La voie solide.

Elle dérive de la métallurgie des poudres et implique une densification par pressage à chaud. En l'absence de plasticité de la matrice, un renfort rigide et continu est fortement endommagé par un tel traitement. Elle n'est donc applicable qu'aux fibres courtes (ex : whiskers SiC/matrice Si₃N₄ ou Al₂O₃).

- La voie gazeuse.

Par réaction chimique hétérogène à **partir d'espèces gazeuses**, une céramique solide se forme au contact d'un substrat porté en température. Cette technique de dépôt chimique à partir d'une phase vapeur (CVD) a été adaptée à la densification de préformes

fibres multidirectionnelles. La technique dérivée, dite "infiltration chimique en phase vapeur" (CVI), consiste à remplir de manière aussi complète que possible le réseau de pores ouverts de la préforme fibreuse qui préfigure la pièce. La CVI est un moyen de déposer une grande variété de céramiques ionocovalentes (SiC , Al_2O_3 , ZrO_2 , BN , TiC ...) à une température modérée ($\approx 1000^\circ\text{C}$), ce qui limite la dégradation thermique des fibres ou les réactions chimiques F/M. Des pièces de grande taille ou de formes complexes peuvent être réalisées. En revanche, les cycles de densification sont très longs car les vitesses des réactions doivent être lentes afin de déposer la céramique au cœur de la préforme, en évitant de boucher prématurément l'entrée des pores.

- La voie liquide.

La matrice peut être amenée par **imprégnation du renfort dans un précurseur liquide**, converti ensuite en céramique par un traitement thermique de calcination / pyrolyse qui permet en outre d'éliminer les liants organiques éventuels. Dans la plupart des cas, la densification est achevée à plus haute température. Le rendement d'un cycle imprégnation / séchage / pyrolyse est parfois faible (selon la nature du précurseur); il est alors nécessaire de répéter cette opération ou/et de charger le précurseur avec de la matrice en poudre pour obtenir le taux de fibres souhaité.

• Des matrices céramiques de natures chimiques diverses sont ainsi synthétisées par voie liquide à partir de précurseurs organiques :

- matrices non-oxydes (e.g. Si_3N_4 , SiC , oxycarbures) à partir de précurseurs polymériques organosiliciés (polysilazane, polycarbosilane ou méthylvinylsilane) tels que ceux développés pour les fibres SiC .

- matrices oxydes à partir de précurseurs organométalliques (voie sol-gel). La technique sol-gel permet d'infiltrer des préformes complexes par imprégnation sous vide (Fig.7). Le gel est ensuite converti en céramique par chauffage à des températures supérieures à 600°C (57-59). Le plus souvent, à la technique sol-gel est associée une étape

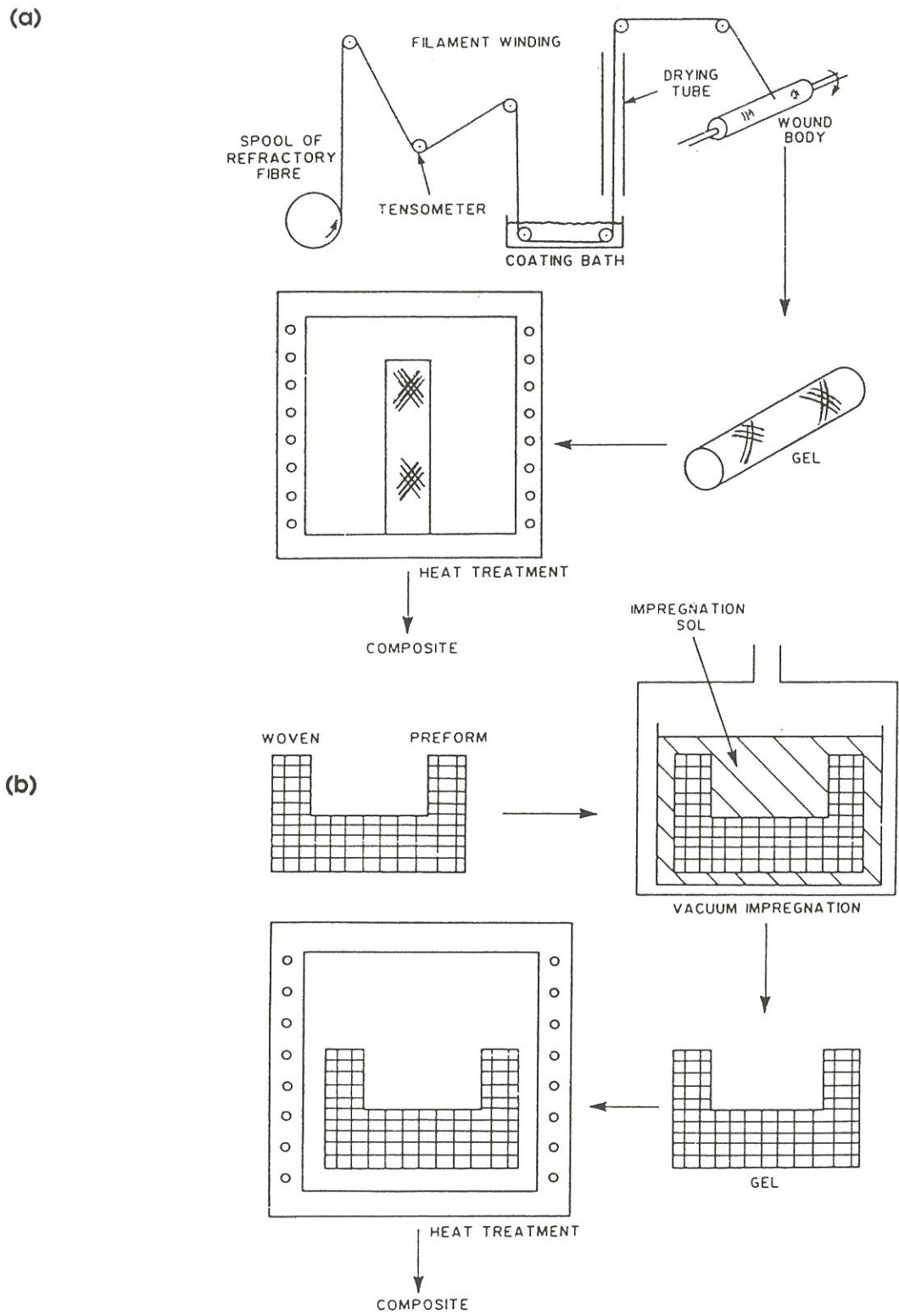


Figure 7 - Fabrication par imprégnation de préformes dans un sol (voie sol-gel) d'après (58).

(a) Réalisation de tubes par enroulement de filaments et (b) imprégnation sous vide d'une préforme tissée.

finale de compression à chaud qui apparaît nécessaire pour densifier complètement les matériaux (60-63).

- Les matrices verres et vitrocéramiques sont mises en oeuvre exclusivement par voie liquide, selon une procédure décrite ci-après.

3.3.2 - Techniques de fabrication propres aux CMV.

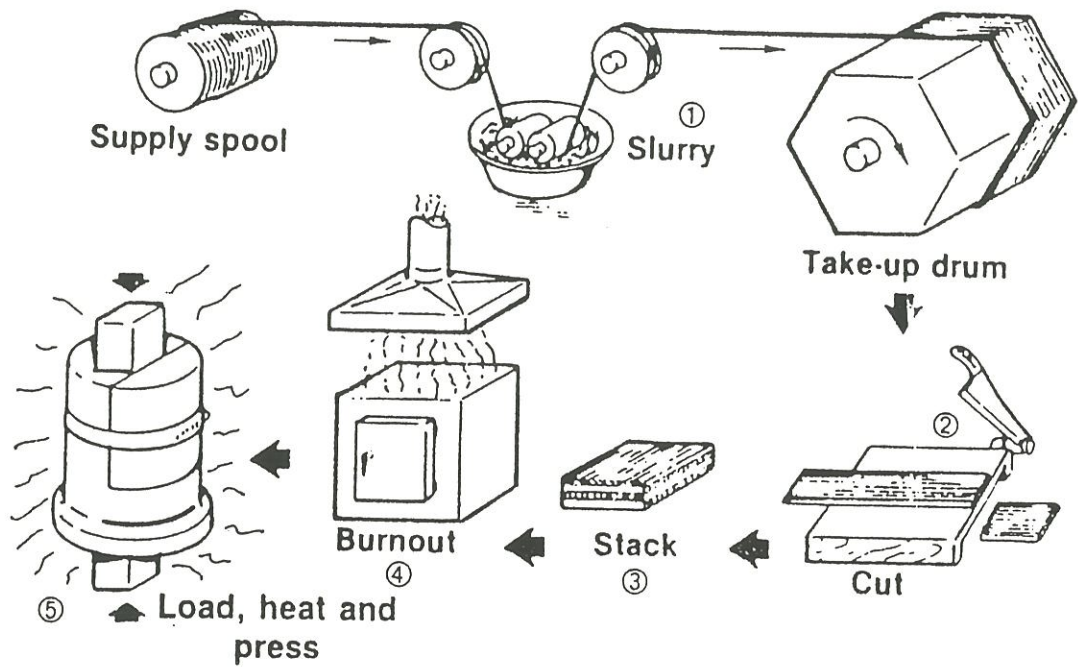
L'une des caractéristiques les plus significatives des **CMV** est leur **facilité de mise en oeuvre**. Grâce aux propriétés de **fluage des verres** au-dessus du point de transition vitreuse (T_g), de nombreuses méthodes bien maîtrisées, dérivant de la plasturgie sont adaptables aux matériaux vitreux.

Les procédés couramment employés pour la mise en forme des matériaux sont : (i) le pressage à chaud d'empilements de tissus ou de nappes unidirectionnelles préimprégnés, (ii) le transfert de matrice à chaud dans des préformes tissées, et (iii) le façonnage à chaud par injection dans un moule.

*** Le pressage uniaxial à chaud (HP)**

Le précurseur le plus classique est une barbotine. Le verre choisi comme matrice est réduit en poudre, puis mis en suspension dans un solvant aqueux ou organique. Un liant organique est ajouté au milieu pour conserver l'intégrité du dépôt pendant les opérations de manipulation du pré-imprégné. Après immersion dans cette barbotine, les fibres sous forme de torons multifilamentaires sont enroulées autour d'un mandrin pour former des nappes unidirectionnelles. Après séchage, les liants organiques sont éliminés puis des bandes sont découpées et empilées (en conservant l'alignement des fibres ou en croisant les directions selon des séquences périodiques) dans le moule en graphite d'un appareillage de compression à chaud (Fig. 8a). Des renforts tissés peuvent également être directement utilisés. Le précurseur de la matrice peut être aussi préparé par voie sol-gel. L'imprégnation est alors effectuée soit directement dans le sol, soit dans une barbotine réalisée avec des poudres fines issues du gel sec.

(a)



(b)

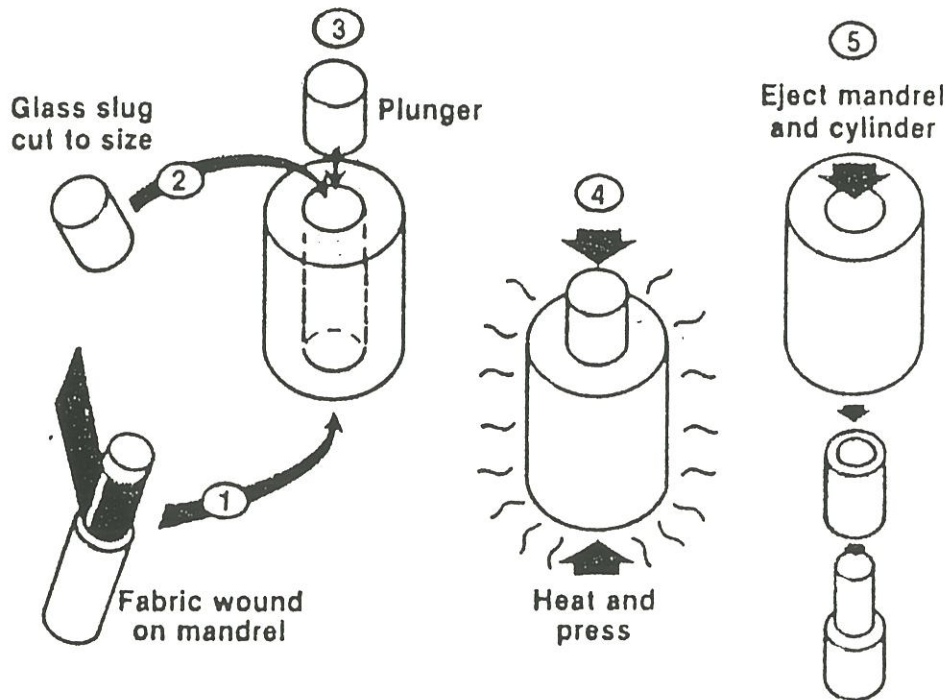


Figure 8 - Deux méthodes d'élaboration de CMV. (a) Les étapes précédant la compression à chaud dans un processus classique à partir d'une barbotine et (b) mise en forme par transfert à chaud: réalisation d'un cylindre à parois minces. (d'après (64))

La densification est conduite au-dessus de T_g ; la pression n'est appliquée qu'au point de ramollissement, lorsque la viscosité du verre est suffisamment faible pour permettre la **densification par écoulement visqueux** et favoriser la pénétration du verre à l'intérieur de la mèche pour enrober parfaitement les fibres individuelles. **On exploite donc la plasticité du verre à l'état surfondu pour mettre en forme aisément le composite sans endommager les fibres.** Les composites conservent une **porosité résiduelle très faible**, souvent inférieure à 5%.

Afin d'augmenter les propriétés du verre de base et notamment sa réfractairité, celui-ci est **converti en vitrocéramique** (si la composition est adéquate) par un traitement thermique ultérieur de cristallisation contrôlée.

Les vitrocéramiques sont les seules matrices qui offrent le double avantage suivant :

- (i) être **densifiées sous forme vitreuse** par écoulement visqueux au-dessus de T_g ,
- (ii) être **céramisées** ultérieurement pour l'utilisation: elles offrent une réfractairité bien supérieure aux verres et une meilleure stabilité thermique, physique et chimique.

Les températures mises en oeuvre lors de la compression à chaud, bien qu'inférieures à la température du liquidus, n'en demeurent pas moins élevées ; elles peuvent atteindre 1300-1400°C pour certaines compositions réfractaires à haute teneur en silice ou pour les compositions céramisables (au minimum 1000°C pour les verres borosilicatés^(*)).

*** Les autres procédés**

Si le pressage à chaud est préféré pour de nombreuses applications, il est difficilement applicable à des structures géométriques de formes complexes.

Le schéma de la Figure 8b illustre le *procédé de transfert à chaud* de matrice ; la matrice vitreuse à l'état fluide est forcée dans les espaces vides d'une préforme tissée de

^(*) type 7740 de Corning

forme complexe figurant la forme définitive. En revanche, les températures mises en jeu sont supérieures à celles nécessaires pour la compression à chaud (la viscosité de la matrice doit être plus faible) et un certain nombre de combinaisons F/M, courantes en HP, sont ici exclues.

Le façonnage par injection dans un moule offre le même intérêt pour la fabrication de formes complexes et se déroule à plus faible température, mais il est réservé à des fibres courtes dont l'orientation est difficilement contrôlable. Les caractéristiques mécaniques résultantes sont donc bien moins attrayantes.

4 - LE MATERIAU D'INTERPHASE.

Dans l'état actuel des connaissances, il semble que le matériau d'interphase soit caractérisé par (i) une **anisotropie** marquée de ses propriétés physiques (mécaniques et thermiques) et (ii) une **structure cristalline lamellaire** avec des liaisons faibles entre les feuillets et fortes dans les feuillets. **Le carbone est le matériau d'interphase type.**

Dans un premier temps, la présence bénéfique d'une couche de carbone à l'interface F/M a été identifiée dans les CMV (65). Si elle ne se forme pas au cours de l'élaboration, l'interphase de carbone peut être déposée par CVD sur les fibres avant enrobage par la matrice. L'intérêt de cette approche a été démontré pour de nombreux systèmes. L'efficacité d'un revêtement de carbone (épaisseur $\approx 4\mu\text{m}$) en surface de filaments de gros diamètres (100 à 140 μm) de SiC obtenus par CVD(*), a été mise en évidence avec diverses matrices (66-67). Par ailleurs, l'emploi d'une interphase de carbone déposée par CVD/CVI (pyrocarbone) a conduit à l'amélioration notable du comportement mécanique de composites Si-C-O (ex-PCS) / SiC (CVI) et de composites à fibres d'alumine et à matrice vitreuse (68-72) .

(*) type SCS d'AVCO (Textron): SCS-0 non revêtues et SCS-6 avec un dépôt de carbone.

4. 1 - L'interphase de carbone dans les CMV.

La région interfaciale de composites à matrice vitreuse ou vitrocéramique a été intensivement étudiée par Brennan (46, 65, 73-74) et par divers auteurs (75-87) au moyen des techniques de microscopie électronique en transmission et de spectrométrie des électrons Auger. Par ailleurs, des techniques expérimentales du type indentation ont été développées pour déterminer les caractéristiques micromécaniques interfaciales (88-91).

La formation d'une couche interfaciale riche en carbone, pendant l'étape de densification par compression à chaud (entre 1150 et 1350°C), a d'abord été mise en évidence par Brennan pour des composites Si-C-O (ex-PCS)/LAS (65).

Ce film interfacial se forme selon un processus diffusionnel qui est contrôlé par (i) les conditions d'élaboration (température, temps), (ii) la composition chimique de la matrice et (iii) la nature de la fibre (46, 77, 85). Son épaisseur est typiquement comprise entre 20 et 200 nm pour les conditions d'élaboration classiques. Ce mécanisme diffusionnel a été mis en évidence notamment dans des SiC/LAS, où l'interphase de carbone s'épaissit quand les températures et/ou les durées d'élaboration augmentent. Elle peut atteindre environ 500 nm après 4 heures à 1100°C ou 1 heure à 1200°C (85).

Le contrôle de la température et de la durée d'élaboration est donc crucial pour la qualité de l'interface F/M. Ainsi, les dégradations de la fibre et/ou les très fortes interactions F/M qui prennent place au sein d'un SiC/LAS élaboré à trop haute température (1475°C au lieu de 1350°C) sont sérieusement néfastes au matériau (46). Dans le cas d'une matrice vitreuse, aluminosilicatée, borosilicatée ou encore à haute teneur en silice, l'interphase de carbone peut ne pas se former ou bien être beaucoup trop mince pour jouer son rôle si la température et/ou la durée d'élaboration sont trop faibles (46, 77, 90). L'absence de cette interphase a été également constatée dans le cas de certaines matrices basées sur le ternaire MAS, bien que les températures mises en jeu pour l'élaboration aient été suffisamment élevées ($T \geq 1300^\circ\text{C}$) (75, 79).

La nature et l'épaisseur de l'interphase formée in-situ sont fortement **influencées par la composition chimique de la matrice** (46, 76, 77, 79, 81). Ainsi, si des matrices LAS (LAS III) (46) ou MAS (81) sont dopées avec 5 % (en poids) de Nb_2O_5 , il se développe à l'interface une double couche constituée de cristaux de carbure de niobium (NbC) adjacents à un film de carbone dont l'épaisseur a quasiment doublée. Si elle n'est pas une véritable barrière de diffusion, cette région riche en cristaux de NbC agit toutefois comme un piège pour les éléments diffusant vers la fibre (notamment le lithium). De la même façon, seulement 1% (en poids) d' As_2O_3 ajouté à une matrice CAS multiplie par 5 l'épaisseur de carbone, pour des conditions d'élaboration identiques (77). En revanche, le dopant introduit en trop forte proportion (10 % au lieu de 5 % de Nb_2O_5) accélère les interactions F/M au point que le matériau devient fragile (46). Mendelson (76) a étudié également le rôle de Cr_2O_3 , présent en quantité importante (23 % en poids) dans une matrice silicatée, dans la formation de l'interphase entre 1150 et 1350°C. Dans ces conditions, la séquence $\text{M}/\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CrSi}_2/\text{SiO}_2/\text{F}$, identifiée à l'interface, est responsable du comportement fragile de ces composites.

La plupart des analyses par MET de systèmes SiC /LAS (78, 80) et SiC/MAS (81) confirment que l'interphase de carbone in-situ dans ces composite est amorphe. Seuls Cooper et Chyung (77) ont identifié une interphase graphitique pour des matrices aluminosilicatées LAS et CAS. Il a été suggéré que l'histoire thermique (78) ou la présence d'impuretés jouant le rôle de catalyseurs de nucléation (86) pouvaient être à l'origine de cette différence.

La composition de la fibre influe également sur la constitution de la zone interfaciale, comme ceci a été mis en évidence lorsque **d'autres fibres à base de SiC et issues de précurseurs polymériques** ont été associées à des matrices vitrocéramiques, LAS (46, 74) ou MAS (82).

En combinant des fibres s'inscrivant dans le système Si-Ti-C-O (*) à une matrice LAS, des petits cristaux de TiC sont créés dans la matrice le long d'une très fine couche de carbone. Ce type de réaction F/M et/ou la teneur plus élevée en oxygène de ces fibres conduisent à une liaison interfaciale forte et à un comportement fragile.

L'association d'une matrice LAS avec des fibres du système Si-C-N-O issues d'un précurseur polycarbosilazane (PCSZ) conduit à une zone interfaciale dont la nature dépend de la teneur en azote des fibres. Ainsi, les fibres à faible teneur en azote (**) développent au cours de la densification un film de carbone à l'interface. Au contraire, celles à forte teneur en azote (***), bien que potentiellement plus stables thermiquement, réagissent considérablement avec la matrice. Le produit de cette réaction est un oxycarbure de silicium ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) fortement lié aux deux constituants. Même si cette interaction n'abaisse pas la valeur de σ_R des fibres, le matériau a un comportement de type fragile. Des composites tenaces n'ont pu être réalisés que si ces fibres étaient préalablement revêtues par CVD d'une interphase de carbone, qui s'avérait, dans ces systèmes, être une excellente barrière de diffusion (46).

Le mécanisme de formation de la couche interfaciale de carbone, dans les systèmes Si-C-O/matrice silicatée, n'est pas encore complètement élucidé. La chimie particulière des fibres ex-PCS et leur instabilité inhérente sont souvent mises en cause, mais la composition chimique de la matrice silicatée intervient également. Il faut signaler que la formation de l'interphase de carbone a été observée également dans un système impliquant des plaquettes de SiC monocristallin, plutôt que des fibres Si-C-O (87).

(*) ex-polytitanocarbosilane, Tyranno de UBE Industries, Japon.

(**) MPDZ, Dow Corning Corporation, USA.

(***) HPZ Dow Corning Corporation, USA.

Cooper et Chyung (77) ont présenté un **modèle qui repose sur le gradient d'activité de la silice entre la fibre et la matrice**. Le carbone est généré par oxydation à l'état solide du carbure de silicium de la fibre selon la réaction :



Cette réaction a lieu même si la pression partielle d'oxygène demeure assez faible. De toutes les réactions qui décrivent l'oxydation de SiC, la réaction (1), qui aboutit au dépôt d'une phase C condensée, est la plus favorisée thermodynamiquement jusqu'à 1500°C. Elle est probablement plus rapide que les réactions qui impliquent la diffusion vers l'extérieur d'un produit de réaction volatil tel que CO, qui constituerait l'étape limitante.

La morphologie de la région interfaciale, dont la frontière côté matrice est bien rectiligne et côté fibre plus diffuse, suggère que l'interphase de carbone commence à croître dans la fibre en surface. La diffusion du carbone libre de la fibre vers la matrice serait donc très lente. Par conséquent, le carbone interfacial serait constitué du produit de la réaction (1) et du carbone libre existant dans la fibre (77).

Trois sources d'oxygène pour la réaction (1) ont été proposées: (i) la fibre ex-PCS, (ii) l'oxygène dissout dans le verre précurseur de la matrice pendant la fusion sous air et (iii) l'oxygène résiduel à la surface du composite ou bien occlus dans la préforme. Benson *et al.* dans leur approche thermodynamique (92) penchent en faveur de l'oxygène des fibres; Bonney et Cooper (86) d'une part, et Chaim et Heuer (78) d'autre part, considèrent que l'oxygène mis en cause dans l'oxydation de SiC selon (1) provient de la matrice.

Selon l'analyse de Cooper et Chyung, la force motrice de la réaction (1) est directement liée au gradient d'activité de la silice entre les fibres et la matrice. Elle est modifiée par la **présence de cations modificateurs de réseau**. En effet, les oxydes basiques des éléments alcalino-terreux et surtout alcalins affectent le caractère acidobasique de la matrice silicatée. En augmentant la basicité de la matrice (davantage d'oxygènes non-pontants), ils diminuent l'activité de la silice et favorisent la réaction (1). L'ajout en faibles quantités d'oxydes hétérovalents comme Nb₂O₅, Ta₂O₅ ou As₂O₃ fournit,

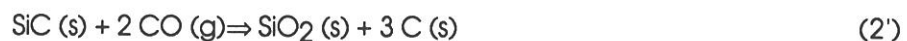
par réduction des cations, un excès d'oxygène qui contribue à l'oxydation du carbure de silicium selon (1). Ces prévisions sont vérifiées expérimentalement d'après les variations d'épaisseur de carbone en fonction de la composition chimique de la matrice (46, 77).

Le devenir de la silice qui selon la réaction (1) devrait être déposée simultanément avec le carbone n'est pas précisé. L'hypothèse couramment admise est sa dissolution dans le verre adjacent à la fibre (87), notamment lorsque celle-ci présente un vaste domaine de solution solide (matrice LAS par exemple). Seule une étude récente de Bonney et Cooper (86) identifie une double couche SiO₂ amorphe/C entre la matrice et la fibre. La morphologie de la région interfaciale (i.e l'ordre dans lequel les phases C et SiO₂ sont disposées et la planéité des interfaces) est une fonction des équilibres de phases dans le ternaire Si-C-O et des aptitudes des différentes espèces à diffuser à travers les couches en croissance.

Benson *et al.* ont proposé un autre mécanisme pour la formation de l'interphase de carbone, basé sur des calculs thermodynamiques de la stabilité du carbone dans un système Si-C-O/SiO₂ (92). La présence de CO, résultat de l'oxydation du carbone à l'interface C/SiC selon la réaction



permettrait alors la réaction:



Dans ce schéma, la croissance de l'interphase est cette fois limitée par la diffusion de CO(g) loin de l'interface. Elle nécessite également le maintien d'une pression de CO suffisante pour ne pas inverser le sens de la réaction (2').

Pour rendre compte de la morphologie de la région interfaciale (i.e. une interphase de carbone quasi pure et non un mélange de carbone et de silice), la réaction d'oxydation à l'état solide (1) est plus appropriée. Le mécanisme suggéré par Benson *et al.* impliquant les réactions (2) et (2') (dès que la réaction (2') fait chuter la pression de CO (g), la réaction (2) prend le relais), conduirait plutôt à une couche mixte C-SiO₂.

4. 2 - Comportement en atmosphère oxydante à température élevée.

Il est désormais clairement établi que l'interphase de carbone est responsable du comportement tenace de ces composites et qu'en son absence, les matériaux manifestent un comportement fragile (46, 77, 90). Toutefois, elle constitue une limite à leur utilisation à température élevée en atmosphère gazeuse oxydante car **sa consommation par oxydation** (le carbone s'oxyde en libérant des oxydes volatils) conduit à **d'importantes modifications de leur comportement mécanique**.

Les phénomènes d'oxydation et leurs conséquences ont été étudiés dans les composites à matrice vitrocéramique, essentiellement dans le système modèle SiC/LAS, mais aussi dans des composites SiC/SiC à interphase de pyrocarbone déposée dans la préforme fibreuse avant infiltration de la matrice (93-94).

Lorsqu'une transition vers un comportement fragile est observée, elle est corrélée, dans tous les cas, au remplacement de l'interphase de carbone par une couche de silice (73, 77, 80, 93-98) qui crée une liaison fibre-matrice trop forte et empêche la déviation des fissures en mode II. L'origine de la dégradation de l'interphase a été attribuée de façon certaine à l'oxygène, en raison de l'absence de fragilisation sous atmosphère inerte dans des conditions identiques. Une pression partielle d'oxygène de 10^3 Pa ($\approx 10^{-2}$ atm) est suffisante pour provoquer la transition vers un comportement fragile (99). **Ce renforcement de la liaison interfaciale peut intervenir à des températures aussi faibles que 600-800 °C** (80, 96, 98, 100-103) **et/ou en des temps très brefs**, au moins pour les régions proches de la surface des éprouvettes directement exposées à l'atmosphère oxydante. Dès 600°C, le faciès de rupture peut être modifié et présenter un "pull-out" plus réduit (100). Il suffit qu'une fraction critique d'interphase C soit oxydée pour entraîner au niveau macroscopique la rupture fragile du matériau.

Les études conduites au LCTS par Filipuzzi (94) et à l'ENSCI par Huger (104) montrent, **dans le cas de composites SiC/C/SiC**, que le **meilleur comportement** du point de vue de la

tenue à l'oxydation est obtenu quand le composite est utilisé **dans des conditions qui lui permettent de s'autoprotéger**: l'interphase de carbone doit être de faible épaisseur (i.e. 0,1 μm) et la température suffisamment élevée ($\approx 1200^\circ\text{C}$). L'oxydation progresse à partir des extrémités non-protégées des fibres et laisse, à la place de l'interphase de carbone, un pore annulaire autour des fibres. A 1200°C , la réaction de l'oxygène avec les parois (SiC) des pores étant privilégiée, la jonction des couches de silice, résultat de cette oxydation, cicatrise l'entrée des pores et interdit l'accès des espèces oxydantes. En revanche, à 900°C , c'est la diffusion de l'oxygène dans les pores annulaires qui l'emporte, l'oxydation progresse jusqu'au coeur du matériau et le comportement mécanique du composite est bien plus fortement affecté, après un vieillissement de longue durée. Avec une plus forte épaisseur d'interphase (i.e. 1 μm), le pore formé est plus large, son obstruction, par les couches de silice en croissance sur ses parois, est donc plus longue. L'interphase de carbone est rapidement consommée dans sa presque totalité, jusqu'à ce qu'après une centaine d'heures à 1200°C , la jonction des couches d'oxyde conduise à une liaison interfaciale forte et à un comportement de type fragile.

La transition d'un comportement non-linéaire endommageable à un comportement linéaire fragile, après vieillissement en atmosphère oxydante, a d'abord été observée pour **des composites à matrice vitrocéramique**, essentiellement pour des systèmes SiC/LAS, mais aussi SiC/BMAS et SiC/CAS. Ces systèmes, contrairement aux composites SiC/SiC, sont destinés à être employés à des températures plus modérées, typiquement dans la gamme $600\text{-}1100^\circ\text{C}$, et développent leur interphase de carbone au cours du cycle d'élaboration. L'épaisseur de l'interphase est typiquement de 20 à 200 nm et n'atteint jamais, de toute façon, 1 μm .

Dans ces systèmes, l'**augmentation considérable de la résistance interfaciale à la décohésion et au glissement** qui accompagne la dégradation en atmosphère oxydante a été mise en évidence expérimentalement (90-91, 96-98, 103-105). Dans l'étude de Grande *et al.* (SiC/BMAS) (90), cet effet se manifeste à 1000°C pour une exposition de courte durée

sous air (i.e. 3 à 12 heures); seules les surfaces non protégées sont affectées. Luh et Evans (105) observent une réduction considérable des longueurs de "pull-out" dans des SiC/LAS exposés 1 heure seulement à 1000°C dans l'air, qu'ils relient à un renforcement important de la liaison interfaciale. Le glissement de fibres, dans les zones en contact direct avec l'atmosphère, est totalement empêché après seulement 10 min à 1000°C (96). Thouless *et al.* (103) montrent, à partir de l'évolution de la distribution des longueurs de "pull-out", qu'un vieillissement de 4 à 8 heures à 800°C dans l'air est suffisant pour multiplier par 100 la résistance de l'interface; dans des SiC/LAS; au bout de 100 heures à cette température, elle est multipliée par 1000. Un maintien de 24 heures à 650°C dans l'air (96) augmente de façon appréciable la résistance au glissement des interfaces, déterminée par indentation, même pour les fibres situées au coeur de l'éprouvette.

Mah *et al.* (99) observent que, pour des expositions de faible durée (i.e. de l'ordre de 20 à 30 minutes), la fragilisation de composites SiC/LAS à température élevée et sous air, ne se produit que **si les éprouvettes sont sollicitées mécaniquement**. Dans ces conditions, l'oxydation est dite dynamique et intervient alors très rapidement. La multifissuration matricielle, qui a été identifiée comme un mécanisme bénéfique pour augmenter le travail à rupture des composites, fournit aussi des chemins privilégiés favorisant l'accès de l'oxygène au coeur du matériau. A 900 et 1000°C, une rupture très fragile caractérisée par un faciès lisse est observée sur tout le pourtour extérieur des éprouvettes lorsqu'elles sont testées en traction, ou sur la face soumise aux efforts de traction (i.e. exposée à l'environnement oxydant) dans le cas d'éprouvettes sollicitées en flexion. Les zones non exposées (c'est-à-dire respectivement l'intérieur ou bien la face en compression) conservent des longueurs de "pull-out" importantes qui contrastent avec les zones fragiles. Cette fragilisation rapide (15-20 min) sous air d'éprouvettes sollicitées mécaniquement est confirmée par d'autres auteurs entre 600 et 1100°C (95, 100-101). L'effet de l'environnement oxydant est d'autant plus sévère que l'essai est conduit lentement (95). Le rôle des fissures matricielles dans le processus de dégradation par oxydation est également illustré par les

études de Prewo (101, 106). Lorsque des composites SiC/LAS sont **vieillis sous contrainte constante** (appliquée en flexion ou en traction) la durée de vie des éprouvettes est contrôlée par la limite de linéarité: une contrainte inférieure à cette limite est la condition de survie des éprouvettes, pendant les 50 à 100 heures imposées pour l'essai.

Néanmoins, des **oxydations statiques** (i.e. sans application de charge) conduisant, entre 600 et 1000°C, à des dégradations notables des matériaux ont aussi été rapportées, alors que des vieillissements de 20 à 30 minutes à 900°C se révèlent sans conséquence sur le comportement mécanique résiduel à température ambiante (99), même si la matrice est microfissurée préalablement (95). Elles sont observées lorsque la durée d'exposition est prolongée bien au-delà de la durée classique de réalisation d'un essai mécanique (i.e. plus d'une heure). Les fissures créées lorsqu'un matériau est chargé au-delà de sa limite de linéarité ne sont pas les seuls chemins de diffusion possibles dans les processus d'oxydation de ces interphases. L'oxydation, une fois amorcée aux extrémités des fibres débouchant sur les faces usinées et non protégées des éprouvettes, se propage vers l'intérieur du matériau par un effet dit de "pipe-line" (73, 90, 96). Les pores annulaires créés autour des fibres après consommation du carbone forment des tunnels qui constituent des voies d'accès pour les espèces oxydantes. De plus, les contacts fibre/fibre favorisent la propagation de l'oxydation dans le matériau en fournissant un réseau de pores interconnectés, comme le suggèrent Grande *et al.* (90) et Filipuzzi (94). Il peut en résulter une dégradation très hétérogène des matériaux (90, 96, 107), des groupes de fibres rapprochées étant plus vulnérables que des fibres isolées. La fragilisation des composites par oxydation statique peut également provenir d'une diffusion de l'oxygène à travers la matrice (108).

Enfin, une exposition à basse température (600-650°C) peut s'avérer beaucoup plus sévère qu'à moyenne ou haute température (900-1100°C) (96, 101, 106). Cet effet d'une

élévation de température, inverse de celui attendu, a été remarqué également pour des composites SiC/C/SiC (94). Les auteurs suggèrent que l'oxydation des régions de surface crée, à 1000°C, une "peau" de silice qui, de viscosité plus faible à cette température, forme un dépôt protecteur par "nappage".

4. 3 - Identification de nouveaux matériaux d'interphase.

La vulnérabilité de l'interphase de carbone en atmosphère oxydante à chaud a guidé les recherches vers des matériaux de substitution, qui sont délibérément interposés entre la fibre et la matrice pour contrôler les propriétés de la région interfaciale.

L'identification de nouveaux matériaux d'interphase constitue donc un enjeu important. Une bonne interphase doit être à la fois, (i) un "fusible mécanique" (soit faiblement liés à la matrice et/ou à la fibre, soit constituant eux-mêmes un maillon faible), (ii) stables vis-à-vis de l'agression inévitable de l'environnement (i.e. la matrice et/ou l'atmosphère gazeuse; celle-ci devient particulièrement agressive lorsque la matrice est fissurée), (iii) une barrière de diffusion afin de protéger la fibre de cet environnement, et (iv) mis en oeuvre selon des techniques non endommageantes pour les fibres.

Le **nitru de bore** hexagonal, qui possède en commun avec le graphite une structure lamellaire fortement anisotrope et une faible rigidité, est apparu comme **un matériau d'interphase de substitution évident**. Comme son oxydation ne débute que vers 800°C en donnant un oxyde B₂O₃ qui conserve un état condensé jusque vers 1000°C, (voir annexe A1), il semble plus approprié que le carbone pour **des applications à moyenne température en atmosphère oxydante**.

L'efficacité du nitru de bore comme "fusible mécanique" a été démontrée dans divers systèmes composites.

Rice (109) a exploré une palette étendue de combinaisons fibre/matrice, incluant des fibres de SiC (ex-PCS), d'alumine^(*) et de graphite^(**) et des matrices de SiC (dérivées de polymères), de ZrO₂, de SiO₂ vitreuse, de mullite et de cordiérite. Les épaisseurs d'interphase sont assez faibles et varient entre 0,05 et 0,3 μm. La Figure 9 montre la transition du comportement fragile d'un SiC(ex-PCS) / verre de silice à un comportement endommageable lorsqu'environ 0,1 μm de BN est interposé à l'interface F/M. La contrainte à rupture (en flexion) est alors multipliée par 4. Dans cette étude, l'intérêt de BN (≈ 0,2 μm) est également mis en évidence pour des composites Al₂O₃/SiC. En revanche, l'utilisation de fibres revêtues s'est révélée peu, voire pas du tout intéressante dans le cas des matrices zircon (car sans revêtement, de bonnes propriétés mécaniques sont déjà obtenues) et cordiérite (le revêtement de nitrure de bore pouvant même être détruit par la matrice).

Le nitrure de bore a été utilisé avec succès comme interphase dans des composites SiC/SiC, au LCTS (110) ainsi qu'aux Etats-Unis à Oak Ridge National Laboratory (111). Prouhet a déterminé l'influence de la variation de l'épaisseur d'interphase sur le comportement en traction de ces matériaux. L'évolution vers un transfert de charge interfacial de plus en plus faible est clairement mis en évidence lorsque l'épaisseur de BN augmente (Fig. 10) (110).

Dans le cas de matrices céramiques oxyde, les études de Singh *et al.* (42-44, 112-113), d'une part et de Bender *et al.* (114-117), d'autre part, ont fait l'objet de nombreuses publications montrant l'efficacité de BN en tant qu'interphase. Les premiers se sont intéressés à des monofilaments de SiC^(***) revêtus d'un dépôt de BN d'environ 1 μm dans des matrices mullite (2SiO₂, 3Al₂O₃) et surtout zircon (ZrSiO₄). Leurs études sont surtout orientées vers la détermination par indentation des contraintes de cisaillement interfaciales et leurs conséquences sur le comportement mécanique en flexion. Les seconds ont cherché à optimiser les propriétés mécaniques de leurs composites à matrice ZrTiO₄ en

(*) Sumitomo Chemical Company.

(**) THORNEL P100 d'Union Carbide.

(***) SCS-6 d'AVCO (Textron); Ø≈140 μm.

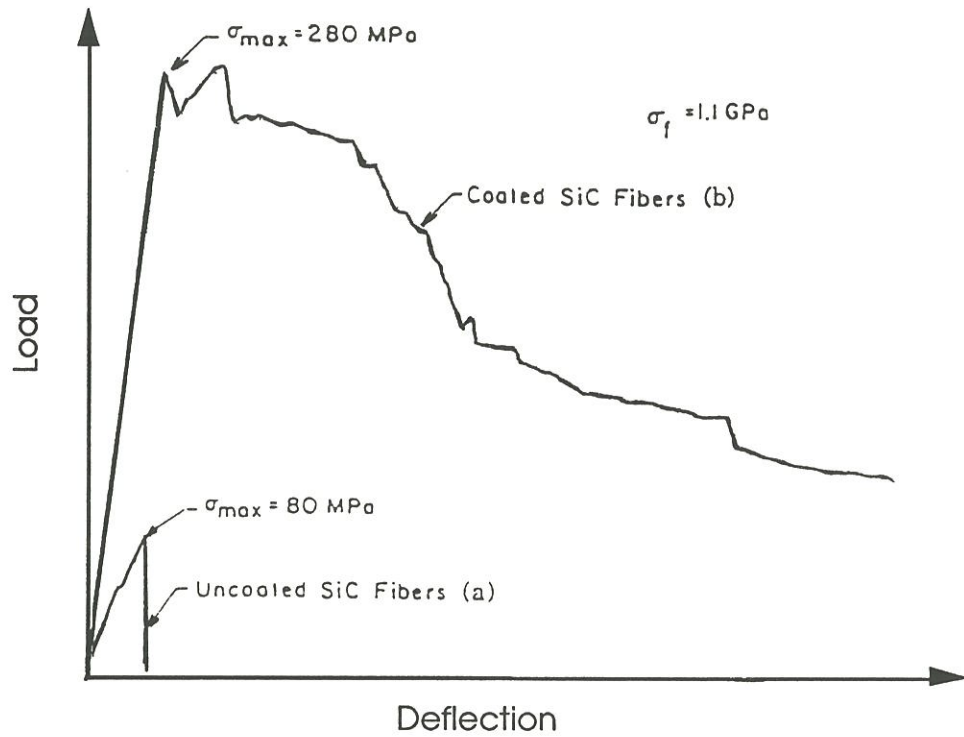
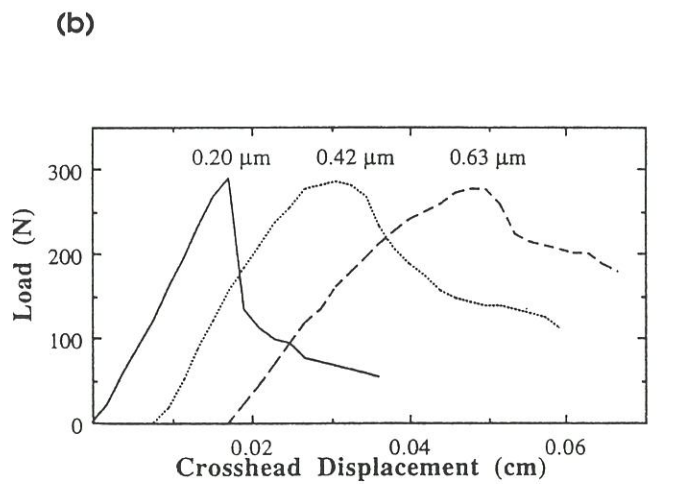
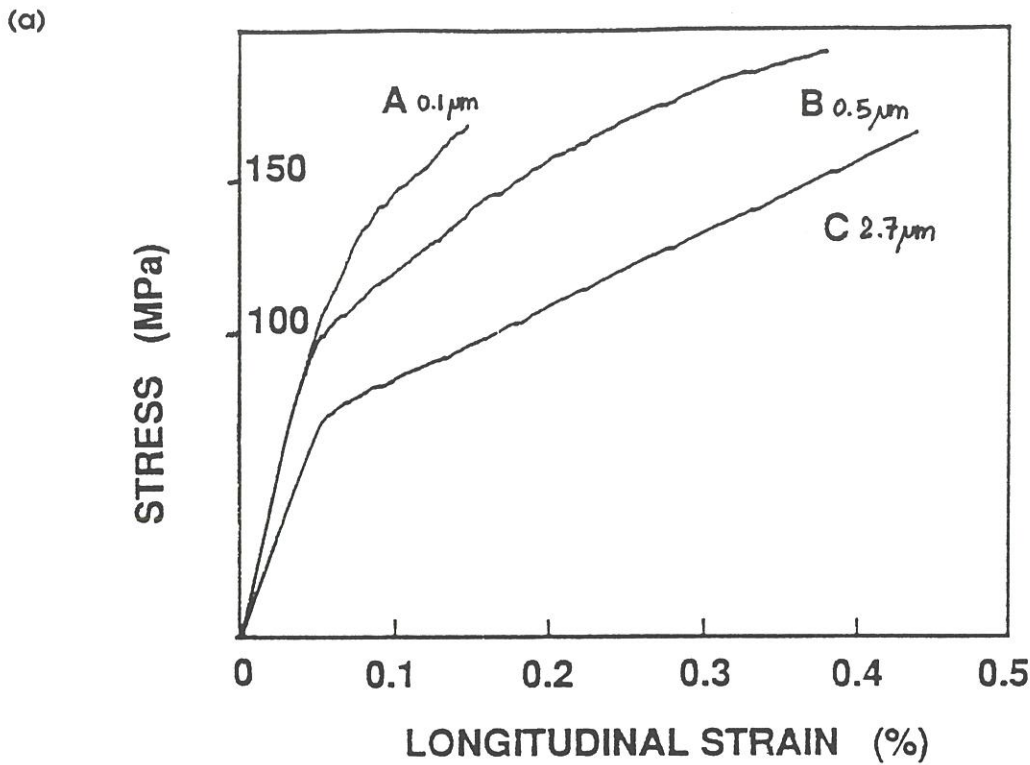


Figure 9 - Influence de la présence d'une interphase de BN sur le comportement mécanique en flexion de composites SiC(ex-PCS)/verre de silice: (a) fibres non revêtues et (b) fibres revêtues d'un film de BN, d'après (109).



Representative load-deflection curves for composites with BN interface coatings of varying thickness. [Curves are offset horizontally for clarity.]

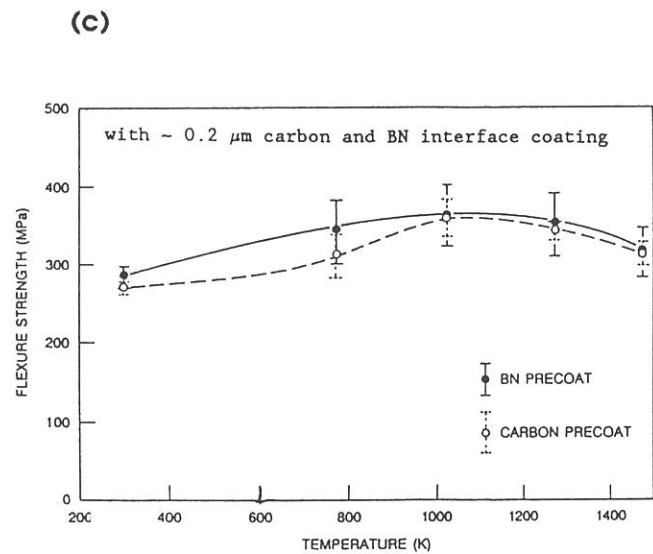


Figure 10 - Influence de l'épaisseur de BN sur le comportement en traction ((a) d'après (110)) ou en flexion ((b) d'après (112)) à température ambiante de composites SiC/BN/SiC.

(c) Comparaison des résistances à rupture (en flexion) en fonction de la température de composites SiC/SiC avec une interphase C ou BN, d'après (111).

gainant les fibres ex-PCS(*) et ex-PTCS(**) d'une couche de 0,1 à 0,2 μm de BN et en contrôlant les conditions d'élaboration par compression à chaud. Leurs investigations sont plutôt basées sur une caractérisation microstructurale de la région interfaciale, corrélée aux propriétés mécaniques. La stabilité sous air a été évaluée dans une étude récente (118). Le nitrure de bore s'avère une interphase de substitution intéressante à 800°C, car la fragilisation caractéristique des matériaux à interphase de carbone est alors inhibée, mais dès 1000°C, le dépôt de BN s'oxyde, pour les matériaux de cette étude.

En dehors du carbone et du nitrure de bore, peu de matériaux susceptibles de convenir comme interphase ont été identifiés à l'heure actuelle.

Pour répondre au critère (i) énoncé au début de ce paragraphe, les efforts de recherche se sont portés vers **d'autres matériaux lamellaires**. Récemment des **phyllosilicates stabilisés au fluor**, de la famille des micas, ont été évalués comme interphase pour les CMV et ont été jugés prometteurs pour satisfaire le critère de résistance à l'oxydation (cf leur nature oxyde). L'emploi avantageux de ces silicates lamellaires a été revendiqué dans un brevet américain en 1990 (119), mais à notre connaissance, aucune publication développant leur intérêt comme interphase et leur stabilité en environnement oxydant n'est parue depuis.

En principe, on peut répondre aux conditions requises pour l'interphase en créant un **revêtement multicouches** comportant :

- des couches externes assurant une protection pour les fibres et/ou le revêtement interne, contre une éventuelle agression de la matrice.
- des couches internes satisfaisant les exigences mécaniques.

Les différents matériaux doivent posséder une réfractarité suffisante aux températures d'emploi du composite.

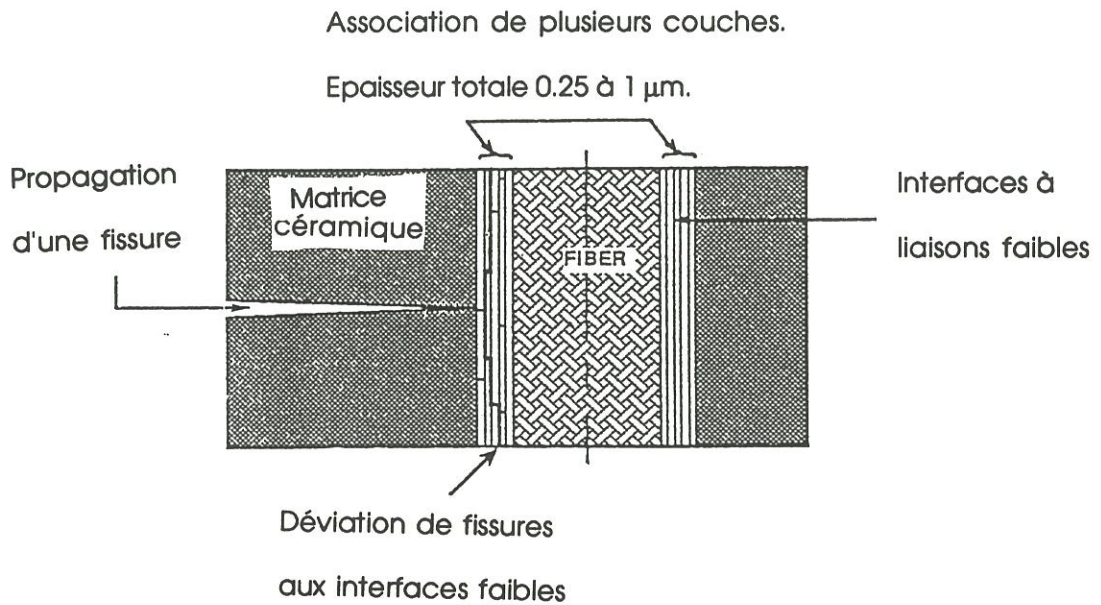
(*) ex-polycarbosilane, Nicalon.

(**) ex-polytitanocarbosilane, Tyranno.

Bender *et al.* (116) ont tenté de mettre en oeuvre cette idée en gainant les fibres d'un dépôt triple SiC/BN/SiC. Mais leurs conditions de dépôt du carbure de silicium étaient trop sévères pour maintenir l'intégrité de la couche centrale de BN, de sorte que les liaisons fortes entre la matrice ZrTiO₄ et le dépôt de SiC, sont responsables d'un comportement fragile en l'absence d'une couche aux propriétés décohésives. En revanche, le concept d'interphase multicouche a été validé au LCTS sur des composites SiC/SiC, en réalisant un séquençage interfacial (C/SiC)_n, avec des couches de 0,5 μm d'épaisseur (120). Les multiples interphases de pyrocarbone et les multiples interfaces C/SiC fournissent les maillons faibles. L'amélioration de la tenue à l'oxydation que pourrait procurer un tel séquençage n'a pas encore été déterminée.

Pour simuler la structure feuilletée du graphite et du nitrure de bore et satisfaire ainsi le critère de faibles contraintes de cisaillement interfaciales, des couches minces de nature identique peuvent se succéder à condition qu'elles ne soient pas ou peu liées entre elles (Figure 11a). Carpenter et Bohlen ont utilisé un système modèle (un monofilament de SiC de "fort" diamètre ($\approx 140 \mu\text{m}$) dans une gaine de matrice de SiC déposée par CVD) pour montrer qualitativement la faisabilité de leur approche sur le plan mécanique (121). Ainsi des interfaces mécaniquement faibles sont obtenues avec un revêtement constitué de 7 à 10 couches de SiC déposées par CVD. Les propriétés de déviation de fissures sont conservées après une exposition dans l'air (jusqu'à 100 H à 1300°C). Le transfert des charges semble assuré par le contact intime des couches individuelles dont les surfaces présentent des rugosités. La même approche appliquée à un oxyde (Nb₂O₅, Ta₂O₅) n'a donné aucun résultats, car le processus sol-gel développé pour le dépôt multicouche s'est révélé de mise en oeuvre plus délicate. Dans le cas d'une matrice de nature chimique différente de la fibre, l'approche multicouche permet de réduire les écarts de dilatation thermique et les réactions chimiques F/M, si la composition du dépôt est celle de la matrice, et interne, celle de la fibre.

(a)



(b)

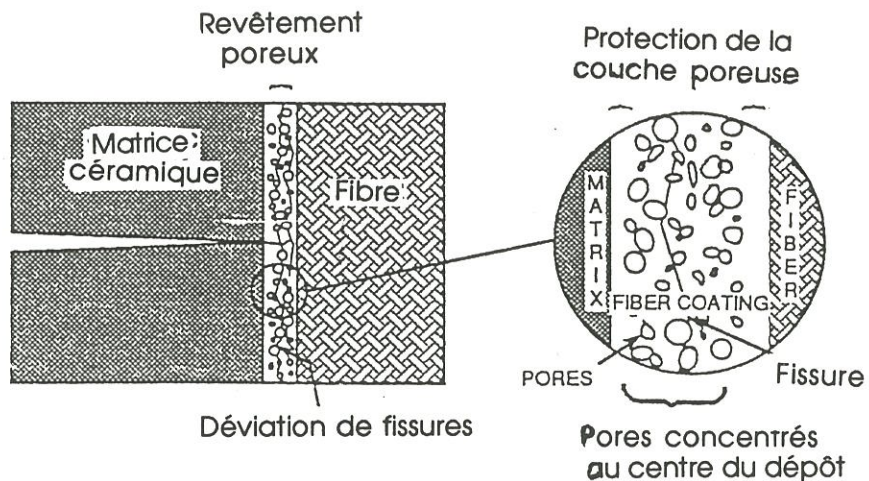


Figure 11 - Deux concepts d'interphases d'après Carpenter et Bohlen (122).

(a) L'approche multicouche: l'association de couches pas ou peu liées entre elles simule la structure feuilletée du graphite et du nitrure de bore.

(b) L'approche interphase poreuse: les propriétés mécaniques d'une céramique décroissent lorsque sa porosité augmente. La couche poreuse peut jouer le rôle de maillon faible pour dévier les fissures au voisinage de la fibre. Mais elle doit être protégée par des couches denses, barrières de diffusion.

Les mêmes auteurs proposent un autre concept d'interphase satisfaisant également le critère de "fusible mécanique", celui de **l'interphase poreuse**. Une couche poreuse est intercalée entre deux couches denses faisant office de barrières de diffusion (Fig. 11b). Pour le même système F/M modèle, cette approche a été validée sur deux exemples: un dépôt triple de SiC (CVD) et un dépôt triple de Ta₂O₅ (sol-gel), la couche centrale étant poreuse.

Certains métaux réfractaires et intermétalliques, enfin, semblent posséder les qualités requises pour l'interphase. Le niobium, le molybdène, le platine, NbAl ont été proposés (39). Les interphases métalliques sont classiquement destinées aux composites à matrice métallique où d'une part, elles favorisent le mouillage des fibres par le métal fondu lors de l'infiltration et d'autre part, elles limitent les fortes réactions chimiques à l'interface F/M. De la même façon, un revêtement de métal noble (Pt, Ir...) s'est avéré une barrière chimique efficace dans des composites à fibres et matrice oxydes et un moyen de contrôler les contraintes de cisaillement interfaciales (122). Mais le dépôt métallique doit être relativement épais (1 à 5 µm).

Lorsqu'un matériau ou une association de matériaux semble réunir les qualités d'une bonne interphase pour un système F/M, il reste à déterminer **le procédé de dépôt** le plus approprié. Du point de vue de la **facilité de fabrication**, une voie possible est de provoquer **in-situ** des **modifications** qui fournissent l'interphase désirée. Des éléments nécessaires à la création de l'interphase doivent être alors introduits dans la matrice ou dans les fibres. L'effet d'ajouts dans la matrice a été évoqué au paragraphe 4.1. Le brevet de Simpson *et al.* (123) décrit la formation d'une couche homogène de nitrure de bore en surface de fibres aluminoborosilicatées(*), par nitruration (atmosphère ammoniacquée) d'oxyde de bore présent initialement dans les fibres et dont la diffusion vers la surface est préalablement

(*) NEXTEL 312.

provoquée entre 1200 et 1400°C. Le dépôt de BN résultant a été utilisé avec succès comme interphase avec une matrice cordiérite (124).

Mais les dopants nécessaires ne peuvent pas être incorporés aisément dans des fibres commerciales standards et l'interphase est difficilement contrôlable (cinétique des réactions). De plus, les interdiffusions fibres/matrice impliquées dégradent la composition des deux matériaux en présence, et notamment, affectent les propriétés mécaniques des fibres.

Déposer l'interphase sur les fibres avant enrobage dans la matrice reste donc la méthode la plus simple et la plus fiable pour contrôler les propriétés de la région interfaciale et les adapter aux besoins de l'application.

De nombreuses techniques sont disponibles pour réaliser des dépôts de compositions variées sur des substrats céramiques ou métalliques. Mais peu d'entre elles sont applicables au revêtement d'un substrat fibreux. Lorsque le substrat est une mèche filamenteuse, le dépôt est compliqué par la nécessité de gagner uniformément les fibres au coeur de la mèche sans former entre ces fibres des pontages qui auraient pour effet de gêner l'infiltration ultérieure de la matrice. Les interphases métalliques peuvent être déposées à partir d'une solution contenant un (ou des) sel(s) de ce métal. Les ions métalliques sont réduits par passage d'un courant (voie électrolytique) ou par action d'un agent chimique (voie autocatalytique ou "electroless plating"). La première méthode est plutôt adaptée aux substrats conducteurs, de préférence avec une surface lisse et plane. La seconde méthode permet de réaliser des dépôts d'épaisseur uniforme, impossibles à obtenir par électrolyse (en raison des variations locales de densité de courant) et semble mieux adaptée aux formes plus complexes (mèches multifilamentaires...). Néanmoins, la complexité des solutions et la nécessité de préparer le substrat vis-à-vis de la réaction autocatalytique peuvent rendre assez lourdes ces opérations.

Ainsi, les méthodes usuelles en matière de dépôt d'interphase sont: Le dépôt/infiltration chimique en phase vapeur (CVD/CVI) et le dépôt à partir de précurseurs liquides (voie sol-gel pour les oxydes et précurseurs polymériques pour les carbures et les nitrures). Des films minces peuvent être obtenus par voie sol-gel, après immersion du renfort fibreux dans le précurseur liquide. C'est une voie "douce" pour les fibres car la densification/céramisation du dépôt peut être effectuée en-dessous de 1000°C et une technique intéressante pour des compositions chimiques complexes comme les phyllosilicates (119). Des interphases céramiques poreuses ont été élaborées par ce procédé (121). Les nombreux paramètres à contrôler, la complexité des solutions organiques, le coût des précurseurs et la répétition des imprégnations rendent difficile l'industrialisation de ce procédé. La CVD/CVI reste donc la méthode la plus employée pour déposer des interphases (carbure, nitrure ou oxyde). C'est elle qui est retenue pour déposer l'interphase BN. Selon le précurseur chimique gazeux employé ($\text{BF}_3\text{-NH}_3$; $\text{BCl}_3\text{-NH}_3$; $\text{B}_2\text{H}_6\text{-NH}_3$; borazine...), le dépôt est réalisé classiquement entre 500 et 1000°C, donc à des températures acceptables pour les renforts fibreux de type Si-C-O (ex-PCS).

5 - CONCLUSION.

* Les matrices vitrocéramiques offrent des **avantages bien identifiés**, tant du point de vue de l'élaboration que des propriétés.

- du point de vue de l'élaboration :

- Le procédé qui repose sur la CVI est certes bien maîtrisé et appliqué industriellement à la fabrication de composites C/C, C/SiC et SiC/SiC. Néanmoins, cette technologie est relativement longue et les composites ainsi élaborés sont aujourd'hui plutôt destinés à des applications à forte valeur ajoutée telles que celles relevant du secteur aéronautique et spatial (disques de freins d'avion) ou du secteur biomédical (prothèses

osseuses). Elle est mal adaptée aux matrices chimiquement complexes et suppose que des précurseurs gazeux existent. Le produit final conserve une porosité résiduelle importante (10 à 20 %).

- Le pressage à chaud en revanche aboutit à des composites quasiment exempts de porosité, qui peuvent comporter des taux volumiques de fibres importants (jusqu'à 60% pour un 1D) et qui présentent d'excellentes propriétés mécaniques ($\sigma_R \approx 500$ à 700 MPa en traction, pour une orientation 1D). Les cycles d'élaboration sont très courts et les matières premières généralement peu coûteuses. Mais cette technique est plutôt limitée aux matrices vitreuses ou vitrocéramiques, car pour des céramiques cristallines les conditions de compression à chaud seraient en effet très dommageables aux fibres (températures trop élevées, application d'une pression en l'absence de ramollissement de la matrice...).

- du point de vue des propriétés

- En terme (a) d'applications thermostructurales et (b) de stabilité dimensionnelle, les CMV sont en compétition directe avec certains composites à matrices métalliques ((a) W/alliages réfractaires, composites intermétalliques; (b) C/aluminium). Mais ils possèdent une supériorité certaine grâce à de meilleures propriétés spécifiques, une stabilité chimique qui persiste bien au dessus de 1000°C, une température de service de 1200°C (voire supérieure pour certaines vitrocéramiques) et des coefficients de dilatation thermique très faibles.

- La grande **souplesse dans le choix des compositions** permet avant tout de **moduler les propriétés physiques du composite** (module d'Young, coefficient de dilatation thermique, résistance au fluage à haute température). La gamme étendue des compositions offre aussi un moyen de **contrôler la chimie interfaciale** dont on connaît le rôle essentiel dans le comportement mécanique. Les CMV sont donc d'excellents matériaux pour l'étude des interfaces et interphases.

* Néanmoins, leur application industrielle nécessite encore de nombreux efforts de recherche qui passent par:

- Le développement de nouvelles fibres céramiques stables thermiquement et compatibles avec les matrices céramiques. De nouvelles fibres ex-polycarbosilane(*) comportant un pourcentage atomique d'oxygène de 0,5% seulement, au lieu des 10 à 12 % habituels, sont maintenant disponibles. Grâce à une quantité d'oxygène plus faible, la stabilité thermique des fibres est améliorée.

- L'exploration des possibilités de fabrication à plus basses températures supportables par les fibres; l'optimisation des procédés de fabrication et leur adaptation à la production de formes complexes.

- L'approfondissement des connaissances acquises sur le rôle de la région interfaciale, afin de mieux comprendre les relations entre les propriétés mécaniques et physiques de ces composites et les propriétés des constituants, en particulier celles de l'interface F/M.

- **La recherche de nouveaux matériaux d'interphase** compatibles avec une variété de fibres et stables en atmosphère oxydante à chaud. C'est aujourd'hui une importante direction de recherche car tant qu'aucune interphase de substitution (i.e. stable à haute température et vis-à-vis des attaques de l'environnement) n'est pas identifiée, l'emploi des CMV est nécessairement limité à des atmosphères neutres ou réductrices.

- L'amélioration du problème de microfissuration matricielle, conduisant inévitablement à l'exposition des fibres et/ou de l'interface. Plutôt que de chercher à atteindre des contraintes à rupture élevées, des systèmes F/M où le début de multifissuration de la matrice serait retarder, pourraient être développés

(*) High-Nicalon de Nippon Carbon Company, Japon.

6 - OBJECTIFS ET CONTENU DU PRESENT MEMOIRE.

La présente étude s'inscrit dans le cadre des recherches poursuivies au Laboratoire des Composites Thermostructuraux sur la compréhension du rôle des interphases dans le comportement mécanique des matériaux composites fibreux à matrice céramique.

Le choix du système composite s'est orienté vers un couple **fibre Si-C-O^(*)** / matrice oxyde basée sur le ternaire **MAS (MgO-Al₂O₃-SiO₂)**.

En effet, depuis une dizaine d'années, les composites à fibres base SiC et à matrice vitreuse ou vitrocéramique base silice constituent des matériaux modèles pour les études de couplage et d'interactions fibre/matrice. Ils ont servi de support expérimental aux découvertes majeures portant sur le rôle primordial joué par les interfaces et / ou interphases dans le comportement mécanique des CMC. Il est bien établi que le comportement "tenace" de ces matériaux est dû à la formation in-situ d'une interphase de carbone au cours du cycle d'élaboration à température élevée (1300°C environ). En contre partie, l'utilisation de ces matériaux à haute température en atmosphère oxydante demeure très limitée, car la consommation rapide de l'interphase par oxydation (i.e. en libérant des oxydes volatils) conduit à un comportement fragile.

Le nitrure de bore possède en commun avec le carbone une structure lamellaire fortement anisotrope et une faible rigidité. Il semble plus approprié comme matériau d'interphase pour des applications à moyenne température en environnement oxydant: Son oxydation ne commence que vers 800°C en donnant un oxyde B₂O₃ qui demeure dans un état condensé jusqu'à environ 1000°C, permettant ainsi de ralentir le processus d'oxydation.

La présente étude a été abordée avec un triple objectif. Il s'agissait d'établir (i) que le nitrure de bore était compatible chimiquement avec une matrice silicatée élaborée par

(*) ex-polycarbosilane, Nicalon de Nippon Carbon.

voie liquide, (ii) qu'il était efficace en tant qu'interphase dans un système composite Si-C-O/BN/MAS et (iii) que le matériau développé pouvait conserver une bonne tenue mécanique à moyenne température sous atmosphère oxydante. L'ensemble de ces résultats devait contribuer à améliorer les connaissances sur les interactions chimiques fibre/matrice et leur incidence sur le comportement mécanique.

Le mémoire s'articule autour de **trois chapitres** présentés sous forme d'une publication en trois parties (rédigées en anglais en vue d'une diffusion internationale).

Le *premier chapitre* décrit l'élaboration des matériaux composites. La densification est effectuée par compression uniaxiale à chaud d'une préforme fibreuse préimprégnée dans un précurseur liquide de la matrice. Le choix du précurseur chimique de la matrice s'est arrêté, après des essais préliminaires, sur un mélange de suspensions colloïdales aqueuses (SiO_2 et Al_2O_3) et de sels solubles dans l'eau. Ce procédé paraissait relativement aisé à mettre en oeuvre et il a permis de limiter le nombre de cycles d'imprégnation-séchage. L'influence des paramètres d'élaboration (rampe de montée en température, température maximale et pression) et de la nature d'un dopant sur l'état de densification, la texture et la microstructure, est discutée dans ce chapitre.

Les *deux chapitres suivants* concernent la caractérisation aux plans microstructural, physico-chimique et mécanique, des composites élaborés dans les conditions identifiées au chapitre I. Des composites avec une interphase BN d'épaisseur variable sont comparés avec un composite sans interphase servant de témoin. L'épaisseur d'un matériau souple comme le nitrure de bore est susceptible de modifier l'intensité du transfert de charge à l'interface et l'amplitude des contraintes résiduelles d'origine thermique. L'influence de l'épaisseur d'interphase sur la qualité du transfert de charge interfacial avait été mise en

évidence au laboratoire dans des composites SiC/SiC avec interphase de pyrocarbone, d'une part et de nitrure de bore, d'autre part. Par ailleurs, si l'interphase est destinée également à un rôle de barrière de diffusion, son épaisseur peut être déterminante. **L'épaisseur d'interphase** apparaissait donc comme un paramètre intéressant à examiner.

Le *second chapitre* rassemble les résultats des caractérisations de la région interfaciale par microscopie électronique en transmission (MET) couplée à des analyses par spectroscopie des pertes d'énergie électronique (EELS) et par spectroscopie des électrons Auger. L'étude en MET/EELS a pu être menée à bien grâce à une double collaboration avec, d'une part M.Chambon (CUMEMSE, Université de Bordeaux I) qui a effectué les observations microstructurales de la région interfaciale et d'autre part V.Serin (CEMES/LOE, CNRS, Toulouse) qui a réalisé les analyses en EELS. La région interfaciale a été caractérisée de façon détaillée dans des composites "bruts" d'élaboration et vieillis, de façon à mettre en évidence les modifications microstructurales et chimiques qu'elle était susceptible de subir.

Le comportement mécanique des matériaux composites Si-C-O/MAS fait l'objet du *troisième chapitre*. Des essais de traction à température ambiante ont été réalisés sur les matériaux dans leur état initial, mais aussi sur des éprouvettes vieilles sous air ou sous argon. Les comportements mécaniques, étudiés en collaboration avec G.CAMUS du LCTS, ont été corrélés aux caractéristiques microstructurales des matériaux, à la nature physico-chimique de la région interfaciale et aux variations d'épaisseur d'interphase. La stabilité sous air a été évaluée entre 600 et 900°C, lorsque la matrice est fissurée (une charge constante étant appliquée pendant la durée du vieillissement).

Enfin, un chapitre de **conclusions générales** permettra de faire la synthèse des résultats.

Références bibliographiques.

- (1)- R. NASLAIN, "Introduction aux matériaux composites fibreux à matrice inorganique", dans *Introduction aux matériaux composites Vol.2* (édité par R.Naslain), pp 19-36, CNRS/IMC, Bordeaux, France, 1985.
- (2)- W.D. KINGERY, H.K. BOWEN et D.R.H. UHLMANN, *Introduction to ceramics*, 2ème édition, Editeurs John Wiley and Sons, 1976.
- (3)- J.X. ZHAO, R.C. BRADT et P.L. WALKER, "Effect of air oxidation at 873K on the mechanical properties of carbon-carbon composite", *Carbon*, 23 (1) pp 9-13, 1979.
- (4)- I. CRIVELLI-VISCONTI et G.A. COOPER, "Mechanical properties of a new carbon fiber material", *Nature*, 221, pp 754-755, 1969.
- (5)- R.A.J. SAMBELL, D.H. BOWEN, et D.C. PHILLIPS, "Carbon fiber composites with ceramic and glass matrices. Part 1 - Discontinuous fibers", *J.Mater.Sci.*, 7, pp 663-675, 1972.
- (6)- R.A.J. SAMBELL, A. BRIGGS, D.H. BOWEN, et D.C. PHILLIPS, "Carbon fiber composites with ceramic and glass matrices. Part 2 - Continuous fibers", *J.Mater.Sci.*, 7, pp 676-681, 1972.
- (7)- D.C. PHILLIPS, R.A.J. SAMBELL et D.H. BOWEN, "The mechanical properties of carbon fiber-reinforced pyrex", *J.Mater.Sci.*, 7, pp 1454-1464, 1972.
- (8)- D.C. PHILLIPS, "Interfacial bonding and toughness of carbon fiber-reinforced glass and glass-ceramics", *J.Mater.Sci.*, 9, pp 1847-1954, 1974.
- (9)- K.M. PREWO, "A compliant, high failure strain, fibre-reinforced glass matrix composite", *J.Mater.Sci.*, 17, pp 3549-3563, 1982.
- (10) - K.M. PREWO, "Carbon fibre reinforced glass matrix composite tension and flexure properties", *J.Mater.Sci.*, 23, pp 2745-2752, 1988.
- (11) - W.K. TREDWAY, K.M. PREWO et C.G. PANTANO, "Fiber-matrix interfacial effects in carbon-fiber-reinforced glass matrix composites", *Carbon*, 27 (5), pp 717-728, 1989.

- (12) - D.C. PHILLIPS, N. PARK et R. J.LEE, "The impact behavior of high performance, ceramic matrix fibre composites", *Comp.Sci.&Technol.*, 37, pp 249-265, 1990.
- (13) - R. COLMET, R. NASLAIN, P. HAGENMULLER et C. BERNARD, "Thermodynamic and experimental analysis of chemical vapor deposition of alumina from $\text{AlCl}_3\text{-H}_2\text{-CO}_2$ gas phase mixtures", *Proc. 8th In. Conf. on CVD*, J.M. Blochet et al., Eds, The Electrochem. Soc., Pennington, pp 17-31, 1981.
- (14) - J. MINET, "CVD de la zircone à partir du système $\text{ZrCl}_4\text{-H}_2\text{-CO}_2\text{-Ar}$. Application aux matériaux composites céramique-céramique", Thèse d'état n°938, Université de Bordeaux, 1988.
- (15) - F.CHRISTIN, "Les composites carbone-carbone-carbure de silicium: une nouvelle famille de matériaux destinés à des applications à haute température", Thèse d'état n°641, Université de Bordeaux, 1979.
- (16) - H. HANNACHE, "CVD du nitrure et carbure de bore. Application aux matériaux composites céramique-céramique", Thèse d'état n°813, Université de Bordeaux, 1984.
- (17) - J.Y. ROSSIGNOL, "Sur les matériaux composites céramique-céramique à renfort bidirectionnel de fibres de carbone et à matrice hybride carbone-carbure ou carbone-nitrure élaborés par CVI", Thèse d'état n°833, Université de Bordeaux, 1985.
- (18) - S. YAJIMA, Y. HASEGAWA, J.HAYASHI et M. IMURA, "Synthesis of continuous silicon carbide fiber with high tensile strength and high Young's modulus", *J.Mater.Sci.*, 13 (12), pp 2569-76, 1978.
- (19) - G. SIMON, "Etude mécanique et structurale de la fibre de carbure de silicium Nicalon", Thèse de l'Ecole Nationale des Mines de Paris, 1984.
- (20) - P.J. LAMICQ, G.A. BERNHART, M.M. DAUCHIER et J.G. MACE, "SiC/SiC composites ceramics", *Am.Ceram.Soc.Bull.*, 65 (2), pp 336-338, 1986.
- (21) - K.M. PREWO et J.J. BRENNAN, "High strength silicon carbide fibre-reinforced glass-matrix composites", *J.Mater.Sci.*, 15, pp 463-468, 1980.

- (22) - J.L. CHERMANT, *Les céramiques thermomécaniques*, Edition Presses du CNRS, Paris, France, 1989.
- (23) - R.C. BRADT, A.G. EVANS, D.P.H. HASSELMAN et F.F. LANGE, *Fracture mechanics of ceramics*, vol.7, Edition Plenum Press, New York, 1986.
- (24) - W. KURZ, J.P. MERCIER et G. ZAMBELLI, *Traité des matériaux. 1. Introduction à la science des matériaux*, Edition Presses Polytechniques Romandes, Lausanne, Suisse, 1987.
- (25) - L.C. SAWYER, R. ARONS, F. HAINBACK, M. JAFFE et K.D. RAPPAPORT, *Ceram.Eng.Sci Proc.*, (7-8), pp567-575, 1985.
- (26) - M. RUHLE et A.G. EVANS, "High toughness ceramics and ceramic composites", dans *Progress in Materials Science*, 33, pp 85-167, 1989.
- (27) - M. BOUQUET, "Caractérisation de la ténacité de matériaux composites à matrice céramique", Thèse n°395, Université de Bordeaux, 1989.
- (28) - N. CLAUSSEN, *Ber.Deut.Keram.Ges.*, 54, p 420, 1977.
- (29) - J. AVESTON, G.A. COOPER et A. KELLY, "Single and multiple fracture", dans *The properties of fibre composites*, Comptes rendus de conférences, National Physical Laboratory, Guildford, UK, IPC Science and Technology Press Ltd, pp15-26, 1971.
- (30) - B. BUDIANSKY, J.W. HUTCHINSON et A.G. EVANS, "Matrix fracture in fiber-reinforced ceramics", *J.Mech.Phys.Solids*, 34, pp 167-189, 1986.
- (31) - D. MARSHALL, B. COX et A.G. EVANS, "The mechanics of matrix cracking in brittle-matrix fiber composites", *Acta Metall.*, 33, pp 2013-2021, 1985.
- (32) - L.N. Mc CARTNEY, "Mechanics of matrix cracking in brittle-matrix fiber-reinforced composites", *Proc. Roy. Soc. London*, A-409, pp 329-350, 1987.
- (33) - M.D. THOULESS et A.G. EVANS, "Effects of pull-out on the mechanical properties of ceramic-matrix composites", *Acta Metall.*, 36 (3), pp 517-522, 1988.

- (34) - J.M. QUENISSET, 23ème Colloque du groupe Français de rhéologie, pp 1-41, Editeur Cermub, Bordeaux, 1988.
- (35) - D. ROUBY, Comptes rendus de la 2ème Conférence Franco-Allemande sur les Céramiques Techniques, Aix-la Chapelle, pp 265-286, 1987.
- (36) - D.P. PHILLIPS, Ceramic composites for high temperature engineering applications, CEC Pub Luxembourg, p 48, 1985.
- (37) - P. PLUVINAGE, "Etude expérimentale et simulation numérique du comportement mécanique de matériaux composites SiC/SiC. Influence des paramètres de stratification et d'élaboration", Thèse n° 584, Université de Bordeaux, 1991.
- (38) - K.M. PREWO, "Tension and flexural strength of silicon carbide fibre-reinforced glass-ceramics", J.Mater.Sci., 21, pp 3590-3600, 1986.
- (39) - A.G. EVANS, "The mechanical performance of fiber-reinforced ceramic matrix composites", Mater.Sci.Eng.A, 107, pp 227-239, 1989.
- (40) - H.C. BAO, E. BISCHOFF, O. SBAIZERO, M. RUHLE, A.G. EVANS, D.B. MARSHALL et J.J. BRENNAN, "Effect of interfaces on the properties of fiber-reinforced ceramics", J.Am.Ceram.Soc., 73 (6), pp1691-1699, 1990.
- (41) - M.K. BRUN et R.N. SINGH, "Effect of thermal expansion mismatch and fiber coating on the fiber/matrix interfacial shear stress in ceramic matrix composites", Adv.Ceram.Mater., 3 (5), pp 506-509, 1988.
- (42) - R.N. SINGH et M.K. BRUN, "Effect of boron nitride coating on fiber-matrix interactions", Ceram.Eng.Sci.Proc., 8 (7-8), pp 636-57, 1987.
- (43) - R.N. SINGH et H.R. GADIPATI, "Mechanical properties of a uniaxially reinforced mullite silicon carbide composite", Am.Ceram.Soc.Comm., 71 (2) ,pp C100-C103, 1988.
- (44) - R.N. SINGH, "Role of fiber-matrix interfacial shear stress on the toughness of reinforced oxide matrix composites.", Mater.Res.Soc.Symp.Proc., 120, pp 259-264, 1988.

- (45) - F. LAMOUREUX, "Etude du comportement en environnement oxydant des matériaux composites 2D C/SiC", Thèse n° 860, Université de Bordeaux, 1992.
- (46) - J.J. BRENNAN, "Interfacial characteristics of glass-ceramic matrix/SiC fiber composites", *Journal de Physique, Colloque C5, (Interface Science and Engineering' 87., Lake Placid, N.Y., 13-16 Juillet 1987)*, 49 (10), pp C5.791-C5.809, 1988.
- (47) - K.M. PREWO et J.J. BRENNAN, "High strength silicon carbide fibre-reinforced glass-matrix composites", *J.Mater.Sci.*, 15, pp 463-468, 1980.
- (48) - K.M. PREWO et J.J. BRENNAN, "Silicon carbide yarn reinforced glass matrix composites", *J.Mater.Sci.*, 17, pp 1201-1206, 1982.
- (49) - J.J. BRENNAN et K.M. PREWO, "Silicon carbide fibre reinforced glass-ceramic matrix composites exhibiting high strength and toughness", *J.Mater.Sci.*, 17 (8), pp 2371-2383, 1982.
- (50) - K.M. PREWO et J.A. BATT, "The oxidative stability of carbon fibre reinforced glass-matrix composites", *J.Mater.Sci.*, 23, pp 523-527, 1988.
- (51) - J. BACON, K.M. PREWO et R. VELTRI, "Glass-matrix composites-II. Alumina reinforced glass", *Comptes rendus de conférences International Conf. on Composites Materials, Toronto, Canada, AIME*, pp753-769, 1978.
- (52) - L. PORTE et A. SARTRE, "Evidence for a silicon oxycarbide phase in the Nicalon silicon carbide fibre", *J.Mater.Sci.*, 24, pp 271-275, 1989.
- (53) - C. LAFFON, A.M. FLANK, P. LAGARDE, M. LARIDJANI, R. HAGEGE, P. OLRVY, J. COTTERET, J. DIXMIER, J.L. MIQUEL, H. HOMMEL et A.P. LEGRAND, "Study of Nicalon-based ceramic fibres and powders by EXAFS spectrometry, X-Ray diffractometry and some additional methods", *J.Mater.Sci.*, 24, pp1503-1512, 1989.
- (54) - T. MAH, N.L. HECHT, D.E. McCULLUM, J.R. HOENIGMAN, H.M. KIM, A.P. KATZ et H.A. LIPSITT, "Thermal stability of SiC fibres (Nicalon)", *J.Mater.Sci.*, 19, pp 1191-1201, 1984.
- (55) - T.J. CLARK, R.M.ARONSON, J.B. STAMATOFF et J. RABE, "Thermal Degradation of Nicalon SiC fibers", *Ceram.Eng.Sci.Proc.*, 6 (7-8), pp 576-588, 1985.

- (56) - S.M. JOHNSON, R.D. BRITAIN, R.H. LAMOREAUX et D.J. ROWCLIFFE, "Degradation mechanisms of silicon carbide fibers", *J.Amer.Ceram.Soc.*, 71 (3), pp C-132-135, 1988.
- (57) - E. FITZER et R. GADOW, "Fibre-reinforced composites via the sol-gel route", *Mater.Sci.Res., Tailoring Multiphase and Composite Ceramics*, Edition Plenum Press, New York, pp 571-607, 1986.
- (58) - A.R. HYDE, "Fibre reinforced glass and ceramic composites", *GEC J.Research*, 6 (1), pp 44-49, 1988.
- (59) - A.C. PIERRE, D.R. UHLMANN et A. HORDONNEAU, "Ceramic composites made by sol-gel processing", *Rev. Int. Hautes Temper. Refract., Fr.*, 23, pp 29-35, 1986.
- (60) - D. QI et C.G. PANTANO, "Sol-gel processing of carbon fiber reinforced glass matrix composites", dans *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, Edité par J.D. MACKENZIE, D.R. ULRICH, pp 635-649, 1988.
- (61) - V. GUNAY, P.F. JAMES, F.R. JONES et J.E. BAILEY, "Carbon fibre reinforced glass matrix composites by sol-gel processing", *Br.Ceram.Proc.*, 45, pp 229-240, 1989.
- (62) - R. VELTRI, D. SCOLA, J. VONTELL et F. GALASSO, "Sol-gel derived matrix composites", *Powder Metallurgy International*, 21(6), pp18-22, 1989.
- (63) - G. LARNAC, "Elaboration d'une matrice pour composites céramique-céramique par la voie sol-gel", Thèse de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 1990.
- (64) - J.J. BRENNAN, "Glass and glass-ceramic matrix composites", dans *Fiber Reinforced Ceramic Composites: Materials, Processing and Technology*, pp 222-259, Edité par K.S. MAZDIYASNI, Noyes Publications, 1990.
- (65) - J.J. BRENNAN, "Interfacial characterization of glass and glass-ceramic matrix/Nicalon SiC fiber composites", *Comptes Rendus de Conférences, Tailoring Multiphase and Composite Ceramics*, Université de Penn. State, Juillet 1985, *Mater.Sci.Res.*, 20, pp 549-560, Edité par R.E. TRESSLER et G.L. MESSING, Plenum Press New York, 1986.

- (66) - A.J.G. JUREWICZ, R.J. KERANS et J. WRIGHT, "The interfacial strengths of coated and uncoated SiC monofilaments embedded in borosilicate glass", *Ceram.Eng.Sci.Proc.*, 10 (7-8), pp 925-937, 1989.
- (67) - W.K. TREDWAY et K.M. PREWO, "Improved performance in monofilament fiber reinforced glass matrix composites through the use of fiber coatings", *Mater.Res.Soc.Symp.Proc.*, 170, pp 215-221, 1990.
- (68) - J.G. THEBAULT, "Fabrication process of a composite material with a refractory reinforcement and a ceramic matrix and structure elaborated with such a process", *Brevet Français 2 567 874A1*, 20 Juillet, 1984.
- (69) - J.M. JOUIN, J. COTTERET et F. CHRISTIN, "SiC-SiC interphases. Case history", *Comptes rendus des conférences du 2ème Colloque Européen. Designing Ceramic Interfaces*, CEE-JRC, 11-13 Nov, Petten (NL), 1991, (sous presse).
- (70) - D.P. STINTON, A.J. CAPUTO et R.A. LOWDEN, "Synthesis of fiber-reinforced SiC composites by chemical vapor infiltration", *Am.Ceram.Soc.Bull.*, 65 (2), pp 363-369, 1986.
- (71) - R.A. LOWDEN, "Characterization and control of the fiber-matrix interface in fiber-reinforced ceramic composites", *ORNL/TM-11039*, mars, 1989.
- (72) - C.A. DOUGHAN, R.L. LEHMAN et V.A. GREENHUT, "Interfacial properties of C-coated alumina fiber/glass matrix fiber composites", *Ceram.Eng.Sci.Proc.*, 10 (7-8), pp 912-924, 1989.
- (73) - J.J. BRENNAN, "Interfacial chemistry and bonding in fiber-reinforced glass and glass-ceramic matrix composites", *Mater.Sci.Res.*, 21 (Ceramic Microstructures'86), pp 387-399, 1986.
- (74) - B.L. LAUBE et J.J. BRENNAN, "Scanning Auger Electron Spectroscopy of the fiber/matrix interface of SiC fiber / silicate glass matrix composites", *J.Vac.Sci.Technol.*, 8 (3), pp 2096-2100, 1990.

- (75) - B.A. BENDER, D. LEWIS III, W.S. COBLENZ et R.W. RICE, "Electron microscopy of ceramic fiber-ceramic matrix composites. Comparison with processing and behavior", *Ceram.Eng.Sci.Proc.*, 5 (7-8), pp 513-529, 1984.
- (76) - M.I. MENDELSON, "SiC/glass composite interphases", *Ceram.Eng.Sci.Proc.*, 6 (7-8), pp 612-621, 1985.
- (77) - R.F. COOPER et K. CHYUNG, "Structure and chemistry of fiber/matrix interface in SiC fiber-reinforced glass-ceramic composites: an electron microscopy study", *J.Mater.Sci.*, 22, pp 3148-3160, 1987.
- (78) - R. CHAIM et A.H. HEUER, "The interface between (Nicalon) SiC fibers and a glass-ceramic matrix", *Adv.Ceram.Mater.*, 2 (2), pp 154-158, 1987.
- (79) - R. CHAIM, D.G. BRANDON et L. BAUM, "Mechanical properties and microstructural characterization of SiC fiber-reinforced cordieritic glass-ceramics", *Ceram.Eng.Sci.Proc.*, 9 (7-8), pp 695-704, 1988.
- (80) - E. BISCHOFF, M. RUHLE, O. SBAIZERO et A.G. EVANS, "Microstructural studies of the interfacial zone of a SiC-fiber-reinforced lithium aluminum silicate glass-ceramic", *J.Am.Ceram.Soc.*, 72 (5), pp 741-745, 1989.
- (81) - M.Y. CHEN, J.M. BATTISON et T.I. MAH, "Interface analysis of Si-C-O fibre / magnesium aluminosilicate matrix composites", *J.Mater.Sci.*, (24) 9, pp 3213-3220, 1989.
- (82) - V.S.R. MURTHY, L.JIE et M.H. LEWIS, "Interfacial microstructure and crystallization in SiC-glass ceramic composites", *Ceram.Eng.Sci.Proc.*, 10 (7-8), pp 938-951, 1989.
- (83) - L. MAZEROLLES, D. MICHEL, L. ULMER, J.L. PASTOL, M. PARLIER et M.H. RITTI, "Interfaces in SiC fiber-reinforced glass-ceramic composites", *Colloque de Physique C1*, 51 (1), pp 879-883, 1990.
- (84) - C. PONTHEU, M. LANCIN, J. THIBAUT-DESSEAUX et S. VIGNESOULT, "Microstructure of interfaces in SiC/glass composites of different tenacity", *Colloque de Physique C1*, 51 (1), pp 1021-1026, 1990.

- (85) - J. HOMENY, J.R. VANVALZAH, et M.A. KELLY, "Interfacial characterization of silicon carbide fiber/lithia-alumina-silica glass matrix composites", *J.Am.Ceram.Soc.*, 73 (7), pp 2054-2059, 1990.
- (86) - L.A. BONNEY et R.F. COOPER, "Reaction-layer interfaces in SiC fiber-reinforced glass-ceramics: a high resolution scanning transmission electron microscopy analysis", *J.Am.Ceram.Soc.*, 73 (10), pp 2916-2921, 1990.
- (87) - R. CHAIM et A. H. HEUER, "Carbon interfacial layers formed by oxidation of SiC in SiC / Ba-stuffed cordierite glass-ceramic reaction couples", *J.Am.Ceram.Soc.*, 74 (7), pp 1663-1667, 1991.
- (88) - D.B. MARSHALL, "An indentation method for measuring matrix-fiber frictional stresses in ceramic composites", *J.Am.Ceram.Soc.*, 67 (12), pp 259-260, 1984.
- (89) - D.B. MARSHALL et W.C. OLIVER, "Measurement of interfacial mechanical properties in fiber-reinforced ceramic composites", *J.Am.Ceram.Soc.*, 70 (8), pp 542-548, 1987.
- (90) - D.H. GRANDE, J.F. MANDEL et K.C.C. HONG, "Fibre-matrix bond strength studies of glass, ceramic, and metal matrix composites", *J.Mater.Sci.*, 23, 311-328, 1988.
- (91) - T.P. WEIHS, O. SBAIZERO, E.Y. LUH et W.D. NIX, "Correlating the mechanical properties of a continuous fiber-reinforced ceramic-matrix composite to the sliding resistance of the fibers", *J.Am.Ceram.Soc.*, 74 (3), pp 535-540, 1991.
- (92) - P.M. BENSON, K.E. SPEAR et C.G. PANTANO, "Interfacial characterization of glass matrix / Nicalon SiC fiber composites : a thermodynamic approach", *Comptes-rendus de Conférences, 12th Annual Conf. on Composites and Adv. Ceram.*, Cocoa Beach, Janvier 17-20, 1988.
- (93) - N. FRETU et M. BOUSSUGE, "Relationship between high-temperature development of fibre-matrix interfaces and the mechanical behavior of SiC-SiC composites", *Comp.Sci.and Tech.*, 0266-3538, pp 177-189, 1989.
- (94) - L. FILIPUZZI, "Oxydation des composites SiC/SiC et de leurs constituants: Approche expérimentale, modélisation et influence sur le comportement mécanique", *Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I*, n° d'ordre 593, 1991.

- (95) - R.L. STEWART, K. CHYUNG, M.P. TAYLOR and R.F. COOPER, "Fracture of SiC fiber/glass-ceramic composites as a function of temperature", pp 33-51, in *Fracture mechanics of Ceramics*, Vol. 7, Edité par R.C. BRADT, A.G. EVANS, D.P.H. HASSELMAN et F.F. LANGE, Plenum Press, New York, 1986.
- (96) - T.W. COYLE, H.M. CHAN et U.V. DESHMUKH, "Effects of heat-treatments in air on the microstructure and mechanical behavior of the fiber/matrix interface in an LAS glass-ceramic matrix-SiC fiber composite", Proc of the 2nd Intern. Conf. on Comp. Interfaces, June 13-17, Cleveland, in *interface in Polymer, ceramic, and metal matrix composites*, H. Ishida Ed. , pp 489-501, 1988.
- (97) - S.M. BLEAY, V.D. SCOTT, B. HARRIS, R.G. COOKE et F.A. HABIB, "Interface characterization and fracture of calcium aluminosilicate glass-ceramic reinforced with Nicalon fibres", *J.Mater.Sci.*, 27, pp 2811-2822, 1992.
- (98) - S.M. BLEAY et V.D. SCOTT, "Effect of heat-treatment in air on the structure and properties of barium osumilite reinforced with Nicalon fibres", *J.Mater.Sci.*, 27, pp 825-838, 1992.
- (99) - T. MAH, M.G. MENDIRATTA, A.P. KATZ, R. RUH et K.S. MAZDIYASNI, "High-temperature mechanical behavior of fiber-reinforced glass-ceramic-matrix composites", *J.Am.Ceram.Soc.*, 68 (9), pp C-248-251, 1985.
- (100) - K.M. PREWO, "Tension and flexural strength of silicon carbide fibre-reinforced glass ceramics", *J.Mater.Sci.*, 21, pp 3590-3600, 1986.
- (101) - K.M. PREWO, "Fatigue and stress rupture of silicon carbide fibre-reinforced glass-ceramics", *J.Mater.Sci.*, 22, pp 2695-2701, 1987.
- (102) - B.L. METCALFE, I.W. DONALD et D.J. BRADLEY, "Development and properties of a SiC fibre-reinforced magnesium aluminosilicate glass-ceramic matrix composites", *J.Mater.Sci.*, 27, pp 3075-3081, 1992.
- (103) - M.D. THOULESS, O. SBAIZERO, E. BISCHOFF et E.Y. LUH, "The influence of heat-treatment upon fiber pull-out in a ceramic composite", *Mater.Res. Soc.Symp.Proc.*, 120, pp 333-339, 1988.

- (104) - M. HUGER, " Oxydation et endommagement d'origine thermique, évalués par techniques ultrasonores à haute température, de composites SiC/C/SiC non protégés", Thèse n° 2, Université de Limoges, 1992.
- (105) - E.Y. LUH et A.G. EVANS, "High temperature mechanical properties of a ceramic matrix composite", *J.Am.Ceram.Soc.*, 70 (7), pp 466-469, 1987.
- (106) - K.M. PREWO, "Silicon carbide fibre-reinforced glass-ceramic composite tensile behaviour at elevated temperature", *J.Mater.Sci.*, 24, pp 1373-1379, 1989.
- (107) - S.S. LEE, W.W. STINCHCOMB et E.G. HENNEKE II, "Effects of heat-treatment on tensile strength and failure mode of Nicalon/CAS ceramic composite", *Comptes rendus des Conférences, 2nd International Ceramic Sci. and Technol. Congress, Orlando, FL, November 12-15, 1990*, in *Ceramic Transactions*, vol.19, pp 809-814, The Am.Ceram.Soc.Inc., M.D. SACKS Ed, 1990.
- (108) - T. MAH, M.G. MENDIRATTA, A.P. KATZ, R. RUH et K.S. MAZDIYASNI, "Recent developments in fiber-reinforced high-temperature ceramic composites", *Ceram.Bull.*, 66 (2), pp 304-317, 1987.
- (109) - R.W. RICE, "BN coating of ceramic fibers for ceramic fiber composites", Brevet US 4 642 271, Feb.10, 1987.
- (110) - S. PROUHET, G. CAMUS, C. LABRUGERE, A. GUETTE et E. MARTIN, "Mechanical characterization of SiC(ex-PCS) fiber / SiC(CVI) matrix composites with a BN interphase", accepté pour publication dans *J.Am.Ceram.Soc.*, extrait de la thèse n° 662, 1991.
- (111) - R.A. LOWDEN et K.L. MORE, "The effect of fiber coatings on interfacial shear strength and the mechanical behavior of ceramic composites", *Mater.Res.Soc.Symp.Proc.*, 170, pp 205-214, 1990.
- (112) - R.N. SINGH, "Fiber-matrix interfacial characteristics in a fiber-reinforced ceramic matrix composites.", *J.Am.Ceram.Soc.*, 72 (9), pp 1764-1767, 1989.
- (113) - R.N. SINGH, "Influence of high-temperature exposure on mechanical properties of zircon-silicon carbide composites", *J.Mater.Sci.*, 26, pp 117-126, 1991.

- (114) - B. BENDER, D. SHADWELL, C. BULIK, L. INCORVATI et D. LEWIS III, "Effect of fiber coatings and composite processing on properties of zirconia-based matrix SiC fiber composites", *Am.Ceram.Soc.Bull.*, 65 (2), pp 363-369, 1986.
- (115) - B.A. BENDER, T.L. JESSEN, et D. LEWIS III, "Interfacial microstructure and mechanical properties of SiC/ZrTiO₄ composites hot-pressed in CO.", *Ceram.Eng.Sci. Proc.*, 11 (7-8), pp 964-973, 1990.
- (116) - B.A. BENDER, T.L. JESSEN et D. LEWIS III, "Electron microscopy of the interfacial regions in various SiC fiber/ZrTiO₄ composites.", *Ceram.Eng.Sci. Proc.*, 12 (9-10), pp 2262-2274, 1991.
- (117) - B. BENDER, T.L. JESSEN and D. LEWIS III, "Optimization of the mechanical properties of silicon carbide-fiber-reinforced zirconia titanate matrix composites through controlled processing", *J.Am.Ceram.Soc.*, 75 (6), pp 1628-1635, 1992.
- (118) - B.A. BENDER, T.L. JESSEN, R.P. INGEL et D. LEWIS III, "High temperature exposure of BN-coated polymer-derived SiC fiber/ZrTiO₄ composites", *Comptes rendus de 16th Annual Conf. Comp. and Adv. Ceram. Mater.*, Cocoa Beach, January 1992, in *Ceram.Eng. Sci. Proc.*, 13 (9-10), pp 889-896, 1992.
- (119) - G.H. BEALL, S.B. DAWES et K. CHYUNG, "Fiber-reinforced composite comprising mica matrix or interlayer", Brevet US n° 366234, 1990.
- (120) - C. DROILLARD, "Elaboration et caractérisation de composites à matrice SiC et à interphase séquencée C/SiC", Thèse n°913, 1993.
- (121) - H.W. CARPENTER et J.W. BOHLEN, "Fiber coatings for ceramic matrix composites", Cocoa Beach 1992.
- (122) - K.L. LUTHRA, "Ceramic composite", Brevet GB 2 224 730 A, 16 mai, 1990.
- (123) - F.H. SIMPSON et J. VERZEMNIERS, "Barrier coated ceramic fibers and coating method", Brevet U.S. 4 605 588, 12 août, 1986.
- (124) - D.P. PARTLOW, "A ceramic-ceramic composite with low dielectric constant and nonbrittle failure", *Adv.Ceram.Mater.*, 3 (6), pp 553-556, 1988.

Chapitre 1

ELABORATION

INTRODUCTION AU CHAPITRE I

Les matériaux composites à matrice vitreuse ou vitrocéramique base silice ont fait l'objet de nombreuses études. Une synthèse de la bibliographie relative aux compositions silicatées potentiellement utilisables (choisies dans le binaire AS -la mullite-; ou dans les ternaires: MAS -la cordiérite-, LAS -le spodumène-, BAS -la celsiane-; CAS -l'anorthite-; ou encore dans les systèmes plus complexes: MLAS, BMAS, ...), a guidé le **choix d'une matrice**, tout en s'efforçant de prendre en compte les critères imposés par la finalité du présent travail et qui sont précisés dans ce qui suit.

La matrice devait présenter une réfractarité suffisante (i.e. permettre l'emploi à une température **de l'ordre de 1000°C**), et être **étanche** vis-à-vis d'une atmosphère gazeuse oxydante. Ces conditions se trouvant satisfaites pour de nombreuses matrices vitrocéramiques, la valeur du **coefficient de dilatation thermique** (α_m) avait constitué dans une première approche, le principal critère de choix. Pour éviter que la matrice ne frette trop fortement la fibre au cours du refroidissement à partir des hautes températures d'élaboration (i.e. supérieures à 1000°C), il est souhaitable que son coefficient de dilatation thermique soit inférieur à celui des fibres Si-C-O Nicalon^{*}, i.e. $\alpha_f = 2.9 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$, utilisées comme renfort. Néanmoins, il doit rester comparable à celui des fibres, pour empêcher la désolidarisation de l'interface fibre-matrice ($\alpha_m \ll \alpha_f$) qui affaiblirait considérablement le transfert de charge fibre/matrice. Le choix de $\alpha_m \approx \alpha_f$ présente aussi l'avantage, en mettant la matrice en compression, (i) d'éviter la fissuration matricielle avant même toute sollicitation mécanique et (ii) d'étendre le domaine élastique linéaire donc de retarder l'endommagement du composite. Cependant, le signe et l'amplitude

* ex-polycarbosilane (Nippon Carbon, Japon)

des contraintes résiduelles d'origine thermique dues aux dilatations différentielles F-M peuvent être modifiés par l'interposition d'un matériau d'interphase.

Les oxydes ternaires du système LAS ont été écartés car les très faibles coefficients de dilatation thermique du spodumène β (Li_2O , Al_2O_3 , 4SiO_2) et de l'eucryptite β (Li_2O , Al_2O_3 , 2SiO_2), de l'ordre de 1.10^{-6}°C^{-1} voire négatif selon la teneur en silice (ces oxydes possèdent un vaste domaine de solution solide), ne satisfont que partiellement le critère précédemment cité. Le spodumène β représente pourtant la matrice vitrocéramique type, la plus souvent associée aux fibres Si-C-O Nicalon. Les études du système Nicalon/ LAS ont montré que la dilatation différentielle entre la fibre et la matrice produit à l'interface, au cours du refroidissement, des contraintes radiales de tension considérables. En conséquence, des fissures se développent entre la fibre et la matrice sur une partie de la circonférence (1). De plus, un cation alcalin de petite taille comme le lithium est susceptible de migrer vers les fibres et peut donc affecter leur tenue mécanique. Le lithium pourrait également dégrader l'interphase de nitrure de bore. Par ailleurs, le système LAS est extrêmement complexe et une matrice entièrement ou partiellement cristallisée sous forme d'eucryptite β ne semble pas envisageable pour des composites à vocation thermostructurale car elle aura tendance à se microfissurer pendant le refroidissement du fait de l'extrême anisotropie des coefficients de dilatation thermique. Enfin, Li_2O , pourrait être partiellement volatilisé lors de maintiens prolongés à haute température (1bis).

Les coefficients de dilatation thermique relevés dans la bibliographie pour différents systèmes d'oxydes varient selon les auteurs, pour une même phase, en fonction de la méthode de synthèse du silicate, la technique de mesure ou pour d'autres raisons non précisées. Le domaine de températures dans lequel ces valeurs sont valables et la variété allotropique concernée sont rarement mentionnés. De cette recherche bibliographique, deux compositions se sont dégagées: **la celsiane** (BaO , Al_2O_3 , 2SiO_2) et **la cordiérite** (2MgO , $2\text{Al}_2\text{O}_3$, 5SiO_2).

Les phases du diagramme ternaire BAS de composition BaO , Al_2O_3 , 2SiO_2 (feldspaths de baryum) sont intéressantes pour leur réfractarité. Outre sa température de fusion élevée (1760°C), **la phase celsiane**, de symétrie monoclinique possède un faible coefficient de dilatation thermique, ($2,29 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (20 - 1000°C) (2), $2,7 \cdot 10^{-6}$ (3) et $3,3 \cdot 10^{-6}$ (4)). Elle constitue donc une matrice potentielle pour des fibres Si-C-O Nicalon en vue d'applications thermomécaniques. Néanmoins, l'élaboration d'un matériau aussi réfractaire peut être délicate car elle nécessite des températures de densification élevées, même si la matrice est mise en oeuvre par voie sol-gel. En effet Murthy *et al.* (5) ont densifié un composite Si-C-O/ BAS (sol-gel) à 1650°C (contre 1350°C pour une matrice LAS ou CAS conventionnelle) car la cristallisation de la matrice élaborée par sol-gel intervient plus tôt, ce qui nécessite de conduire le frittage à plus haute température. Par ailleurs, la cristallisation de la seule phase celsiane est difficile à contrôler. Il existe en effet une forme haute température hexagonale, l'hexacelsiane, stable au-dessus de 1590°C , mais qui persiste dans un état métastable jusqu'à température ambiante. L'hexacelsiane précipite toujours majoritairement lors de la céramisation du verre (2, 6), en raison probablement de sa structure plus simple (7). Or sa présence a des conséquences désastreuses sur les propriétés mécaniques du composite, puisque, d'une part, son coefficient de dilatation thermique est relativement élevé ($8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (4)) et, d'autre part, elle est le siège à 300°C , d'une transformation displacive réversible qui s'accompagne d'une large variation de volume (de 3 à 4%).

Dans la bibliographie, la valeur du coefficient de dilatation thermique de **la cordiérite α** est le plus souvent comprise entre 2 et $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (8-10). Les plus fortes valeurs parfois rencontrées sont sans doute attribuables à la variété μ , comme l'ont montré des mesures effectuées sur une cordiérite élaborée par sol-gel (11) aboutissant à des valeurs de α comprises entre 4 et $5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ pour la variété μ .

Le coefficient de dilatation thermique de la **cordiérite** α s'avère donc adapté à celui des fibres Si-C-O utilisées comme renfort. Elle figure avec la celsiane parmi les vitrocéramiques les plus performantes au niveau mécanique (à titre d'exemple, pour un verre industriel* , le module d'Young est de 120 GPa et la contrainte à la rupture est de 125 MPa). Elle possède en outre une durabilité chimique importante. **Elle constitue donc une matrice de choix** pour les composites céramiques.

Jusqu'à récemment, l'introduction de céramiques dans les moteurs thermiques, pour en abaisser la consommation, semblait prometteuse. Grâce à leur résistance à l'oxydation et leur fiabilité sur le plan mécanique, les composites à matrice céramique oxyde pouvaient remplacer avantageusement les céramiques de carbure ou nitrure de silicium. Or, parmi les matrices vitrocéramiques envisageables, la cordiérite, en offrant une excellente résistance aux attaques chimiques et plus spécifiquement à celle du sulfate de sodium (qui se forme dans les chambres de combustion), possède une supériorité sur les aluminosilicates de lithium, qui sont eux vulnérables à cet environnement corrosif (12).

La **technique sol-gel** s'est révélée être une méthode intéressante pour la réalisation de verres. Il existe une similitude immédiate entre gels et verres, puisque les deux types de matériaux sont amorphes au sens de la diffraction des rayons X; le réseau d'un gel s'apparente à celui d'un verre. Mais contrairement à la fusion directe à partir d'oxydes ou de carbonates, le procédé sol-gel permet d'atteindre un degré élevé d'homogénéité car il utilise des précurseurs moléculaires de la matrice en solution (13). La pureté des précurseurs est conservée dans le produit final. Certaines compositions verrières impossibles à synthétiser par fusion traditionnelle, peuvent être élaborées par sol-gel. La grande surface spécifique des gels leur confère une réactivité élevée qui permet de diminuer la température de mise en oeuvre. Leur aptitude à cristalliser à plus

* MAS 9606 de Corning Glass Work

basse température qu'un verre traditionnel permet une céramisation sans ajout d'agents de nucléation. Ces agents contribuent en effet à augmenter la complexité de la composition. La nécessité de diminuer les températures d'élaboration pour éviter la dégradation des fibres justifie la récente utilisation des procédés sol-gel dans le domaine des matériaux composites, pour l'élaboration des matrices.

Un gel peut être obtenu par deux voies : l'une utilise des **alcooolates métalliques** en milieu alcoolique, l'autre des **dispersions colloïdales** en milieu aqueux. Un avantage de la voie minérale sur la voie organique, pour une application composite, réside dans la possibilité de préparer des **précurseurs beaucoup plus concentrés** en équivalents oxydes et donc d'accroître le rendement d'imprégnation de la préforme fibreuse et de réduire le nombre de cycles d'imprégnation. A titre d'illustration, dans une étude préliminaire, un sol précurseur de cordiérite a été préparé à partir d'alcooolates métalliques. A partir de ce sol, une dizaine d'imprégnations auraient été nécessaires pour obtenir la fraction volumique de fibres souhaitée. En outre, sa gélification étant très rapide, il ne pouvait pas être réutilisé pour les imprégnations ultérieures. En conséquence, il aurait fallu préparer plusieurs sols pour réaliser un seul pré-imprégné. Notre choix s'est donc porté sur la **voie colloïdale** pour des raisons de coûts des matières premières, de rapidité et de facilité de mise en oeuvre.

A aucun moment, le but du présent travail n'a été d'améliorer les procédés sol-gel qui existaient pour synthétiser la cordiérite, ni de faire une étude approfondie des mécanismes qui régissent la transition sol-gel, pour accéder à une meilleure compréhension des phénomènes. Le développement d'une composition optimisée de matrice n'était pas non plus l'enjeu. **L'objectif de la première partie de ce travail** a été d'identifier et de mettre en oeuvre une matrice qui permettrait de **développer un composite, support expérimental à l'étude du matériau d'interphase (i. e. le nitrure de bore) et à son comportement en environnement oxydant.**

Références bibliographiques.

- (1) - E. BISCHOFF, M. RUHLE, O. SBAIZERO and A.G. EVANS, "Microstructural studies of the interfacial zone of a SiC-fiber-reinforced lithium aluminum silicate glass-ceramic", *J.Am.Ceram.Soc.*, 72 (5), 741-745, (1989).
- (1bis) - C. LABRUGERE, "Influence de l'évolution physico-chimique des fibres et de la zone interfaciale fibre/matrice sur le comportement mécanique des composites SiC/C/SiC et SiC/MAS-L après vieillissement thermique sous atmosphère contrôlée", Thèse de l'Université de Bordeaux I, n°998 (1984).
- (2) - C.H.DRUMMOND III et N.P.BANSAL, "Crystallization of a barium-aluminosilicate glass", *Ceram.Eng.Sci.Proc.*, 10 (9-10), 1485-1502, (1989).
- (3) - P.W. Mc MILLAN, dans *Glass-Ceramics*, Academic Press, Ed.J.P.ROBERTS et P.POPPER, (1979).
- (4) - V.S.R. MURTHY, L. J IE et M.H. LEWIS, "Interfacial microstructure and crystallization in SiC-glass ceramic composites", *Ceram.Eng.Sci.Proc.*, 10, (7-8) , 938-951, (1989).
- (5) - V.S.R. MURTHY et M.H. LEWIS, "Matrix crystallization and interface structure in SiC-celsian composites", *Br.Ceram.Trans.J.*, 89, (5), 173-174, (1990).
- (6) - C.H.DRUMMOND III, W.E.LEE et N.P.BANSAL, "Crystallization behavior and properties of BaO-Al₂O₃-SiO₂ glass matrices", rapport de la NASA n°185209, février, (1990).
- (7) - N.P. BANSAL et M.J. HYATT, "Crystallization kinetics of BaO-Al₂O₃-SiO₂ glasses", *Comptes-rendus de 90th annual meeting of the American Ceramic Society*, Cincinnati, 1-5 mai, (1988).
- (8) - K.WATANABE et E.GIESS, "Coalescence and crystallization in powdered high cordierite glass", *J.Am.Ceram.Soc.*, 68 , C102-C103, (1985).
- (9) - J.C. BERNIER, J.L. REHSPRINGER, S. VILMINOT et P. POIX , "Synthesis and sintering comparison of cordierite powders", *Mater.Res.Symp.Proc.*, 73, (*Better ceramics through chemistry II*), 129-134 , (1986).

- (10) - Y.J. OH, T.S. OH, H.J. JUNG, "Microstructure and mechanical properties of cordierite ceramics toughened by monoclinic ZrO₂", J.Mater.Sci., 26, 6491-6495, (1991).
- (11) - J.C. BROUDIC, J. GUILLE, et S. VILMINOT, "Properties of sol-gel ceramics and vitroceramics with the cordierite composition", EUROCERAMICS, vol.2 , Editeurs G.de WITH, R.A.TERPSTRA et R.METSELAAR, 182-186, (1989).
- (12) - V. DURGA NAGESWAR RAO et D.F. BEAL, "Ceramics materials development for low expansion, high strength MAS bodies to be used in ceramic matrix systems", Proc.Army Mater.Technol.Conf., 5, Ceram.High Perform.Appl., 369-384, (1978).
- (13) - D.W. JOHNSON Jr, " Sol-gel processing of ceramics and glass", Am.Ceram.Soc.Bull., 64 (12), 1597-1602, (1985).

CHAPITRE I

NICALON / BN / MAS-MATRIX COMPOSITES PREPARED ACCORDING
TO A SOL-GEL ROUTE - 1 - PROCESSING.

1 - INTRODUCTION.....	73
2 - EXPERIMENTAL PROCEDURE.....	76
2. 1 - Matrix materials.....	76
2.1.1 - Undoped MAS-precursor sol preparation.....	76
2.1.2 - Doped MAS-precursor sol preparation.....	77
2.1.3 - Calcination of the matrix precursor gels.....	78
2. 2 - Composite fabrication.....	79
2.2.1 - Reinforcement and coating.....	79
2.2.2 - Prepreg preparation.....	80
2.2.3 - Hot-pressing.....	80
2. 3 - Material characterization.....	81
3 - RESULTS.....	82
3. 1 - Gel calcination.....	82
3. 2 - Crystallization behavior of calcined gel powders.....	83
3.2.1 - Undoped gel.....	83
3.2.2 - Boron-doped gel.....	84

3. 3- Hot pressing of undoped MAS-matrix composites.....	85
3.3.1 - <i>Undoped MAS matrix</i>	85
3.3.2 - <i>Hot pressing of doped MAS-matrix composites.....</i>	86
3. 4 - Optimal hot-pressing conditions.....	87
3. 5 - Crystallization state of the B₂O₃-doped MAS-matrix in the composite.....	88
3. 6 - Chemical compatibility of the BN-fiber coating with the B₂O₃ - doped MAS-matrix.....	89
4 - DISCUSSION.....	89
4. 1 - Crystallization of the undoped calcined MAS-gel.....	89
4. 2 - The B ₂ O ₃ - doped MAS-matrix.....	91
5 - CONCLUSION.....	94
REFERENCES.....	94

NICALON / BN / MAS-MATRIX COMPOSITES PREPARED ACCORDING TO A SOL-GEL ROUTE - 1 - PROCESSING.

N. Ricca, A. Guede, R. Paillet and R. Naslain

Laboratoire des Composites Thermostructuraux

(UMR 47, CNRS-SEP-UB1), Domaine Universitaire

3, allée de la Boétie, 33600-Pessac, France.

ABSTRACT

Nicalon/ BN/ MAS composites are prepared according to a sol impregnation/ calcination/ hot-pressing route. The matrix precursor is an hydrosol consisting of a mixture of two sols (silica and boehmite) and a salt (magnesium nitrate) corresponding to stoichiometric cordierite. The hydrosol is doped with boron oxide (as diammonium tetraborate) in order to achieve full densification under conditions (1200°C ; 15 MPa ; 30 min) compatible with the limited thermal stability of Nicalon fibers. In the as-processed composites, the matrix is actually a mixture of mullite and a glassy phase, with a small amount of spinel. Further annealing at 1200°C converts the matrix into α -cordierite. However, this conversion is not complete and the annealing treatment lowers the tensile failure strength at ambient. The BN fiber CVD-coating appears to be compatible with the B₂O₃-doped MAS-matrix and processing conditions..

KEY WORDS MAS-matrix composites, cordierite, processing, sol-gel hot-pressing, BN-interphase.

1 - INTRODUCTION

Fiber reinforced silica-based glass-ceramic matrix composites have been the subject of a continuous effort of research, during the past two decades with a view to structural applications at medium temperatures (800-1000°C) in oxidizing atmospheres. Glass-ceramic matrices offer a number of advantages : (i) their composition and therefore their properties can be widely varied, (ii) the porosity of the composites processed by hot-pressing is very low (with the result that the composites are liquid - and gas - tight) and (iii) they exhibit a high oxidation resistance potential. Moreover, glass-ceramic matrices can be densified in the glassy state by viscous flow sintering and converted into a ceramic (or ceramed) by subsequent annealing at high temperatures. All these features explain that glass-ceramic matrix composites have been often chosen as **model composites** in studies dealing with fiber-matrix bonding (1-6).

It is now well established that for a given reinforcement, matrix chemistry and processing conditions play a key role in the composite mechanical behavior (2-3, 5-6). In particular, the chemical stability of the fiber and the matrix with respect to each other on the one hand, and the microstructural stability of the fiber-matrix interfacial zone, on the other hand, are essential for maintaining the structural integrity and the mechanical properties of the composites during long exposures at high temperatures in corrosive atmospheres. The high strength and toughness of glass-ceramic matrix composites are directly governed by the occurrence of a rather low fiber-matrix bonding during processing which is itself related to the formation of a thin **carbon-rich interfacial layer** referred to as the interphase (2-3). This interphase acts as a "fuse", deflecting the matrix microcracks parallel to the fiber axis and avoiding thus the early failure of the fibers. In glass-ceramic matrix composites, the interphase is usually formed in-situ during the hot-pressing step as a result of chemical reactions between the fiber and the matrix or/and some surface decomposition of the fiber (e.g. the metastable Si-C-O Nicalon fiber).

Another important parameter controlling the fiber-matrix bonding is the sign and the level of the **residual mechanical stresses** arising in the composite after processing from coefficient of thermal expansion (CTE) mismatch : too high radial compressive residual stresses increasing the fiber-matrix bonding and being usually detrimental. A further advantage of glass-ceramic matrices lies in the fact that their CTE can be tailored by changing their chemical composition or/and microstructure. As an example, in composites fabricated with Nicalon fibers ($\alpha_f \sim 3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), the use of a LAS-matrix ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ mixture) results in tensile residual radial stresses at the interface (since $\alpha_m \sim 1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ for β -spodumene) whereas that of a CAS-matrix ($\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ mixture) yields compressive residual radial stresses (since $\alpha_m \sim 5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ for anorthite) (4, 7-9). **MAS-matrices** ($\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ mixtures), such as stoichiometric α -cordierite ($5 \text{ SiO}_2, 2 \text{ Al}_2\text{O}_3, 2 \text{ MgO}$) whose CTE is about $2 - 2.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (8-15), also seem to match rather well the Nicalon fiber from a CTE standpoint.

Sol-gel techniques provide an efficient route for the preparation of glasses or glass-ceramics (including cordierite) of high purity and well-controlled composition (11-12,16-23). Within the scope of the fabrication of a composite from continuous fibers or fabrics, the use of a sol results in a much better and easier infiltration of the fiber bundles than that currently achieved via the conventional slurry process (the glass particles in the slurry being often as large as $50 \text{ } \mu\text{m}$). Besides, the high specific surface area and related reactivity of the powder resulting from the calcination of a gel (with grain size often at the nm-scale) have several important advantages (24-28): (i) they yield more uniform matrix microstructure, (ii) they lower the pressing step temperature, preventing thus an excessive degradation of the fiber and the interphase (e.g. when it is a fiber precoating) and (iii) they may even suppress the need of nucleating agents (calcined gels undergoing spontaneously crystallization at low temperatures).

There are two main ways for preparing a glass according to a sol-gel route. The first, referred to as the **alkoxide route**, is the hydrolysis and polymerization of a mixture of alkoxides in

an alcoholic medium. The preparation of cordierite according to this route is well documented, cordierite being a potential packaging material in electronic devices (11-13, 16, 29-34). However, the alkoxide route exhibits some drawbacks such as the retention of residual carbon in the calcined gels and a large number of parameters to control (the hydrolysis conditions being of great importance in multicomponent systems). The second, referred to as the **hydrosol route**, consists in destabilizing an aqueous colloidal suspension (i.e. an hydrosol) by changing the pH, adding electrolytes or increasing the temperature (35-41). The hydrosol route has been reported to be unsuitable for the preparation of a glass owing to an early crystallization of the calcined gel (40-41). In contrast, this early crystallization might become advantageous for the preparation of glass-ceramics, as already mentioned. Finally, the oxide content of hydrosols is much higher than that of alkoxy-derived sols, increasing thus the infiltration yields of fiber preforms.

Lowering the temperature of the hot-pressing step through the use of highly reactive calcined gels, although it is advantageous from the viewpoint of sintering and limited fiber degradation, becomes a drawback for the in-situ formation of the carbon-rich interphase. Under such conditions, precoating the fibers with the interphase material prior to both the sol infiltration step and the hot-pressing step, seems to be a more appropriate way for tailoring the fiber-matrix bonding. Additionally such an approach allows one to use different interphase material since it decouples the interphase formation from the composite fabrication. A **boron nitride** interphase has been suggested as an alternative to carbon, both materials having closely related turbostratic layered structures (42-43). The poor oxidation resistance of the carbon interphase being the main cause of embrittlement in Nicalon/glass-ceramic composites (2, 4), replacing the carbon interphase by a BN-interphase is expected to improve the lifetime of the composites.

The aim of the present work was to establish the **feasibility of boron nitride as an interphase material in Nicalon/glass-ceramic composites** with a view to increase their lifetime in

oxidizing atmospheres at medium temperatures (typically 800-1000°C). A master MAS composition close to that of stoichiometric cordierite has been chosen as matrix material. The results are presented in three interrelated articles. The first part describes the preparation of a fully dense composite free of any matrix microcracking from a hydrosol precursor at a temperature lower than 1300°C. This composite is used subsequently as an experimental support for the study of the microstructure of the fiber-matrix interfacial zone (part 2) (44). The mechanical behavior of the composites and the effect of the environment are presented and discussed in part 3 (45).

2 - EXPERIMENTAL

2.1 - Matrix materials

Oxide mixtures with an overall composition corresponding to **stoichiometric cordierite** (i.e. 5 SiO₂, 2 Al₂O₃, 2 MgO), on the one hand, and three **doped cordierites**, on the other hand, have been envisaged as matrix materials and prepared according to a sol-gel procedure. The doping agents, namely BaO, P₂O₅ or B₂O₃, have been added to the master MAS-composition (with mass percentages less than 10 %) in order to reduce the viscosity of the matrix during the hot-pressing step. Additionally, they were expected to delay the crystallization of the calcined gels (permitting thus an easier infiltration of the fiber bundles) and to yield a more homogeneous matrix in terms of chemical composition and microstructure (8, 23, 46-51).

2.1.1 - Undoped MAS-precursor sol preparation

The precursor of the undoped MAS-matrix was a mixture of two aqueous colloidal dispersions, namely a **silica sol**⁽¹⁾, an **alumina sol**⁽²⁾ and a magnesium salt, **magnesium nitrate**.

(1) Ludox (grade AS40) with ammonium as stabilizing counter ion, from Du Pont de Nemours (40 wt.% SiO₂)

(2) Bacosol (grade 2C), a cationic dispersion of boehmite, from BA Chemicals (29 wt.% Al₂O₃)

The nitrate was preferred to the chloride for various reasons including the fact that HCl, which might be formed during the hot-pressing step, has been reported to react with the BN-fiber coating (which would be thus removed) by Bender *et al.* in their study of Nicalon/BN/ZrO₂-based matrix composites (42).

The flow chart for the preparation of the undoped MAS precursor (referred to as the **master sol** and noted **\$0 sol** in the following) is shown in Fig. 1a. The silica sol was first acidified in order to reach a pH-value low enough (i.e. pH < 6) to permit the addition of the magnesium nitrate without any destabilization of the silica colloidal dispersion (HNO₃ was added under continuous stirring and then the magnesium nitrate). The acidified boehmite sol was then added to the silica sol/MgNO₃ mixture (whose pH has been lowered to less than 2). A minimum amount of deionized water was finally added to the mixture to achieve a suitable viscosity while maintaining a concentration in equivalent oxides as high as possible. A continuous stirring was used during the whole process. The final white sol was observed to remain stable (under continuous stirring) during a time long enough to permit several impregnation cycles of the fiber fabrics.

2.1.2 - Doped MAS-precursor sol preparation

In a second step, doped-MAS hydrosols were prepared by adding a suitable source of BaO, P₂O₅ or B₂O₃ to the master \$0 sol.

For the **BaO-doped sol** (referred to as \$1 sol), barium nitrate was separately dissolved in hot water prior to be added to the master sol (with some difficulty arising from the extremely low solubility of barium nitrate in nitric aqueous solutions (52).

For the **P₂O₅-doped sol** (referred to as \$2 sol) preparation, the choice of the P₂O₅-source was again imposed by its solubility in water. AlPO₄ has been used by Bridge *et al.* in order to

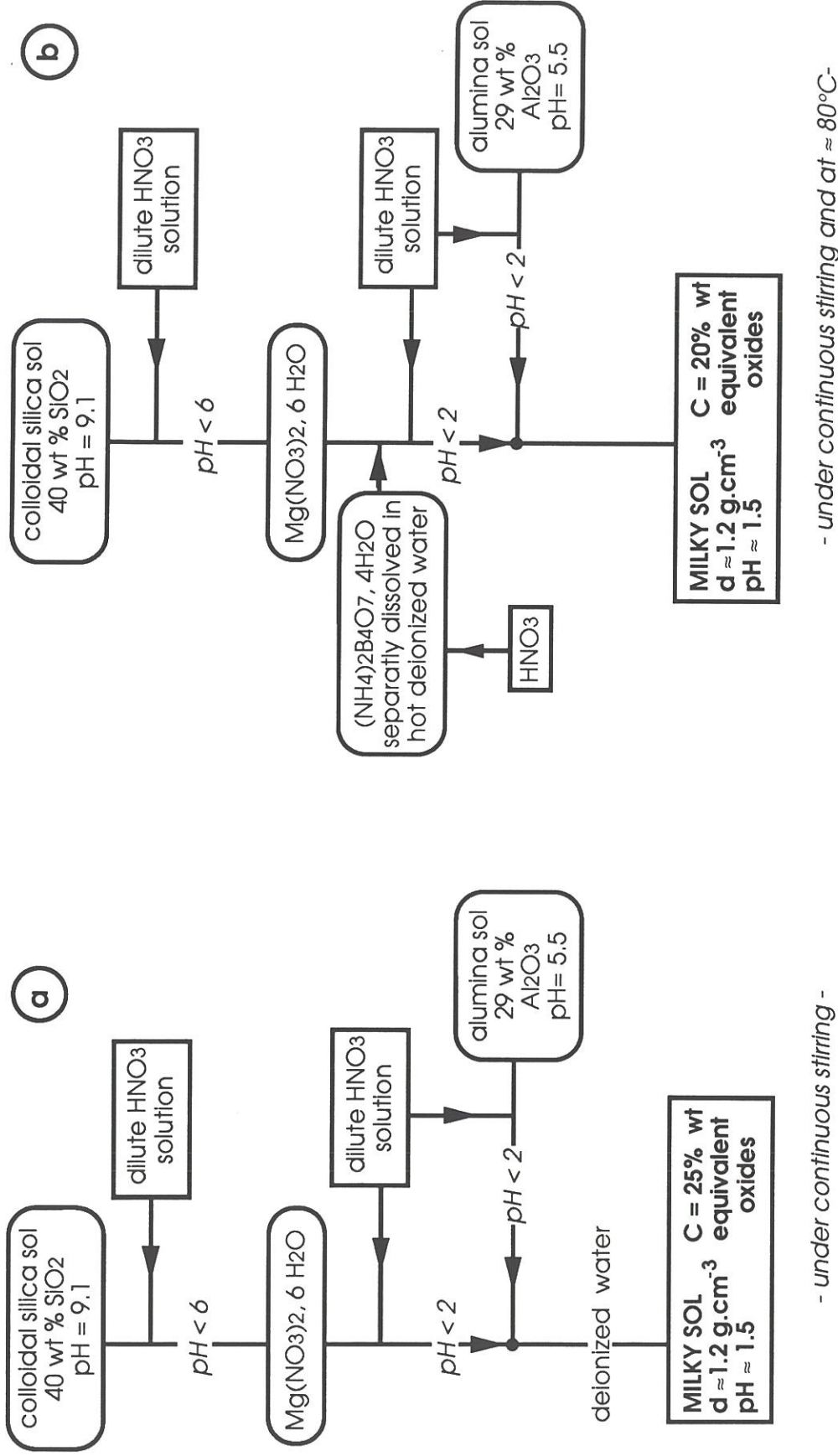


Figure 1 - Flow charts for the preparation of: **(a)** the master sol precursor of pure MAS - matrix and **(b)** the master sol precursor of B₂O₃-doped MAS - matrix.

lower the viscosity of a cordierite glass melt (AlPO_4 being easily accommodated by the silica glass network and preventing the volatilization of P_2O_5) (46). However, it appeared that AlPO_4 could not be employed in our processing route owing to its too low solubility in water. P_2O_5 has been introduced in the master sol according to two different ways : (i) as phosphoric acid in the \$2 sol (HNO_3 being replaced by H_3PO_3 in the preparation of the master sol depicted in section 2.1.1) or (ii) as an aqueous acidic solution ($\text{pH} \approx 1$) of $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ (\$'2 sol).

For the preparation of the **B_2O_3 -doped sol** (referred to as \$3-sol), the source of B_2O_3 was diammonium tetraborate dissolved in deionized water (Fig. 1b). The sol was maintained at about 80°C , in order to avoid the exsolution of the boron salt, under continuous stirring.

Generally speaking and whatever the composition, all the multicomponent hydrosols have been prepared with the highest possible concentrations in equivalent oxides in order to increase the impregnation yield of the fibrous fabrics per cycle and thus to decrease the number of cycles for achieving a given matrix volume fraction in the composites.

2.1.3 - Calcination of the matrix precursor gels

In order to characterize the undoped and doped MAS-matrices prior to their use in composites, **powders** were prepared from the sols. The sols were destabilized by heating in air at 60 - 100°C . The resulting products were ground in a mortar and the powders used for preliminary studies with a view to : (i) establishing the most suitable temperature-time calcination conditions to be used for the composite fabrication and (ii) investigating the crystallization process of the matrices in the absence of the fibers.

The calcination conditions were studied by **thermogravimetric analysis** (TGA) in argon ($P = 100$ kPa) at a heating rate of 200°C per hour, the sample being set in a platinum crucible and the temperature controlled with a Pt/Pt-10% Rh thermocouple. The powders were calcined at

temperatures up to 700°C with different ramps (from 1 to 5°C.min⁻¹) and isothermal plateau durations ranging from 10 to 60 min.

Crystallization of calcined gels was studied by X-ray diffraction (XRD) through firing experiments (ramp = 5°C.min⁻¹) performed up to 1300°C.

2. 2 - Composite fabrication

2.2.1 - Reinforcement and coating

Unbalanced fabrics (plain weave) of Si-C-O Nicalon fibers⁽³⁾, with 85 % of the fibers in one direction (direction 1) and only 15 % of the fibers in a perpendicular direction (direction 2) were used as reinforcement. Such a reinforcement still exhibits the ease of handling of fabrics materials (particularly during the impregnation with the sols). On the other hand, it was thought that the mechanical behavior of the composites (referred to as pseudo-1D or p-1D) in direction 1 would remain close to that of true 1D-composites owing to the high fiber volume fraction in this direction. The as-received fabrics were first desized by conventional treatment ⁽⁴⁾. Then, part of the fabric samples was precoated with a **film of boron nitride** (different thicknesses of BN being used). The boron nitride was infiltrated within the fiber bundles according to the isothermal/isobaric chemical vapor infiltration process (I-CVI), which has been described elsewhere (53). The precursor was a gaseous mixture of BF₃ and NH₃.

(3) Ceramic grade from Nippon Carbon, Tokyo (with a polyvinyl alcohol sizing, 500 filament tows in the warp direction and 250 filament tows in the weft direction). The fabrics were supplied by Brochier SA, France.

(4) Desizing was performed by dipping the fibers in hot water to remove the sizing and then by passing them through a furnace at ~ 500°C in air for a few minutes.

2.2.2 - Prepreg preparation

The fabrics (either uncoated or coated with BN) were immersed in the hydrosol and then dried in air at room temperature. Several impregnation/drying sequences were necessary to achieve a weight gain corresponding to a fiber volume fraction in the composite ranging from 40 to 45 % after firing. Then, disks (diameter : 80 mm) were stamped out of the green prepregs and stacked in a graphite die, **all the plies being orientated in the same direction.**

2.2.3 - Hot-pressing

The conversion of the green prepreg stack into a dense p-1D-composite was achieved by hot pressing under vacuum (residual pressure of the order of 1 Pa) (Fig.2). After a burnout step performed in the press, the material was heated up to the nominal sintering temperature (ranging from 1000 to 1200°C) at different heating rates (from 10 to 20°C.min⁻¹).

Shrinking occurring during the viscous flow sintering of the matrix material was monitored with a linear displacement transducer connected to the piston of the hydraulic press. The recording of the piston displacement versus time during hot pressing allowed the matrix softening and the densification process completion to be detected. As soon as the matrix was observed to flow significantly, pressure was applied uniaxially and maintained until the nominal sintering temperature was reached. Densification was assumed to be achieved when the sample thickness was observed to remain constant. When sintering was completed, the furnace power supply was turned off and pressure totally released during cooling.

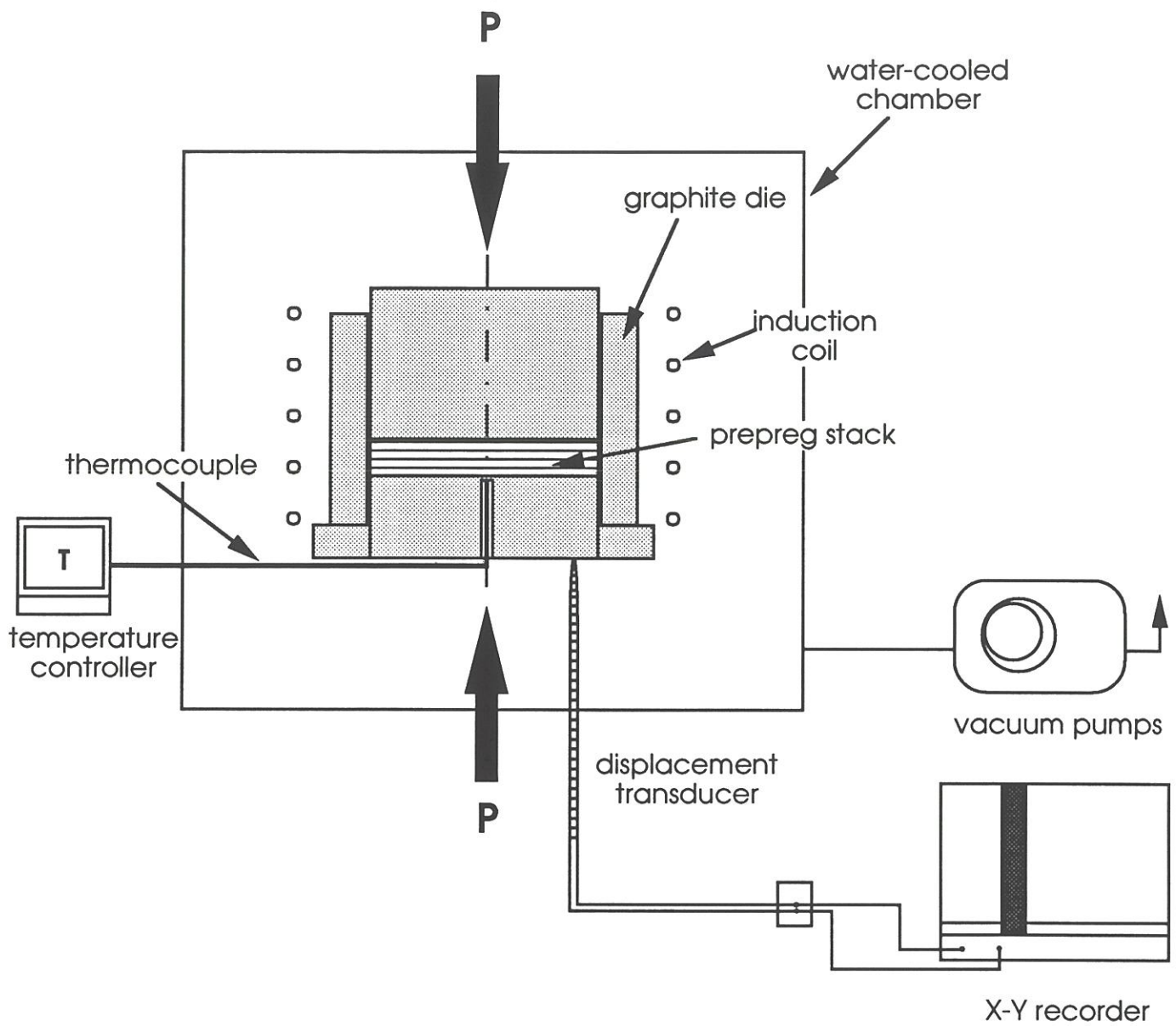


Figure 2 - Hot-pressing apparatus (schematic).

2. 3 - Material characterization

• The **apparent density** of the composites was measured on as-prepared composite samples according to an Archimedian technique in diethyl-1,2 phtalate (and not in water since BN deposited at low temperatures has been reported to be sensitive to moisture (54)). It has been calculated according to the following equation :

$$\rho \text{ (g.cm}^{-3}\text{)} = \frac{P_0}{P_0 - P_1} \rho_l \quad (1)$$

where P₀ and P₁ are the sample weights in air and when immersed in the liquid, respectively, and ρ_l is the density (in g.cm⁻³) of the diethyl-1,2 phtalate liquid.

The "**theoretical**" **density** of the composites was assessed by helium pycnometry assuming that the close porosity could be neglected (as supported by the polished cross-section micrographs).

The relative density is defined as the ratio between the apparent and the "theoretical" density. Finally, the **porosity** was derived from the relative density.

• Cross-sections of the composites were cut with a diamond saw and polished according to conventional techniques for optical microscopy observations and electron probe microanalysis (EPMA)⁽⁵⁾. Concentration (derived from X-ray line intensity) profiles along a direction perpendicular to the fiber-matrix interface, as well as 2D-maps were recorded using EPMA either in the energy dispersive (EDS) or wavelength dispersive (WDS) X-ray spectroscopy modes.

• Ion-milled⁽⁶⁾ thin foils were observed by transmission electron microscopy⁽⁷⁾ in both the bright field and selected area diffraction (SAD) modes.

⁽⁵⁾ CAMEBAX, from CAMECA, Courbevoie, France.

⁽⁶⁾ 600, from GATAN, USA.

⁽⁷⁾ 2000FX, from JEOL, Japan.

- The state of crystallization of the MAS-based matrices was characterized by **X-ray diffraction** (XRD)⁽⁸⁾ either on the surface of the as-processed composites or on powders (prepared from calcined gels with no fibers or by grinding the composites in an agate mortar). The measured $d(hkl)$ spacings were compared with those recorded from powders available on the market (e.g. cordierite powder⁽⁹⁾) and with the ASTM files.

3 - RESULTS

3.1 - Gel calcination

A calcination treatment was performed on the gels prior to the hot-pressing step, in order to convert the gel deposited onto the fibers into an amorphous solid layer.

The **calcination conditions** have been worked out on the basis of TGA-experiments performed on dried gel powders and fiber preforms impregnation, for different temperatures and times. An example of TGA-curve is shown in Fig.3 for a powder resulting from the drying and grinding of the S0-hydrosol. A first weight loss occurs rapidly as temperature is raised up to about 200°C. This weight loss is important, i.e. of the order of 35 % and accounts for about 2/3 of the overall weight loss during the calcination treatment. It is related to an evolution of **water**. The second weight loss, accounting for the remaining 1/3, occurs between 250 and 600°C and is related to the decomposition of **magnesium nitrate** and **boehmite**. Finally, no more weight change is observed when the calcined gel is further fired up to 1200°C.

(8) D 500, diffractometer (CuK α), from Siemens, Germany.

(9) BaikaloX SAM 194 CR, from Baikowski,

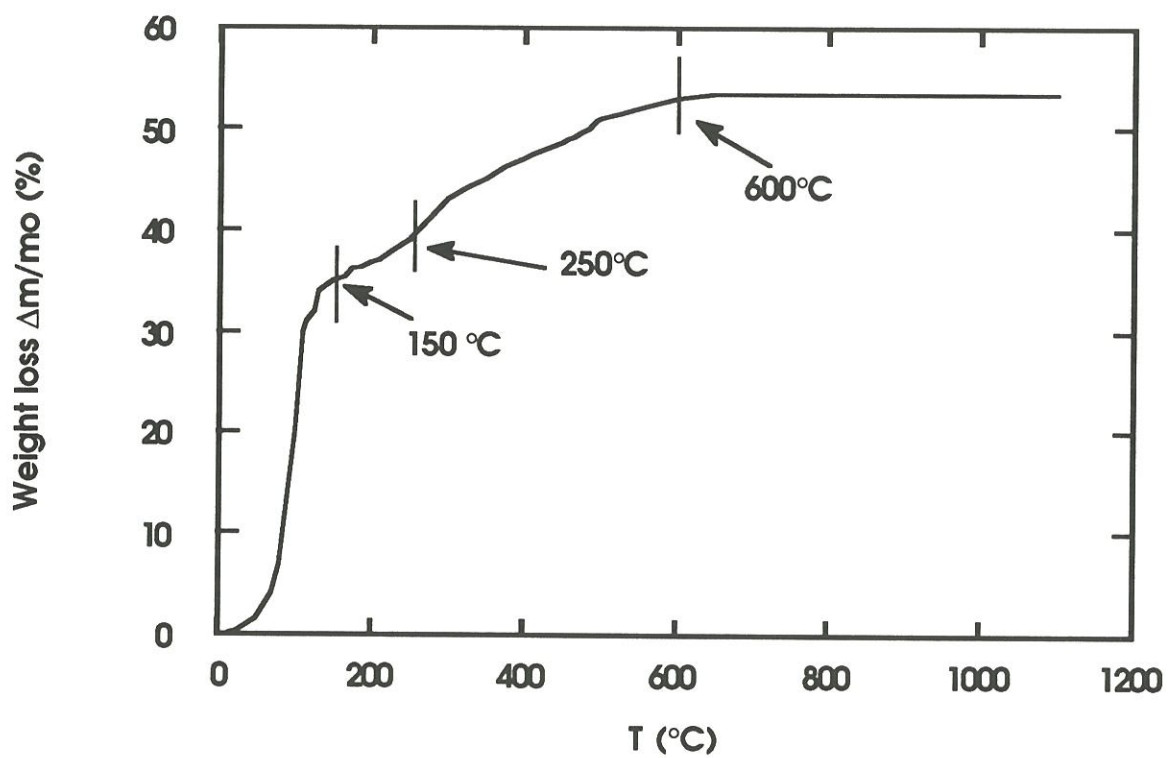


Figure 3 - TGA of a gel powder obtained from the S_0 hydrosol (200°C/h, argon, 100 kPa).

(a)

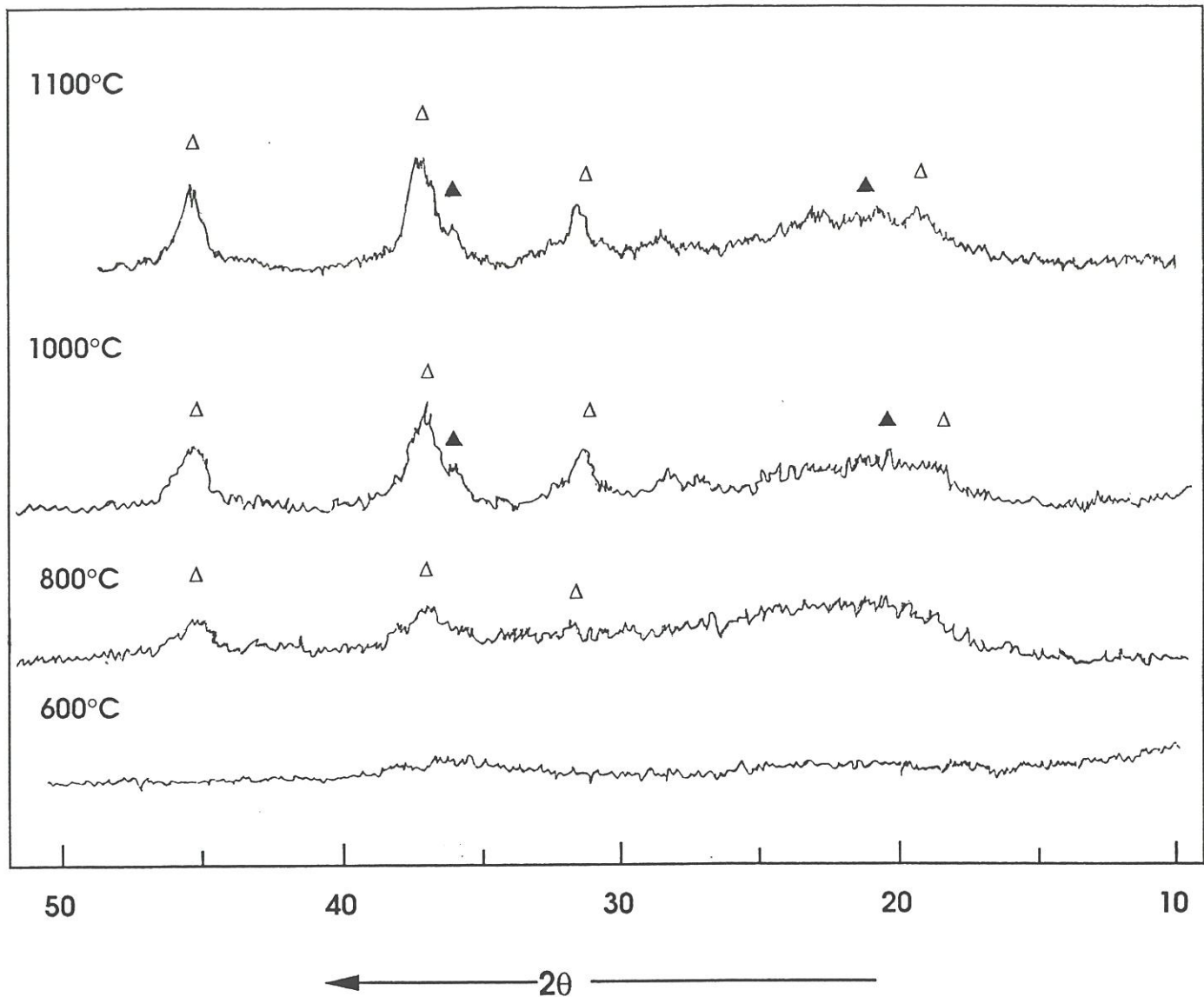


Figure 4 - Debye-Scherrer patterns ($\text{Cu K}\alpha$) of calcined MAS-gel powders after firing at: (a) 800 to 1100°C and (b) 1100-1300°C (ramp : 5°C per min.; cumulative one hour isothermal plateaus at nominal temperatures). Peak assignment: \bullet α -cordierite; Δ spinel and tentatively : \blacktriangle cristobalite; \circ μ - cordierite.

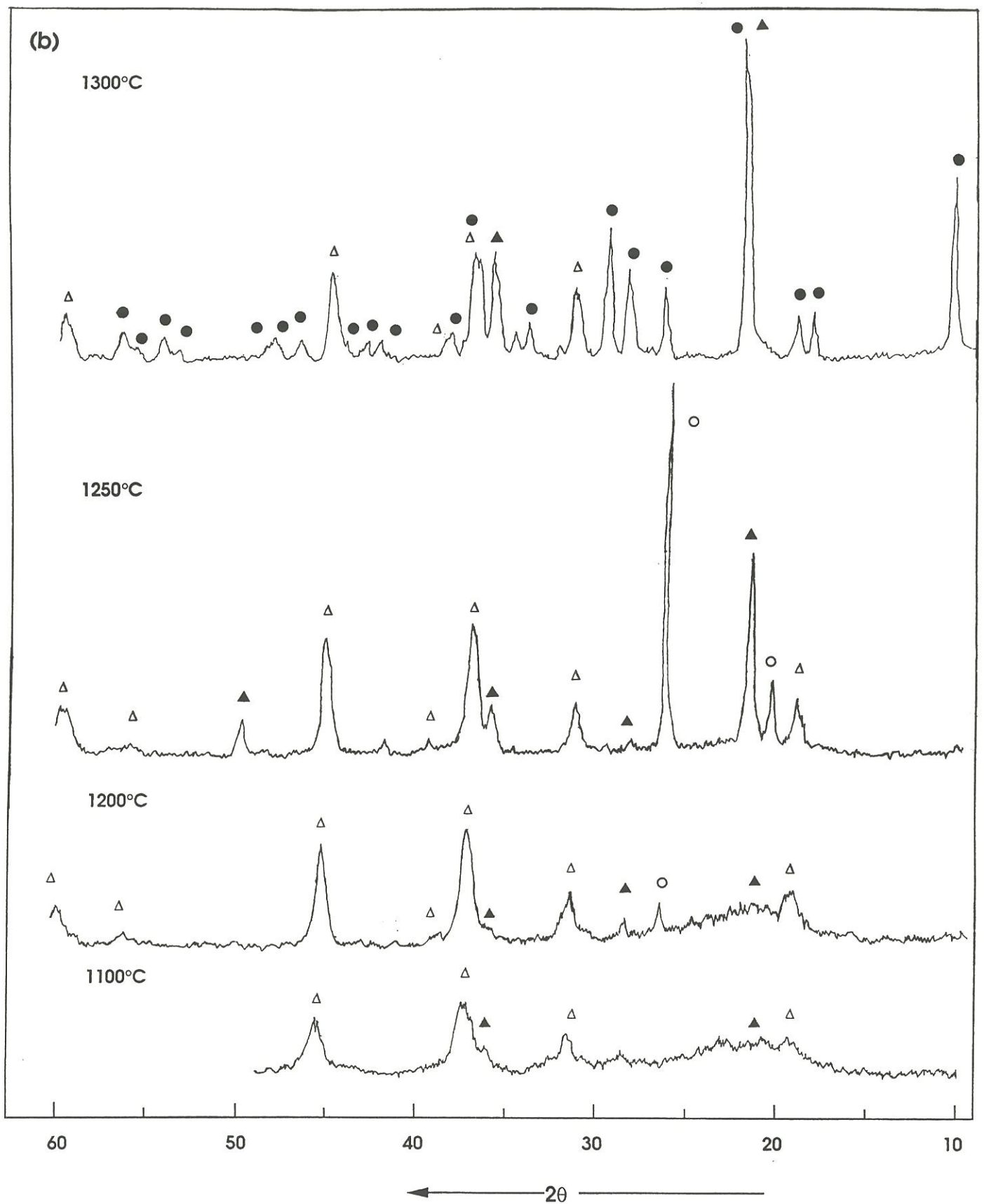


Figure 4 - Debye-Scherrer patterns ($\text{Cu K}\alpha$) of calcined MAS-gel powders after firing at: (a) 800 to 1100°C and (b) 1100-1300°C (ramp : 5°C per min.; cumulative one hour isothermal plateaus at nominal temperatures). Peak assignment: ● α -cordierite; Δ spinel and tentatively : \blacktriangle cristobalite; o μ -cordierite.

From these experimental results, a calcination treatment consisting in **three isothermal plateaus** (at 200, 400 and 600°C) separated by slow heating periods (ramp : 3°C.min⁻¹) was selected. A **slow enough heating rate** was observed to be necessary to remove as completely as possible the volatile species present in the gels, especially the OH⁻ species being known to act as a crystallization catalyst (the matrix has to remain in its glassy state until full densification is achieved).

3. 2 - Crystallization behavior of calcined gel powders

Crystallization may compete with viscous flow sintering during the high temperature densification step under pressure, an early crystallization of the glassy matrix hindering its densification. Furthermore, the presence of the fibers with a high overall surface area (here $V_f \sim 40\%$), acting as inclusions or "impurities" (which promote heterogeneous nucleation (47, 49)) as well as the pressure (which is applied to the material during the densification step) may also contribute to favor the crystallization of the glassy matrix.

Preliminary **firing experiments** were then performed, on calcined undoped and boron-doped MAS-gels, at temperatures ranging from 700 to 1300°C (heating rate : 5°C.min⁻¹, isothermal plateau of 1 hr at nominal temperature), in order to assess the intrinsic crystallization behavior of the material.

3.2.1 - Undoped gel

Calcined undoped MAS-gels (corresponding to stoichiometric cordierite composition) remain amorphous up to about 800°C. Moreover, the state of crystallization is still very poor after annealing at 1000°C, the XRD-pattern exhibiting only a few broad peaks of weak intensities assigned to a **spinel type phase** (Fig. 4).

As temperature is raised from 1000 to 1250°C, several crystalline phases are formed including **spinel** (with broad peaks). Both **crystalite** and a β -quartz type phase (which might be the transient metastable μ -**cordierite**) are simultaneously formed beyond about 1200°C.

The onset of crystallization of the expected α -**cordierite phase** is apparent only after firing at 1300°C. μ -cordierite is apparently consumed totally to give rise to α -cordierite but even under such conditions the formation of α -cordierite is far from being complete as suggested by the presence of additional lines in the XRD-pattern assigned to spinel and tentatively to crystalite remaining at least partly unreacted.

One should emphasize that the Debye-Scherrer patterns of α -cordierite, μ -cordierite and crystalite have common lines. Additionally, some change in both the d_{hkl} and I/I_0 values was observed with respect to the ASTM files. As a result, there was some uncertainty in the assignment of the Debye-Scherrer pattern lines of the materials fired in the intermediate 1100-1300°C temperature range (this feature will be further discussed in section 4.1).

3.2.2 - Boron-doped gel

The XRD-patterns of boron-doped gels (corresponding to 90% MAS of cordieritic composition and 10% B_2O_3 by weight) calcined at 600°C and fired during one hour at a temperature ranging from 800 to 1300°C, are shown in Fig. 4bis.

The calcined residue remains **amorphous** up to about 800°C. The first crystalline phase which is formed, mainly within the 800-900°C temperature range is a spinel, as already reported for the undoped calcined MAS-gel. When the firing temperature is further raised, **mullite** and then α -**cordierite** are formed, mainly at the expense of the spinel and glassy phases. At 1200-1300°C, the main crystalline phase is α -cordierite but mullite is still present in noticeable amount.

It thus appears that the main effect of the B_2O_3 -dopant is to favor the formation of mullite at intermediate temperatures.

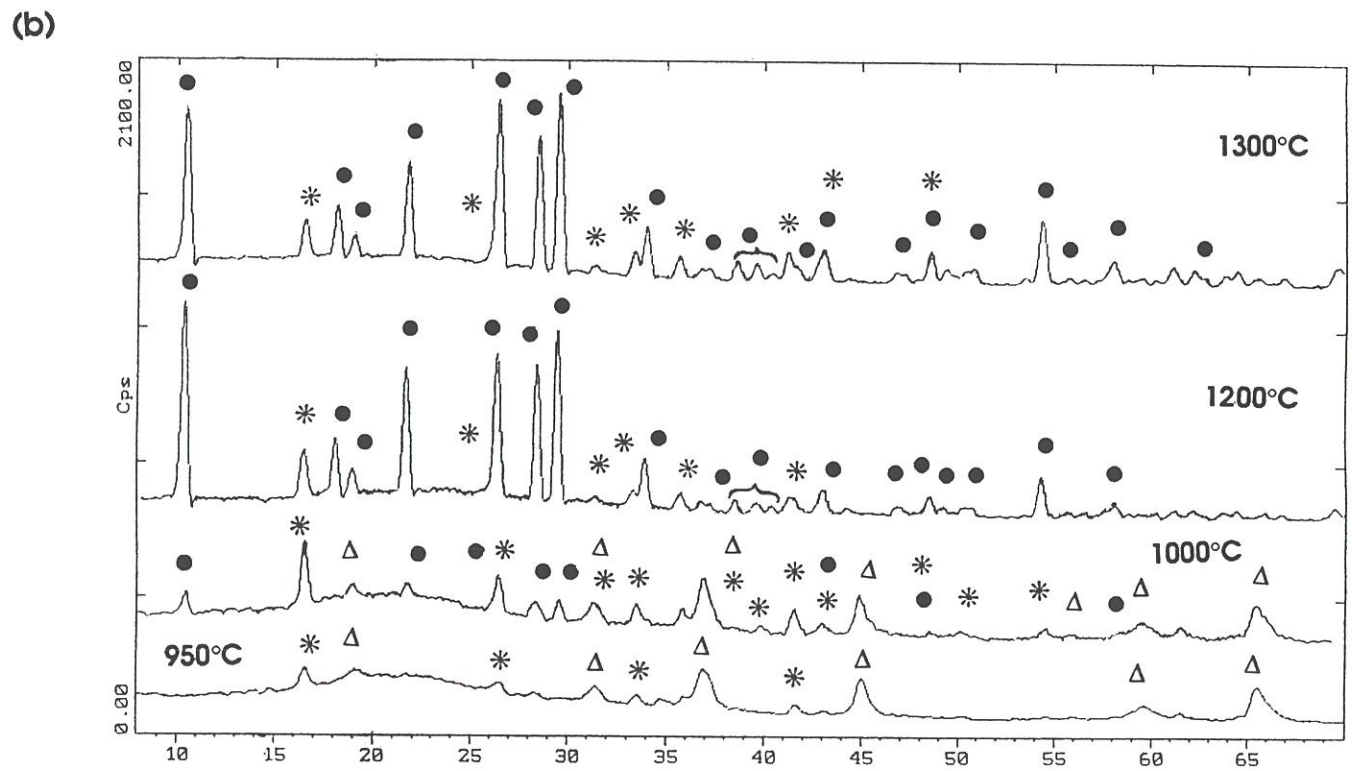
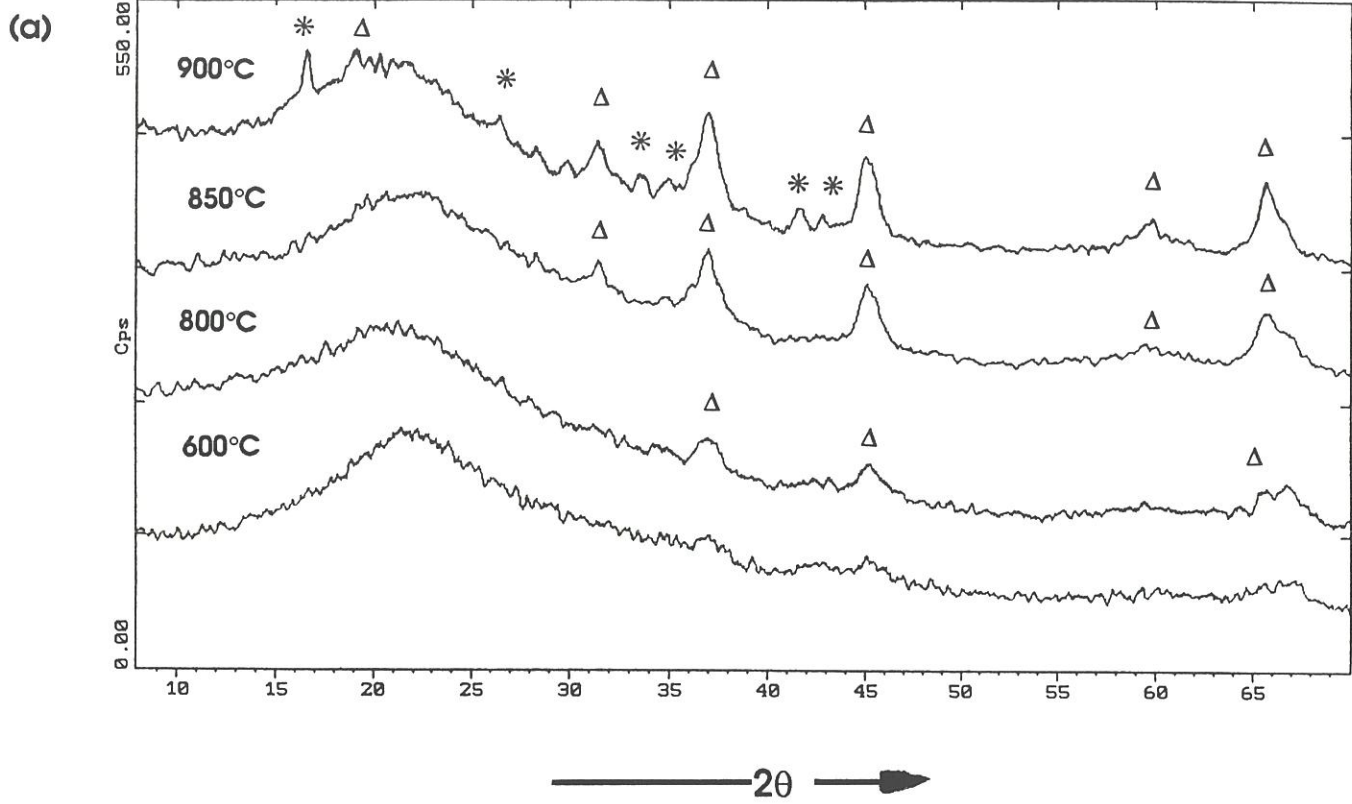


Figure 4 bis - Debye-Scherrer patterns (Cu $K\alpha$) of boron-doped MAS-gel powders calcined at 600°C and fired one hour at temperatures ranging from: (a) 800 to 900°C and (b) 950 to 1300°C (ramp : 5°C per min.). Peak assignment: Δ spinel; \bullet α -cordierite; * mullite.

3. 3 - Hot pressing of MAS-matrix composites

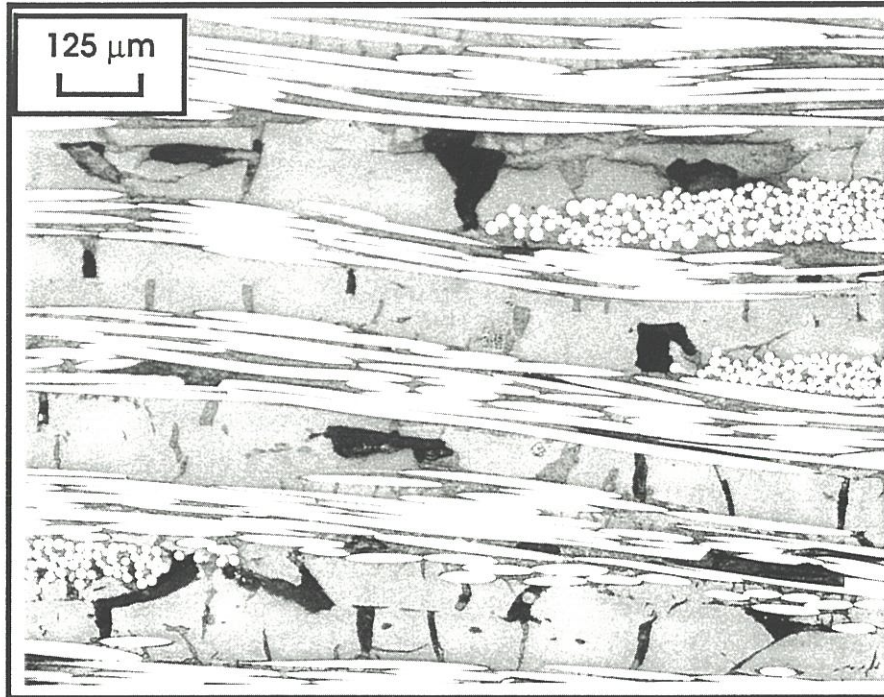
3.3.1 - Undoped MAS matrix

Stacks of p-1D prepregs, prepared from Nicalon fabrics and undoped MAS-hydrosols, were calcined in-situ in the press die as said in section 3.1 and hot-pressed uniaxially under vacuum under various temperature/heating rate conditions. It appears from the results of these experiments that the **heating rate**, beyond 600°C, has an important effect on the densification.

With a **low heating rate**, i.e. $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, no densification shrinkage (related to the expected viscous flow sintering of the matrix) was ever detected with the linear displacement transducer connected to the piston of the press (Fig. 2). Under such conditions and as shown in Fig. 5a, the matrix infiltration within the fiber bundles was not satisfactorily achieved and the composites exhibit many voids and cracks.

Conversely, when the **heating rate was raised**, i.e. to $15\text{-}20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, the softening of the matrix and its shrinkage by viscous flow sintering were indeed observed. The onset of the matrix viscous flow occurred at about 800-830°C, a temperature range which is consistent with the T_g-value reported for cordieritic glass (12, 31, 33, 55-58). However, at such low temperatures, the viscous flow of the glassy matrix was very slow. Thus, pressure was not applied on the prepreg stack until the viscosity of the matrix was low enough, i.e. for temperatures higher than about 900°C. Then, pressure was maintained up to the end of the densification step. Varying the heating rate from 15 to $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ had seemingly no significant influence on the onset of the matrix softening and flow. At a temperature of 1200°C (still compatible with the Si-C-O Nicalon fibers) and under a pressure of 25 MPa, the thickness of the composite plate (as measured in-situ) and thus the state of densification remained constant after about 20 min. Such hot-pressing conditions led to composites with a density of 94% theoretical. However, despite the fact that

(a)



(b)

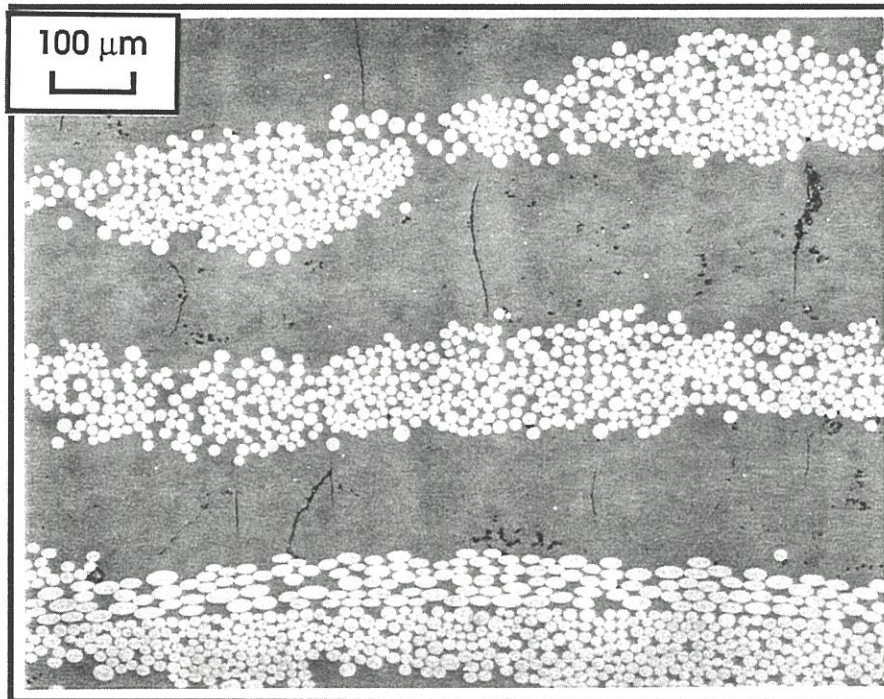


Figure 5 - Optical micrographs of undoped MAS-matrix composites showing the influence of the heating rate. The hot-pressing was performed **(a)** at 1100°C under 25 MPa (duration from 30 to 80 min) and with a ramp of 10°C/min, **(b)** at 1200°C (30 min) under 25 MPa and with a ramp of 20°C/min.

the infiltration of the fiber bundles by the matrix was much better than that observed for lower heating rates, the matrix-rich regions between the plies exhibited **cracks normal to the plies**, as shown in Fig. 5b. It thus appeared that the use of undoped cordieritic MAS gels could not yield defect free composites, at least under the hot-pressing conditions used in present work (i.e. relatively low temperatures).

3.3.2 - Doped MAS-matrix composites

The **BaO-doped** (BMAS) matrix softening was observed to occur at about the same temperature as that reported in section 3.3.1 for the undoped MAS-matrix. The enhanced sintering ability of the matrix through the use of the BaO-doping oxide, was apparent from the analysis of the optical micrographs : the matrix has penetrated in-depth in the fiber bundles and more importantly, it did not exhibit cracks. However, density data (Table I) showed that the degree of densification actually achieved (at 1100°C and under 25 MPa) was still too low (i.e. the overall porosity was over 10%). Besides, EPMA-data showed that there was an **inhomogeneous distribution of barium** in the matrix, barium being present mainly in the regions of high local fiber volume fractions. This non-uniformity of the BaO-distribution was thought to be a drawback and thus BaO was not selected as a doping oxide for the final composition of the MAS-matrix.

Both **P₂O₅** and **B₂O₃** are known to be glass network formers and have been reported to behave in a similar manner in silica-based glasses (59). However, the experiments carried out in present work with P₂O₅-doped MAS-gels (\$2 and \$'2 hydrosols) have shown that the addition of P₂O₅ to the MAS master composition did not result in any significant improvement in the densification process with respect to pure MAS composition. The matrix softening has never been observed under the hot-pressing conditions used for the undoped MAS matrix. As a result, the composites prepared from the two P₂O₅-doped gels (\$2 and \$'2 hydrosols) exhibited a high

MATRIX	1000°C		1100°C	1200°C		
	11 MPa	25 MPa	25 MPa	11 MPa	15 MPa	25 MPa
C	-	very poorly densified	-	-	-	94% + cracks
90 wt % C- 10 wt % B ₂ O ₃	87%	85 %	94%	96%	99%	98.5%
90 wt % C- 10 wt % BaO	-	-	88 %	-	-	-
90 wt % C- 10 wt % P ₂ O ₅	-	-	-	-	80%	

Table I - Relative densities for composites prepared with undoped MAS-matrix of cordieritic compositions (C) and doped compositions for various hot-pressing conditions (heating rate: 20°C.min⁻¹).

level of porosity (Table I) as well as numerous voids and microcracks (Fig. 6). Conversely, excellent results have been obtained with **the B₂O₃-doped MAS-matrix** (S3 hydrosol). The composites were: (i) **almost fully dense** (with a density as high as 98-99% theor. for T = 1200°C and P = 15-25 MPa) (Table I) although the onset of the matrix softening was still in the same temperature range, and (ii) free of any microcracks and voids (Fig. 7b). Finally, EPMA-data (Fig. 8) suggested that the constitutive oxides, including B₂O₃, were much more uniformly distributed in the B₂O₃-doped matrix than in the pure MAS-matrix.

3. 4 - Optimal hot-pressing conditions

The final sintering temperature (i.e. that of the isothermal plateau) was varied from 1000 to 1200°C in order to establish whether MAS-matrix composites fabricated according to a sol-gel route could be processed at a temperature lower than that (i.e. about 1300°C) commonly used in the conventional slurry route.

Although the softening of the MAS-matrix (either pure or doped) occurred at about 800°C and was already significant at 900°C, as previously mentioned, all the composites hot-pressed at 1000°C exhibited a relatively high residual porosity (e.g. about 15% for the B₂O₃-doped matrix) which could not be lowered in a significant manner by increasing the pressure from 11 to 25 MPa (Table I). Increasing the sintering temperature from 1000 to 1100°C was observed to reduce significantly the overall porosity, at least for the B₂O₃-doped matrix composites. However, it was only when the temperature was raised to **1200°C**, that the composites prepared from the B₂O₃-doped MAS-gel were almost fully dense (density of 99% theor. after 30 min under 15 MPa) and with **no apparent matrix cracks**. At this optimal temperature, a pressure of about 15 MPa was enough to achieve a density close to theoretical.

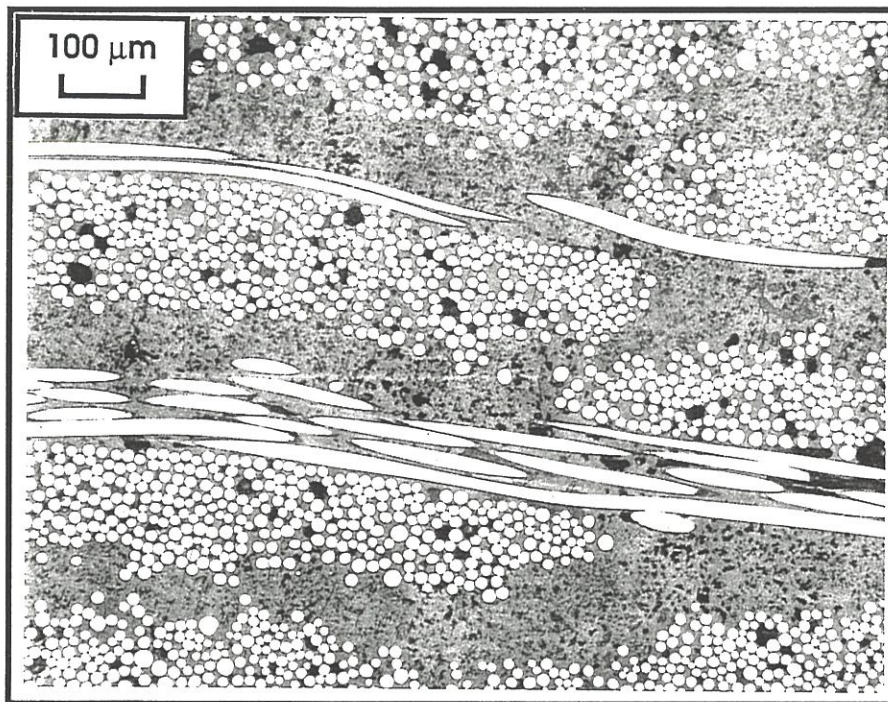


Figure 6 - Optical micrograph of a P₂O₅ - doped MAS - matrix composite (sol S2). The hot-pressing was performed at 1200°C under 25 MPa and with a ramp of 20°C/min.

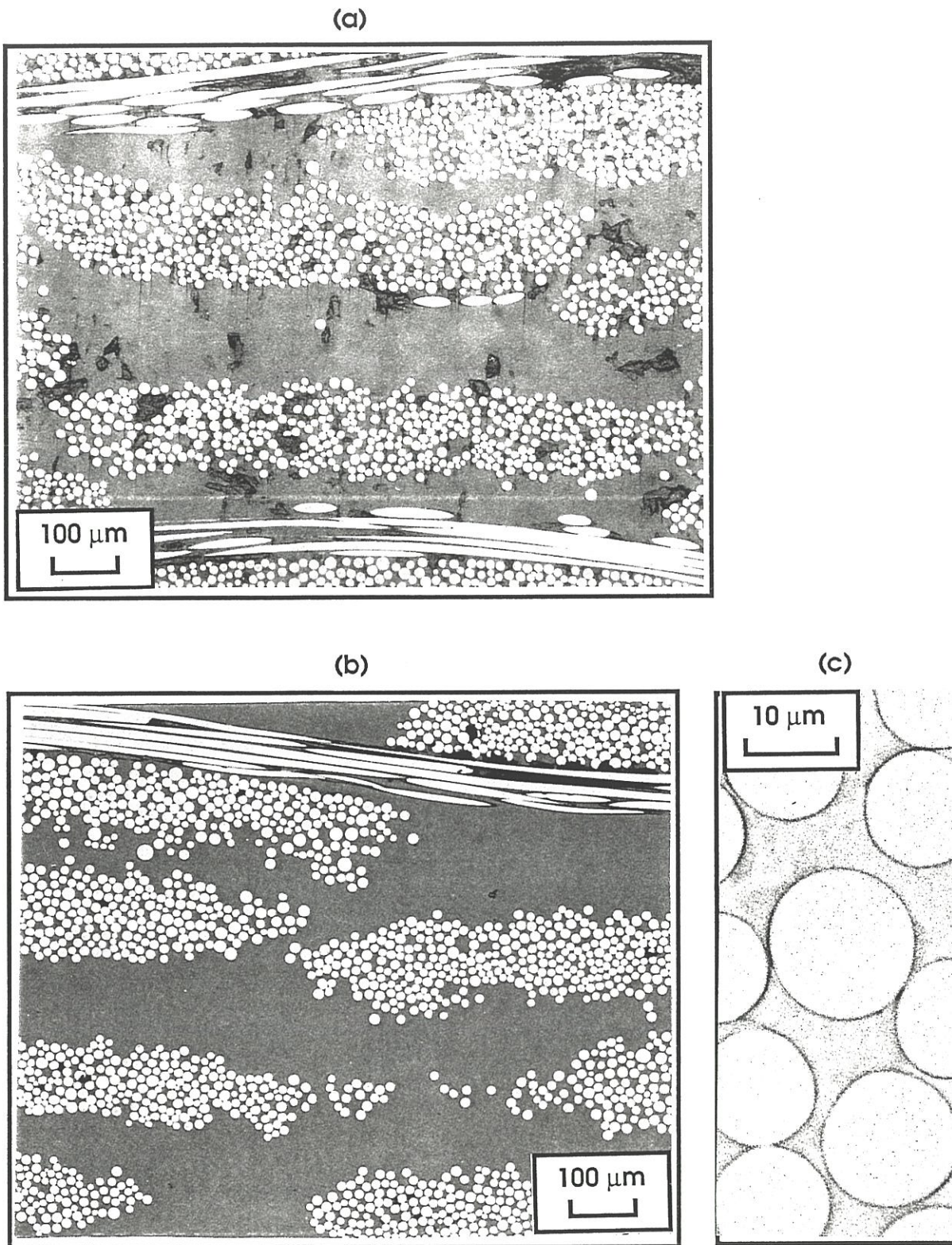


Figure 7 - Optical (a, b) and electron backscattered (c) micrographs of B_2O_3 - doped MAS - matrix composites. The hot-pressing was performed with a ramp of $20^\circ C/min$ at (a) $1000^\circ C$, and (b) and (c) $1200^\circ C$ (15 MPa). (The dark ring around each fiber, shown in (c), is the BN coating).

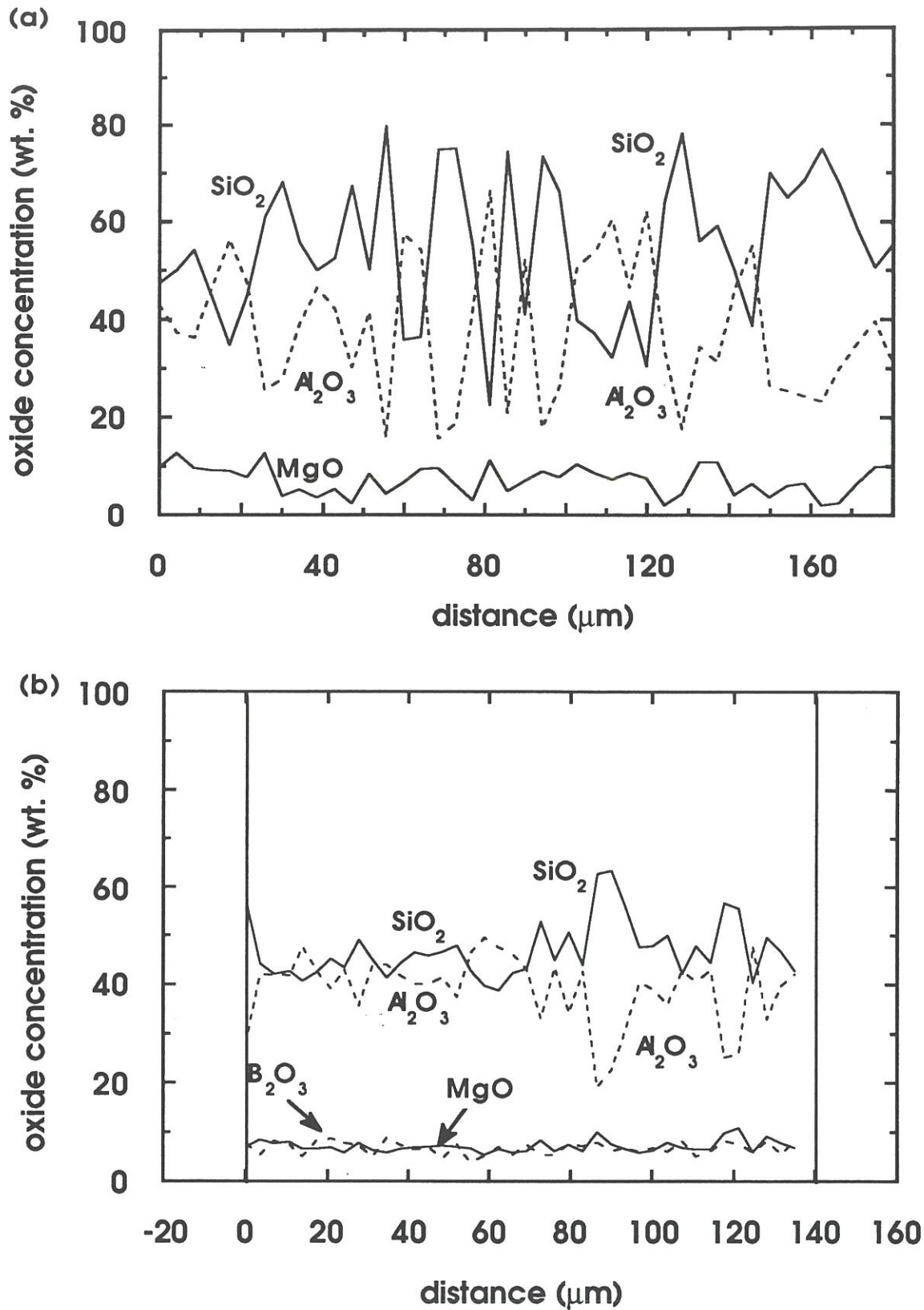


Figure 8 - EPMA oxide concentration profiles in the matrix of composites prepared from: **(a)** undoped MAS-gel (S0 hydrosol) and **(b)** B_2O_3 -doped MAS-gel (S3 hydrosol). The concentrations are derived from the intensities of X-ray lines recorded in the EDS mode (Si) and WDS mode (Al, Mg, B). (Standards: pure metals).

Increasing further the pressure had no beneficial effect on densification and conversely could damage the fibers.

The optimal temperature-pressure conditions for the preparation of B₂O₃-doped MAS-matrix composites from the S3-hydrosol are schematically shown in Fig. 9.

3. 5 - Crystallization state of the B₂O₃-doped MAS-matrix in the composite

The B₂O₃-doped MAS-matrix in as-pressed composites (30 min at 1200°C, 15 MPa) was observed to be a mixture of crystalline and glassy phases, as shown in Fig. 10 and 11a. On the basis of the XRD-pattern, the main crystalline phase appeared to be **mullite**, with a small amount of residual **spinel**. The cell parameters of the mullite phase, as calculated from the powder XRD-pattern, i.e. $a = 0.7533$ nm ; $b = 0.7681$ nm and $c = 0.2850$ nm, were found to be slightly different from those reported for undoped mullite ($a = 0.7545$ nm ; $b = 0.7690$ nm and $c = 0.2884$ nm) ⁽¹⁰⁾. The occurrence of mullite as the main crystalline phase in the matrix is further supported by the **acicular shape** of the crystals clearly apparent in the TEM-bright field image shown in Fig. 10b.

The presence of a **glassy phase** (presumably a SiO₂-B₂O₃ based glass) is suggested by : (i) a broad well apparent hump centered at $2\theta \approx 22^\circ$ in the XRD-pattern (Fig. 11a) and (ii) a broad diffraction ring in the electron diffraction pattern (inset in Fig. 10a).

Annealing treatments performed on the composites at 1200°C resulted in the progressive formation of the expected **α -cordierite** phase. α -cordierite is already clearly apparent after a one hour annealing (Fig. 11b) and becomes the main crystalline phase after 20 hours (Fig. 11c). Simultaneously, the amounts of mullite, spinel and glassy phase decrease. Longer annealing durations **at this temperature** were not observed to fully achieve the formation of α -cordierite.

(10) ASTM file n°15-776.

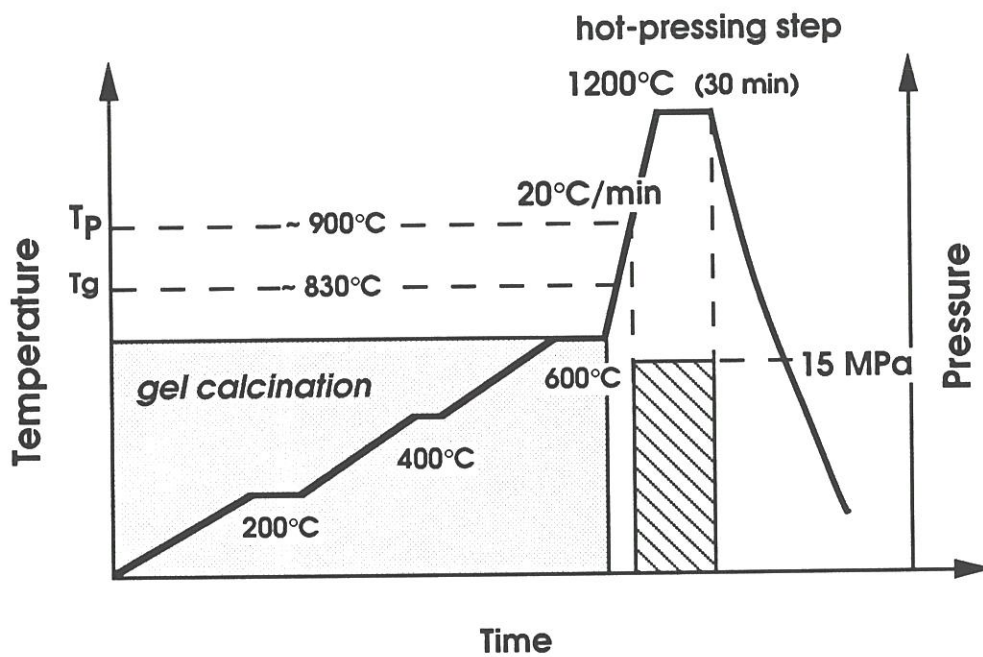


Figure 9 - Schematic of the optimal hot-pressing procedure for B_2O_3 -doped MAS-matrix composites prepared according to the hydrosol /gel route. Pressure is applied when $T=T_p \approx 900^\circ C$.

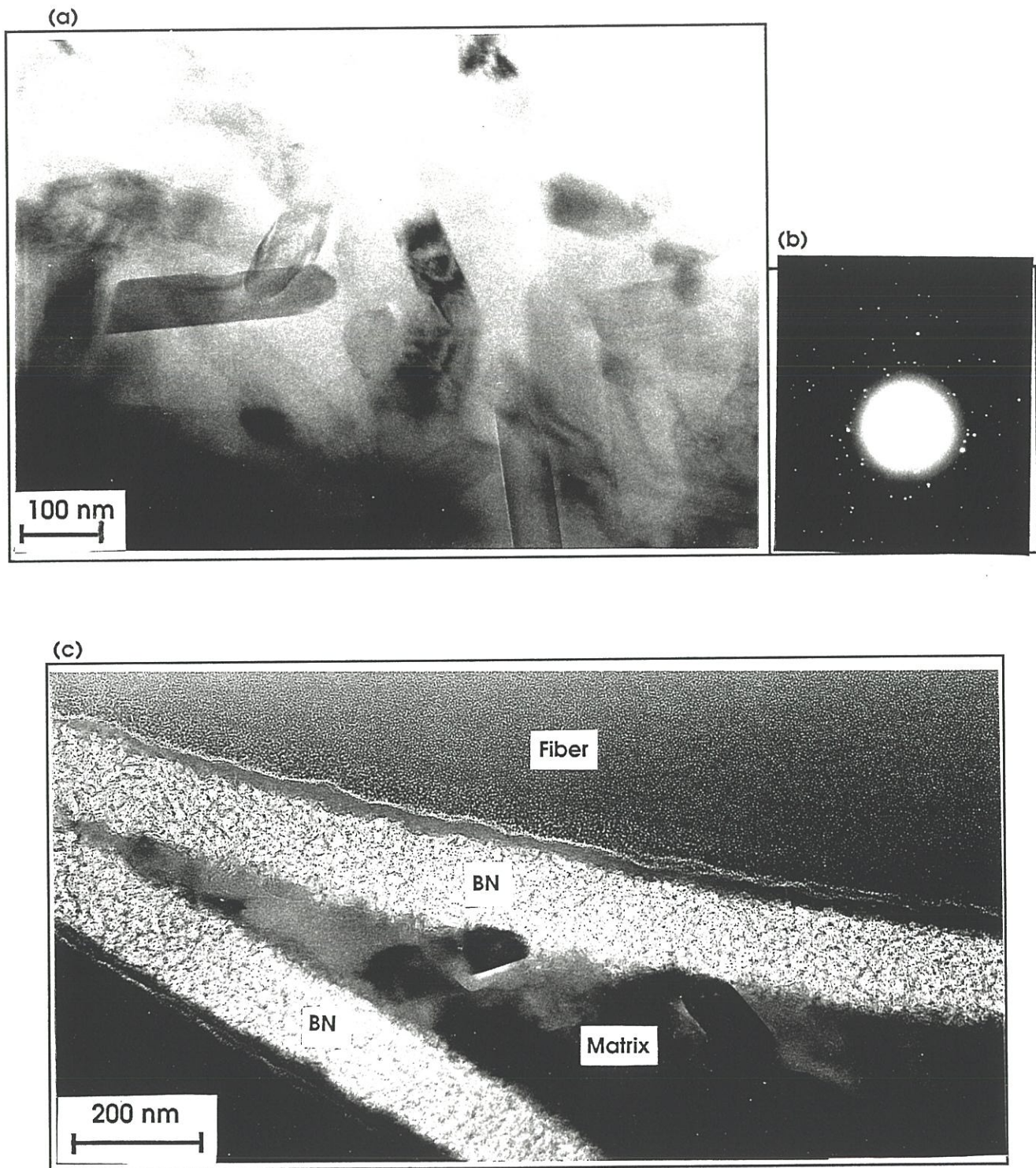


Figure 10 - TEM bright-field images for the B_2O_3 -doped MAS-matrix in as-pressed composites showing (a) the acicular morphology of the crystals of a phase assigned to mullite, (b) SAD pattern and (c) the interfaces with the BN-fiber coating.

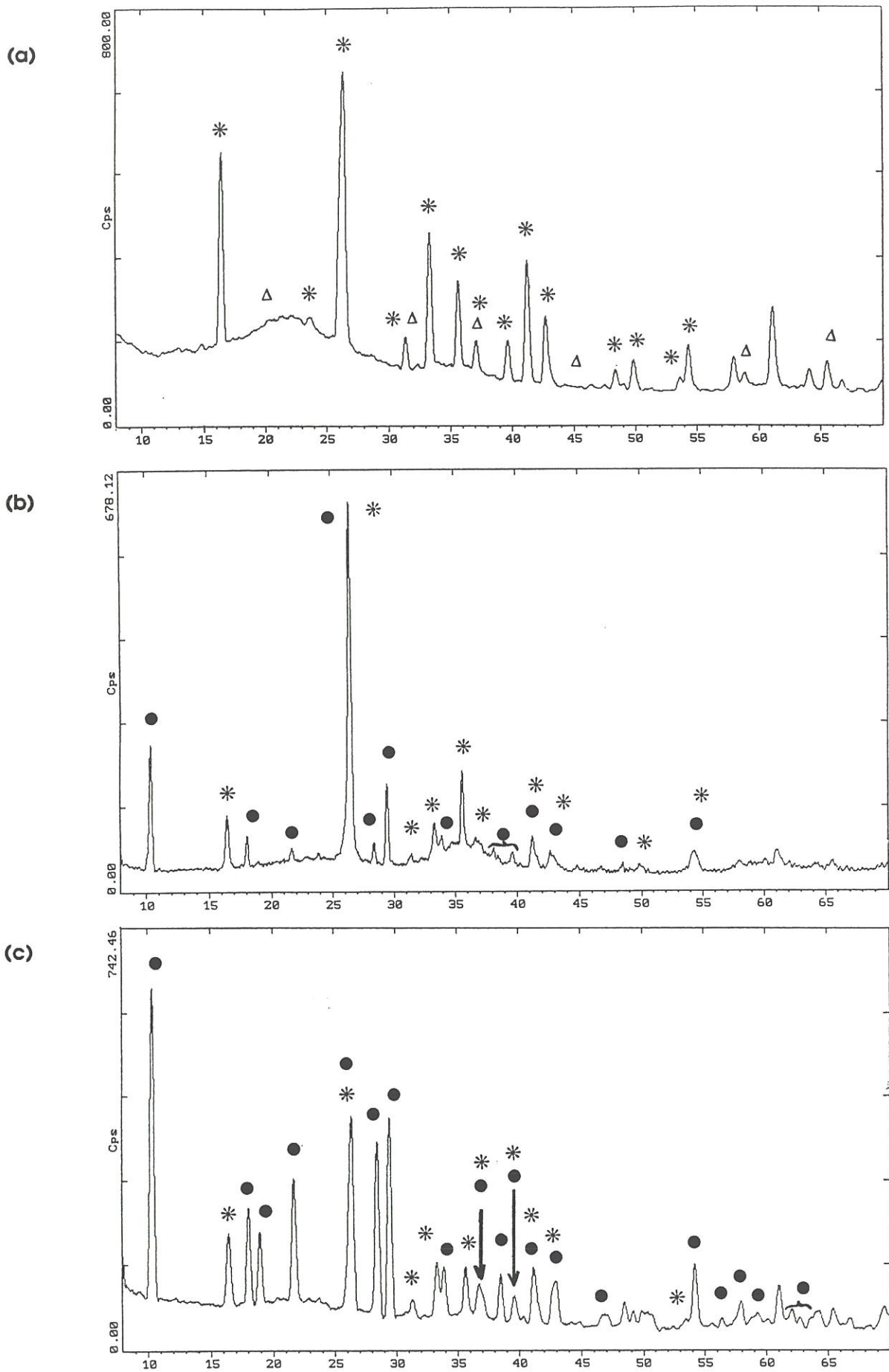


Figure 11 - Debye-Scherrer patterns ($\text{Cu K}\alpha$) of the B_2O_3 -doped MAS-matrix: **(a)** in as-pressed composites (30 min; 1200°C ; 15 MPa), **(b)** after a 1 hour annealing at 1200°C and **(c)** after a 20 hour annealing at 1200°C : ● α -cordierite; * mullite; Δ spinel.

3. 6 - Chemical compatibility of the BN-fiber coating with the B₂O₃-doped MAS-matrix

Both the SEM (Fig. 7c) and TEM (Fig. 10c) images clearly show that the BN CVD-coating deposited on the fibers has not been consumed by chemical reaction with the \$3-hydrosol, the calcined gel and the B₂O₃-doped MAS-matrix.

4 - DISCUSSION

The results reported in section 3 have shown that p-1D Nicalon/BN/MAS-based matrix composites, almost free of residual porosity can be prepared, according to a sol-gel route, with no apparent degradation of the BN-fiber coating. This result has been achieved by using a B₂O₃-doped MAS hydrosol precursor as well as relatively low pressing temperatures. However, several aspects of the process still remain imperfectly understood and will be further discussed in the present section.

4. 1 - Crystallization of the undoped calcined MAS-gel

As shown in Fig. 4, the formation of α -cordierite from the amorphous precalcined MAS-gel occurs at relatively high temperatures (i.e. 1300°C) and via complex solid state reactions involving tentatively a **spinel** phase, **silica** (as cristobalite) and the transient metastable μ -**cordierite**, which are formed at lower temperatures (1000-1200°C). These results are close in some aspects to those previously reported by Selvaraj *et al.* (57) and Kazakos-Kijowski *et al.* (37) in their studies of the formation of α -cordierite from gels prepared respectively from an alkoxide/nitrate sol (a mixture of Si(OEt)₄, Al(NO₃)₃ · 9 H₂O and Mg(NO₃)₂ · 6 H₂O) and a two hydrosol (a

Ludox silica sol and a boehmite sol)/ magnesium nitrate mixture. Both studies mentioned the transient crystallization of spinel and cristobalite, as observed in the present work.

However, our XRD-data suggest the transient formation of another phase, tentatively assigned to μ -cordierite, which is not quite consistent with the results of Kazakos-Kijowski *et al.* (37). Indeed, the classical reaction path for melt-quenched cordierite glasses and alkoxy-derived MAS gels (namely monophasic gels) proceeds through the formation of μ -cordierite at temperatures often as low as 850-1000°C (29-33, 46, 56-57). Conversely, according to studies by Roy and his co-workers, calcined MAS gels prepared from hydrosols involving at least one colloidal suspension (namely multiphasic sols) do not crystallize through the transient metastable μ -cordierite phase (37-38).

The formation of μ -cordierite at temperatures as low as 1050°C as reported by Selvaraj *et al.* (57) with respect to 1100-1200°C in present work (Fig. 4), on the one hand, and that of α -cordierite at 1200°C (37-57) instead of 1300°C in present work, on the other hand, could be related to **kinetic effects**. Assuming that the solid state reactions are slow, their progress at a given temperature would strongly depend on the annealing duration. Since in the present work, the annealing duration was **only one hour** (instead of six hours in (57)) it is not surprising that the progress of the solid state reactions was more limited here.

By comparing the crystallization schemes of alkoxy-derived calcined gel powders obtained either from an alkoxy/ nitrate sol or from an all-alkoxy sol, Selvaraj *et al.* have related the difference in the reaction paths (i.e. the formation of a spinel and cristobalite together with μ -cordierite in the first route) to difference in **chemical composition homogeneity at the atomic scale** (57). In the all-alkoxy gels, this homogeneity is thought to be well achieved. As a result, μ -cordierite is formed first and in a quasi-quantitative manner. Conversely, multiphasic gels (prepared from a mixture of two sols and magnesium nitrate in the present study) are

heterogeneous at the nanometer scale (35-38), a feature which might explain the complex crystallization path. Thus, the conversion of the calcined gel of cordierite overall composition into α -cordierite is not quantitative under the annealing conditions used in the present study. Higher temperatures/durations should have been used but were known not to be compatible with the limited thermal stability of Nicalon Si-C-O fibers. Additionally and as previously mentioned, the two hydrosol/nitrate precursor was selected in order to achieve a high concentration in oxide-equivalents and to reduce the number of fabric impregnation/ calcination sequences.

4. 2 - The B₂O₃-doped MAS-matrix

As previously mentioned, the hot-pressing densification of the matrix by viscous flow sintering, during the preparation of Nicalon/BN/MAS composites, supposes that the MAS-matrix remains in a **glassy state** for a long enough time at $\sim 900^{\circ}\text{C}$. On the other hand, the amorphous powders resulting from the calcination of gels are known to be very reactive and tend to crystallize at low temperatures. These general features explain the rather poor results which have been reported in section 3.3 for the undoped MAS-matrix, in terms of densification degree (Table I) and residual porosity (Fig. 5), as well as the favorable effect of a lowering of the heating rate. It thus appears that the amorphous powders resulting from the calcination of the undoped MAS-gel undergoes crystallization too rapidly to permit a full densification of the matrix.

The better results reported in section 3.4 for the B₂O₃-doped MAS-matrix composites, in terms of densification (Table I), residual voids and cracks (Fig. 7) and matrix homogeneity (Fig. 8) are related to well known properties of B₂O₃-doped silica based glasses. First, the addition of B₂O₃ to a silica-based glass decreases its viscosity. As a result, it favors the viscous flow-sintering of the matrix at $\sim 900^{\circ}\text{C}$ when pressure is applied. Second, it hinders the crystallization process permitting thus the full densification of the matrix. It is worthy of note that a glass phase is still present in the composites after hot-pressing at 1200°C , as shown in Fig. 10b and 11a.

Nevertheless, it is important to note the "compressed" aspect of the fiber tows as well as the particular aspect of the microstructure which may be assimilated to a 0°/90° cross-ply laminate having nearly 100% matrix content in the transverse plies (Fig.7b). One of the reasons which may explain such a morphology is the unbalanced woven structure of the reinforcement which might impeded the opening of the tows and therefore the homogeneous repartition of the fibers in the material. As a consequence of this uneven distribution of fibers, the fiber volume fraction, i.e. ~ 40% , was actually an average value. Such an effect was previously noticed by other authors (61).

The nature of the product resulting from the annealing of the boron-doped MAS-gel as well as the nature of the matrix in the B₂O₃-doped MAS-matrix composites are very different from what has been reported in sections 3.2.1 and 4.1 for the undoped MAS-gel. The main difference is related to the **formation of mullite** in the composites (Fig. 11) as well as in the boron-doped calcined gel (as early as 900°C) (Fig. 4bis). Conversely, mullite (whose DS-pattern exhibits a distinct strong line at $d = 5.39 \text{ \AA}$ ($I/I_0 = 50$)) was not formed during the annealing of the calcined undoped MAS-gels (Fig. 4). In the as-processed composite (1200°C, 30 min.), mullite is the main crystalline phase (Fig. 11a). It coexists in the matrix with a small amount of spinel and a vitreous phase (presumably a silica/boria based glass). Additionally, the fact that the cell parameters of the mullite phase are slightly different from those reported suggests that some B₂O₃ or/and MgO might be present in this phase.

The reasons that may explain the formation of mullite in the composite are still a matter of speculation. First, it appears from these results that the occurrence of the B₂O₃ dopant might favor the formation of mullite. Second, the presence of the fibers is thought to favor the crystallization process of the matrix (for $V_f \sim 40\%$ the fiber/matrix interfaces overall area is very significant). Finally, there is a selective diffusion of aluminum and magnesium through the BN-

coating in the fiber near-surface, as it will be discussed with more details in part 2 (45) that might induce a cation depletion of the matrix near the fiber.

As shown in Fig. 11b-c, annealing treatments performed at 1200°C on composite samples progressively convert the mullite phase into α -cordierite. Simultaneously, the glassy phase and the spinel seem to be progressively consumed. However, after 20 hours of annealing at 1200°C, **mullite is still present** in the matrix. Still longer annealing treatments at this temperature do not change markedly the degree of the mullite/ α -cordierite conversion. Additionally, the mechanical tests performed on the composites (part 3) (46) have shown that the failure tensile strength at ambient **decreased** as a function of the annealing time at 1200°C (presumably due to a weakening of the fibers).

Since the objective of the present study was mainly to study the **compatibility of a BN-interphase** with a MAS-matrix within the 800-1000°C temperature range, on the one hand, and the post-hot pressing annealing treatments were observed to lower the failure strength, on the other hand, the composites will be considered in the following (i.e. in parts 2 and 3) in the **unceramed state** (i.e. as pressed at 1200°C, 30 min and 15 MPa). Under such conditions, the B₂O₃-doped MAS matrix is actually a mixture of **mullite and a glassy phase** with a small amount of spinel. Such a composition is not too different from that reported very recently by Kumar and Knowles for a composite prepared according to the slurry route from a glass powder of cordierite composition but under much severe hot-pressing conditions (75 min at \approx 1500°C) (62).

The choice of maintaining the matrix in the unceramed state (i.e. as a mixture of mullite/glass) has the consequence of changing its CTE. Kumar and Knowles have reported a CTE of $4.0 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ for their mullite/glass matrix of undoped-cordierite overall composition (62). Although the actual CTE of the B₂O₃-doped unceramed MAS-matrix used in the present study

has not been measured, it is anticipated that it might be slightly higher than that of α -cordierite ($\sim 2.5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) and of the same order as that reported by Kumar and Knowles.

5 - CONCLUSION

From the results which have been presented in section 3 and discussed in section 4, the following conclusions can be drawn:

- 1- Almost fully dense p-1D Nicalon/BN/MAS-matrix composites have been prepared according to a sol impregnation/calcination/hot-pressing route under conditions (1200°C ; 15 MPa ; 30 min.) less severe than those commonly used in the slurry route and which are more compatible with the limited thermal stability of the fibers. The precursor of the matrix is an **hydrosol** consisting of a mixture of two colloidal suspensions (silica and boehmite) and a salt (magnesium nitrate) corresponding to stoichiometric **cordierite** and which is doped with **boron oxide**.
- 2- In the as-processed composite, the matrix is a mixture of **mullite** and a **glassy phase** (with a small amount of spinel). The glassy phase permits the densification of the matrix by viscous flow at low temperatures.
- 3- Annealing treatments at 1200°C converts the mullite/glassy phase matrix into α -cordierite. However, the conversion is not complete at this temperature and the annealing treatment lowers the tensile failure strength at room temperature.
- 4- The BN coating is compatible with the B₂O₃-doped MAS-matrix and the processing conditions.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been supported by ADEME and SEP through a grant given to N.R.. The authors acknowledge the assistance that they received from CUMEMSE (M. Lahaye and M. Chambon) for the EPMA and TEM analyses.

REFERENCES

- (1) - K.M. PREWO and J.J. BRENNAN, "High strength silicon carbide fibre-reinforced glass-matrix composites", *J Mater.Sci.*, 15, 463-468 (1980).
- (2) - J.J. BRENNAN, "Interfacial chemistry and bonding in fiber-reinforced glass and glass-ceramic matrix composites", *Mater.Sci.Res.*, 21, Ceramic Microstructures'86, 387-399 (1986).
- (3) - J.J. BRENNAN, "Glass and glass-ceramic matrix composites", in *Fiber-Reinforced Ceramic Composites (Materials, Processing and Technology)*, K.S. Mazdiyasn Ed., 223-259 (1990).
- (4) - E. BISCHOFF, M. RUHLE, O. SBAIZERO and A.G. EVANS, "Microstructural studies of the interfacial zone of a SiC-fiber-reinforced lithium aluminum silicate glass-ceramic", *J.Am.Ceram.Soc.*, 72 (5), 741-45 (1989).
- (5) - T.P. WEIHS, O. SBAIZERO, E.Y. LUH, and W.D. NIX, "Correlating the mechanical properties of a continuous fiber-reinforced ceramic-matrix composite to the sliding resistance of the fibers", *J.Am.Ceram.Soc.*, 74 (3), 535-40 (1991).
- (6) - M.I. MENDELSON, "SiC/glass composite interphases", *Ceram.Eng.Sci.Proc.*, 6 (7-8), 612-621 (1985)
- (7) - B.F. SORENSEN, R. TALREJA and O.T. SORENSEN, "Damage development in a ceramic matrix composite under mechanical loading", 5th European Conference on Composite Materials, A.R. Bunsell, J.F. Jamet and A. Massiah, 613-618 (1992).

- (8) - P.W. McMILLAN, in *Glass-Ceramics* (2nd edition), Ac. Press, J.P. Roberts and P. Popper Eds (1979).
- (9) - M.H. LEWIS and V.S.R. MURTHY, "Microstructural Characterization of interfaces in fibre-reinforced ceramics", *Comp. Sci. and Technol.*, 42, 221-249 (1991).
- (10) - K. WATANABE and E. GIESS, "Coalescence and crystallization in powdered high cordierite glass", *J.Am.Ceram.Soc.*, 68, C102-C103 (1985).
- (11) - J.C. BERNIER, J.L. REHSPRINGER, S. VILMINOT and P. POIX, "Synthesis and sintering comparison of cordierite powders", *Mater.Res.Symp.Proc.*, 73, in *Better ceramics through chemistry II*, 129-134 (1986).
- (12) - M. NOGAMI, S. OGAWA and K. NAGASAKA, "Preparation of cordierite glass by the sol-gel process", *J Mater.Sci.*, 24 (12), 4339-4342 (1989).
- (13) - H. SUZUKI, H. SAITO and T. HAYASHI, "Thermal and electrical properties of alkoxy-derived cordierite ceramics", *J.Europ.Ceram.Soc.*, 9, 365-371 (1992).
- (14) - H. SUZUKI, K. OTA and H. SAITO, "Mechanical properties of alkoxy-derived cordierite ceramics", *J.Mater.Sci.*, 23 (5), 1534-1538 (1988).
- (15) - Y.J. OH, T.S. OH and H.J. JUNG, "Microstructure and mechanical properties of cordierite ceramics toughened by monoclinic ZrO_2 ", *J.Mater.Sci.*, 26, 6491-6495 (1991).
- (16) - J.C. BROUDIC, J. GUILLE, and S. VILMINOT, "Properties of sol-gel ceramics and vitroceraamics with the cordierite composition", *EUROCERAMICS*, vol.2, G. deWith, R.A. Terpstra and R. Metselaar Eds, 182-186 (1989).
- (17) - W. HOLAND, E.R. PLUMAT and P.H. DUVIGNEAUD, "Crystallization of $SiO_2-Al_2O_3-MgO$ gel glasses", *J.Non-Cryst.Solids*, 48, 205-217 (1982)
- (18) - D.W. JOHNSON Jr, "Sol-gel processing of ceramics and glass", *Ceram. Bull.*, 64 (12), 1597-1602 (1985).

- (19) - I. MATSUYAMA, K. SUSAKI, S. SATOH and T. SUGANUMA, "Synthesis of high-purity silica glass by the sol-gel method", *Ceram.Bull.*, 63 (11), 1408-1411 (1984).
- (20) - S.P. MUKHERJEE, "Sol-gel processes in glass science and technology", *J.Non-Cryst.Solids*, 42, 477-488 (1980).
- (21) - S.P. MUKERJEE, J. ZARZYCKI and J.P. TRAVERSE, "A comparative study of 'gels' and oxide mixtures as starting materials for the nucleation and crystallization of silicate glasses", *J.Mater.Sci.*, 11, 341-355 (1976).
- (22) - B.E. YOLDAS, "Preparation of glasses and ceramics from metal-organic compounds", *J.Mater.Sci.*, 12, 1203-1208 (1977).
- (23) - E.M. RABINOVITCH, "Preparation of high silica glasses from colloidal gels : I, preparation for sintering and properties of sintered glasses", *J.Am.Ceram.Soc.*, 66 (10), 683-688 (1983).
- (24) - D. QI and C.G. PANTANO, "Sol-gel processing of carbon fiber-reinforced glass matrix composites", in *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, J.D. Mackenzie and D.R. Ulrich Eds, John Wiley & Sons, New York, 635-649 (1987).
- (25) - D. QI and C.G. PANTANO, "Effects of composite processing on the performance of carbon fiber/glass matrix composites", *Ceram.Eng.Sci.Proc.*, 2: Part 2, 863-872 (1992).
- (26) - R. VELTRI, D. SCOLA, J. VONTELL and F. GALASSO, "Sol-gel derived matrix composites", *Powder Metall.Internat.*, 21 (6), 187-22 (1989).
- (27) - B.I. LEE and L.L. HENCH, "Silicon carbide/silica gel matrix composites", in *Science of Ceramic Chemical Processing*, Eds L.L.HENCH and D.R.ULRICH, John Wiley & Sons, New York, 231-236 (1985).
- (28) - D.P. PARTLOW, "A ceramic-ceramic composite with low dielectric constant and nonbrittle failure", *Adv.Ceram.Mater.*, 3 (6), 553-556 (1988).

- (29) - F.C. GENSSE and U. SHOWDHRY, "Non-conventional route to glass-ceramics for electronic packaging", *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, 72 , 297-307 (1986).
- (30) - H. SUZUKI, K. OTA and H. SAITO, "Preparation of cordierite ceramics from metal alkoxides. Part 1:Sintering. Part 2: Preparation and characterization of the powder.", *Yogyo Kyokaishi*, 95 (2), 163-175 (1987).
- (31) - J.C. BERNIER, S. VILMINOT, J.L. REHSPRINGER, S.EL HADIGUI and P. POIX, "Sol-gel processes and synthesis of dielectric powders for multilayer ceramics", in *Mat.Sci.Monograph.*, 38 B, 1443-1450 (1987).
- (32) - J.C. BROUDIC, S. VILMINOT and J.C. BERNIER "Studies of synthesis and sintering of cordierite", *Mater.Sci.Eng.A*, 109, 265-270 (1989).
- (33) - H. VESTEGHEM, A.R. DI GIAMPAOLO and A. DAUGER, "Low temperature synthesis and sintering of sog-gel derived cordierite", *Sci Ceram.*, 14 , 321-326 (1988).
- (34) - J.R. MOYER, A.R. PRUNIER and N.N. HUGHES, "Synthesis of oxide ceramic powders by aqueous coprecipitation", *Mater.Res.Soc.Symp.Proc.*, 73 (Better Ceramics through Chemistry II), 117-121 (1986).
- (35) - R. ROY, "Ceramics by the solution-sol-gel route", *Science*, 238 , 1664-1669 (1987).
- (36) - S. KOMARNENI, Y. SUWA and R. ROY, "Application of compositionnally diphasic xerogels for enhanced densification: the system $Al_2O_3-SiO_2$ ", *J.Am.Ceram.Soc.*, 69, C155-C156 (1986).
- (37) - A.M. KAZAKOS-KIJOWSKI, S. KOMARNENI and R. ROY, "Multiphasic nanocomposite sol-gel processing of cordierite", *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, 121 (Better ceramics through chemistry III), 245-250 (1988)
- (38) - A.M. KAZAKOS, S. KOMARNENI and R. ROY, "Sol-gel processing of cordierite: Effect of seeding and optimization of heat-treatment", *J.Mater.Res.*, 5 (5), 1095-1103 (1990).

- (39) - V. SRIKANTH, P. RAVINDRANATHAN, L. RANI and R. ROY, "Mullite-cordierite composites by triphasic sol-gel route", in *Metal & Ceram. Matrix Comp.: Process., Model. & Mech.Behavior*, Ed. R.B.BHAGAT, A.H.CLAUER, P.KUMAR and A.M.RITTER, 167-176 (1990).
- (40) - M. DECOTTIGNIES, J. PHALIPPOU and J. ZARZYCKI, "Synthesis of glasses by hot-pressing of gels", *J.Mater.Sci.*, 13, 2605-2618 (1978).
- (41) - J. PHALIPPOU, "Une nouvelle voie de synthèse d'oxydes. Application aux verres", *L'ind.Céram.*, (813), 131-138 (1987).
- (42) - B. BENDER, D. SHADWELL, C. BULIK, L. INCORVATI and D. LEWIS III, "Effect of fiber coatings and composite processing on properties of zirconia-based matrix SiC fiber composites", *Ceram.Bull.*, 65 (2), 363-369 (1986).
- (43) - R.W. RICE, "BN coating of ceramic fibers for ceramic fiber composites", U.S. Patent 4,642,271, Feb.10, (1987).
- (44) - N. RICCA, A. GUETTE, R. NASLAIN, V. SERIN, J. SEVELY and M.CHAMBON, "Nicalon/BN/MAS-matrix composites prepared according to a sol-gel route - Part 2 - Microstructural characterization of the fiber/matrix interfacial zone", to be published.
- (45) - N. RICCA and G. CAMUS, "Nicalon/BN/MAS-matrix composites prepared according to a sol-gel route - Part 3- Mechanical characterization of as-processed and heat-treated aged materials", to be published.
- (46) - D.R. BRIDGE, D. HOLLAND and P.W. Mc MILLAN, "Development of the alpha-cordierite phase in glassceramics for use in electronic device", *Glass Tech.*, 26, 286-292 (1985).
- (47) - V.S.R. MURTHY, L. JIE and M.H. LEWIS, "Interfacial microstructure and crystallization in SiC-glass ceramic composites", *Ceram.Eng.Sci.Proc.*, 10 (7-8) , 938-951 (1989).
- (48) - K. WATANABE and E. GIESS, "Coalescence and crystallization in powdered high cordierite glass", *J.Am.Ceram.Soc.*, 68 , C102-C103 (1985).

- (49) - G. LARNAC, Thesis, University of Sciences and Technologies of Languedoc, (1990).
- (50) - R. MORELL, "The mineralogy and properties of sintered cordierite glass-ceramics", Proc.Brit.Ceram.Soc., 28, 53-71 (1979).
- (51) - C. REICH, R. BRUCKNER, W. PANNHORST and M. SPALLEK, "SiC-fiber reinforced cordierite : influence of matrix modifications on mechanical properties, Proc. of ECCM4, Sept 25-28, 481-485 (1990).
- (52) - P. PASCAL, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Tome X., Masson and Cie Eds, Librairie de l'Académie de Médecine, Paris, (1958).
- (53) - H. HANNACHE, J.M. QUENISSET, R. NASLAIN and L. HERAUD, "Composite materials made from a porous 2D-carbon-carbon preform densified with boron nitride by chemical vapour infiltration", J.Mater.Sci., 19, 202-212 (1984).
- (54) - T. MATSUDA, "Stability to moisture for chemically vapour-deposited boron-nitride", J.Mater.Sci., 24, 2353-2357 (1989).
- (55) - B.H. MUSSLER and M.W. SHAFER, "Preparation and properties of mullite-cordierite composites", Ceram. Bull., 63 (5), 705-714 (1984).
- (56) - B.J.J.ZELINSKI, B.D.FABES and D.R.UHLMANN, "Crystallization behavior of sol-gel derived glasses", J.Non-Cryst.Solids, 82, 307-313 (1986).
- (57) - U. SELVARAJ, S. KOMARNENI and R. ROY, "Synthesis of glass-like cordierite from metal alkoxides and characterization by ^{27}Al and ^{29}Si MASNMR", J.Am.Ceram.Soc., 73 (12), 3663-3669 (1990).
- (58) - S.H. KNICKERBOCKER, A.H. KUMAR and L.W. HERRON, "Cordierite glass-ceramics for multilayer ceramic packaging", Am. Ceram. Soc. Bull., 72 (1), 90-95 (1993).
- (59) - J. ZARZYCKY, Les Verres et l'Etat Vitreux, Masson Ed., Paris (1982).

- (60) - A.G. GREGORY and T.J. VAESEY, "Review: The crystallization of cordierite glass", *J.Mater.Sci.*, 6, 1312-1321 (1971).
- (61) - R. BRUCKNER and H. HEGELER, "One and two-dimensionally reinforced glasses with long and short fibers", *Ceramic Transactions*, 19, 797-808 (1991).
- (62) - A. KUMAR and K.M. KNOWLES, " Interface characterization of a silicon carbide fibre-reinforced stoichiometric cordierite matrix", in "High Temperature Ceramic Matrix Composites" (R. Naslain, J. Lamon and D. Doumeingts Eds) pp 313-320, Woodhead Publishing Ltd, Abington Cambridge (UK), (1993).

Chapitre 2

CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE ET CHIMIQUE DE LA REGION INTERFACIALE

INTRODUCTION AU CHAPITRE II

La première partie de ce travail a permis de mettre au point un cycle d'élaboration (préparation du précurseur liquide/ imprégnation/ calcination/ compression à chaud). Pour faciliter la densification des matériaux composites et obtenir une matrice non fissurée après retour à l'ambiante, il a été nécessaire d'introduire dans la matrice de l'oxyde de bore. Des matériaux quasiment exempts de porosité (i.e. $V_p < 5\%$) ont été élaborés à 1200°C (palier: 30 min.; pression: 15 MPa).

Les deuxième et troisième parties de ce travail sont consacrées à la caractérisation des matériaux composites, qui sont de quatre types:

- un type S sans interphase de BN (matériau témoin)
- et trois types, A, B et C, avec une interphase de BN d'épaisseur variable.

L'épaisseur d'interphase est apparue comme un paramètre intéressant à examiner, tant au plan mécanique (qualité du transfert de charge à l'interface F/M) que chimique (rôle de barrière de diffusion).

Le **deuxième chapitre** s'intéresse particulièrement à l'observation microstructurale et à l'analyse chimique de la **région interfaciale, à l'échelle nanométrique**.

Ces caractérisations visent notamment à mettre en évidence la compatibilité chimique de l'interphase de nitrure de bore avec un environnement oxydant, à savoir la matrice et/ou l'atmosphère gazeuse (ici l'air). Par ailleurs, la compréhension du rôle joué par l'interphase dans le comportement mécanique du composite nécessite une bonne connaissance de la microstructure de l'interphase et de la nature de ses interfaces avec la matrice, d'une part, et la fibre, d'autre part.

Des outils d'observation et d'analyse à haut pouvoir de résolution spatiale sont seuls adaptés à la faible épaisseur de la région interfaciale. L'étude qui fait l'objet de cette seconde partie repose donc sur des caractérisations par microscopie électronique en transmission (TEM), spectroscopie de pertes d'énergie électronique (EELS) et spectroscopie des électrons Auger (AES). Elle a été réalisée grâce à la collaboration du CUMEMSE (Université de Bordeaux I; M. Chambon en TEM, M. Lahaye en AES) et du CEMES-LOE (CNRS de Toulouse; V. Serin en EELS).

Ces techniques sont utilisées de façon complémentaire pour tenter de déterminer: (i) l'incidence du cycle complet d'élaboration (i.e. l'étape I-CVI de dépôt de l'interphase BN sur les fibres Nicalon, d'une part, et l'étape d'imprégnation/calcination/compression à chaud, d'autre part) sur la nature de la zone interfaciale fibre/matrice et la composition chimique du BN, (ii) la compatibilité chimique du nitrure de bore avec la matrice au cours de l'élaboration et des divers vieillissements de longue durée dans l'air (BN est-il consommé, se produit-il des réactions à l'interface BN/matrice?), (iii) l'influence éventuelle de l'épaisseur d'interphase BN sur les interdiffusions fibre-matrice (rôle de barrière de diffusion), (iv) la position du maillon fragile dans la zone interfaciale et (v) l'évolution éventuelle de la zone interfaciale après vieillissements de longue durée dans l'air.

CHAPITRE II

NICALON / BN / MAS-MATRIX COMPOSITES PREPARED ACCORDING TO A SOL-GEL ROUTE - 2 - MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF THE FIBER/MATRIX INTERFACIAL ZONE.

1 - INTRODUCTION.....	107
2 - EXPERIMENTAL	109
2. 1 - Materials.....	109
2. 2 - Ageing treatments.....	110
2. 3 - Microstructural characterization.....	111
<i>2.3.1 - Auger electron spectroscopy (AES).....</i>	111
<i>2.3.2 - Transmission electron microscopy (TEM) and electron energy loss spectroscopy (EELS).</i>	112
3 - RESULTS.....	114
3. 1 - As-desized or BN-coated fibers.....	114
<i>3.1.1 - As-desized Si-C-O Nicalon fibers.....</i>	114
<i>3.1.2 - As - BN coated Si-C-O Nicalon fibers.....</i>	115
3. 2 - F/M interfacial zone in as-pressed composite without BN interphase (material S).....	116
3. 3 - F/M interfacial zone in as-pressed composites with a BN interphase (materials A, B and C).....	116
<i>3.3.1 - The matrix and BN/matrix interface.....</i>	117
<i>3.3.2 - The BN interphase.....</i>	117
<i>3.3.3 - The BN/fiber interface.....</i>	118

3.3.4 - <i>The fiber</i>	120
3.3.5 - <i>The weakest link and propagation path</i>	121
3. 4 - Interfacial zone in aged composites	122
3.4.1 - <i>Microstructure of the F/M interfacial zone</i>	122
3.4.2 - <i>The BN interphase</i>	122
3.4.3 - <i>The BN/fiber interface</i>	123
3.4.4 - <i>The fiber</i>	123
4 - DISCUSSION	124
4. 1 - The glassy silica/ graphitic carbon dual sublayer	125
4.1.1- <i>The glassy silica sublayer (sublayer 2)</i>	125
4.1.2 - <i>The thin carbon sublayer (sublayer 3)</i>	129
4. 2 - The BN interphase (sublayer 1)	132
4. 3 - The BN interphase as a diffusion barrier	134
4. 4 - The weakest link in the F/M interfacial sequence	135
4. 5 - Effect of the atmosphere	137
5 - CONCLUSION	138
REFERENCES	140

**NICALON / BN / MAS-MATRIX COMPOSITES PREPARED ACCORDING
TO A SOL-GEL ROUTE - 2 - MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION
OF THE FIBER/MATRIX INTERFACIAL ZONE.**

N. RICCA, A. GUETTE and R.NASLAIN

Laboratoire des Composites Thermostructuraux
(UMR 47, CNRS-SEP-UB1), Domaine Universitaire
3, allée de la Boétie, 33600 - Pessac, France.

V. SERIN and J. SEVELY

CEMES-LOE, (UPR 8011) CNRS
29, rue Jeanne Marvig, BP4347, 31055 - Toulouse cédex, France.

M. CHAMBON

CUMEMSE - Université de Bordeaux I
351, cours de la Libération, 33405 - Talence, France.

ABSTRACT

The fiber-matrix interfacial zone has been studied by TEM/EELS and AES in Nicalon / BN/ MAS composites prepared according to an hydrosol/impregnation/hot-pressing route. The BN interphase (0.1 to 0.6 μm in thickness) deposited from $\text{BF}_3\text{-NH}_3$ is boron-rich and contains some C and O. It is nanoporous and isotropic except near the fiber surface over a few nanometers. During processing, two additional sublayers are formed between BN and the fiber. The first (on BN-side), 20-40 nm in thickness, is an amorphous mixture of a silica-rich glass and carbon whereas the second (on fiber side and ~ 10 nm in thickness) consists of strongly anisotropic carbon. The matrix is enriched in silicon and the fiber is depleted in both carbon and silicon, near the BN interphase. The weakest link is near the BN/ ($\text{SiO}_2 + \text{C}$) interface. Ageing treatments in air at 800-1000°C do not consume the BN interphase and do

not change significantly the F/M interfacial zone. Conversely, the fiber surface is oxidized, the effect being more severe when ageing is performed under load (with open matrix microcracks). Under such conditions, a silica layer grows on the fiber surface but the BN interphase still keeps its ability to deflect matrix microcracks.

KEY WORDS Nicalon, BN interphase, MAS-matrix, F/M bonding
TEM/EELS, AES, ageing treatments.

1 - INTRODUCTION

It is now well established that the mechanical behavior of ceramic matrix composites (CMC) and their lifetime under conditions of severe environment, are mainly governed by the nature of the fiber-matrix (F/M) interfacial zone. When **uncoated** fibers are used, chemical reactions generally occur during processing at the fiber surface with two consequences: (i) some degradation of the fiber surface and thus a decrease of the fiber failure strength and (ii) the in-situ growth of an interfacial zone (also referred to as the interphase) which controls the F/M bonding. This second phenomenon is beneficial or detrimental depending on whether the corresponding F/M bonding is weak enough or too strong, respectively. For silica-based glass-ceramic matrix/Nicalon fiber composites, a **carbon-rich interphase** is formed in-situ during the high temperature processing step (i.e. hot-pressing at ~ 1300°C) which results in a weak F/M bonding, at least when the composition of the matrix has been properly tailored (1-11). The occurrence of such an interphase (only 20-150 nm thick) has been evidenced for the first time by Brennan in LAS ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) matrix composites (1-2). The compliant carbon-rich interphase acts as a "fuse", deflecting the microcracks formed under loading in the brittle matrix, from mode I to mode II (i.e. parallel to the fiber axis) and preventing thus the fibers from an early failure. As a result, the composites exhibit a non-linear non-brittle mechanical behavior.

However, the in-situ formed carbon-rich interphase strongly limits the use of glass-ceramic/ Nicalon composites in oxidizing atmospheres. The oxidation of the carbon interphase yields a narrow annular pore around each fiber in which oxygen diffuses and reacts with the fiber to form a glassy silica layer strongly bonded to both the fiber and the matrix (2, 4, 11-12). There is thus a transition from a weak F/M bonding to a strong F/M bonding and the composite becomes brittle. This in-depth diffusion of oxygen and the related embrittlement of the composite are particularly noticeable at medium temperatures (i.e. 600-900°C) (11-13).

Hexagonal **boron nitride**, which exhibits a layered crystal structure very similar to that of graphite, seems an interphase material more appropriate for applications in oxidizing atmospheres at medium temperatures. Its oxidation becomes significant only at ~ 800°C (instead at ~ 400°C for carbon) and it yields an oxide, B₂O₃, which remains in a condensed state at least up to ~ 1000°C (whereas the carbon oxides, CO and CO₂, are gaseous under the same conditions) and acts as a seal coat. However, a BN interphase cannot easily be formed as the result of an in-situ reaction during processing and is better deposited on the fiber surface prior to composite processing. The use of a BN interphase has been already reported in composites with a variety of matrices including SiC (14-17) and refractory oxides or silica-based glass-ceramics (18-21).

The understanding of the role of "fuse" played by the interphase in the mechanical behavior of a CMC (the crack deflection mechanisms at the weakest link) supposes that its microstructure is known in details at the nm-scale. This goal can be achieved by the use of high resolution analytical tools such as transmission electron microscopy (TEM) coupled to electron energy loss spectroscopy (EELS) as well as Auger electron spectroscopy (AES) microprobe (22). From the previous studies at such a scale, it appeared that the BN interphase deposited by chemical vapor deposition (CVD) or infiltration (CVI) on Nicalon fibers was complex in both composition and microstructure with usually several thin sublayers particularly on the fiber side (14, 16, 20, 23-24). As a result, the assessment of the

weakest link and crack deflection mechanism was difficult. Finally, very few studies addressed the change that may occur in a BN interphase, at the nm-scale, when the composites has been exposed to an oxidizing atmosphere at high temperatures (25-26).

The present contribution is the second part of a series of three articles aiming at establishing whether turbostratic BN could be a suitable interphase for Nicalon fiber/ MAS matrix composites with a view to applications in severe environment (long exposures under load up to 800-1000°C in oxidizing atmospheres). The materials have been processed according to a sol-gel route, from a boron-doped hydrosol cordieritic (2MgO , $2\text{Al}_2\text{O}_3$, 5SiO_2) MAS precursor. In the as-processed state (i.e. after hot-pressing at 1200°C), the matrix was shown to be a mixture of mullite and a glassy phase (part 1) (27). The mechanical behavior of the composites is described elsewhere (part 3) (28). The present contribution is specifically devoted to the microstructural characterization of the interfacial zone by TEM/EELS and AES microanalyses. It has been performed on materials in the as-processed state or after ageing in air up to 1000°C.

2 - EXPERIMENTAL

2.1 - Materials

The composites were prepared according to a fabric impregnation/ hot-pressing processing route, which has been described in details in part 1 (27). The reinforcement was an unbalanced fabric (plain weave) of **Si-C-O Nicalon fibers** (ceramic grade). The **matrix** was a **B₂O₃-doped** (10 wt. %) **MAS composition** corresponding to stoichiometric cordierite (2MgO , $2\text{Al}_2\text{O}_3$, 5SiO_2). It was prepared according to a **sol-gel** procedure from an hydrosol (itself a mixture of two sols, i.e. colloidal silica and boehmite sols, and a salt, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) which has been doped with diammonium tetraborate. B_2O_3 was added to the MAS composition in order to increase the fluidity of the glassy phase resulting from the

calcination of the gel and to delay its crystallization. A stack of 10 pre-impregnated fabrics was set in the graphite die of a press, calcined up to 600°C and then hot-pressed under vacuum (1200°C; 15 MPa; 30 min.). After hot-pressing, the matrix was shown to be a mixture of a glassy phase and mullite (the formation of mullite being apparently favored by the B₂O₃ - doping). The composites were not further annealed at high temperatures (or "ceramed"), in order to achieve full crystallization of the matrix as α -cordierite, since such a treatment was observed to lower their mechanical strength (28).

Four composites assumed to exhibit different F/M interfacial zones were prepared. The first, referred to as **material S**, was prepared from desized fibers **with no BN interphase** (the desized fibers being directly embedded in the B₂O₃ -doped MAS matrix). Desizing was performed as follows: The fabrics were first dipped in hot water in order to remove the majority of the polyvinyl alcohol sizing and then were heated in air at about 500°C for a few minutes. Material S, expected to correspond to a strong F/M bonding will be used as a reference. For the three other materials, a **BN coating** was deposited, on the as-supplied fabrics from a gaseous BF₃-NH₃ precursor, according to the isothermal-isobaric CVI-process (29). Three different BN interphase thicknesses were considered, yielding three different BN coated fibers (referred to as a, b and c) and three different composites (referred to as materials A, B and C). These thicknesses were respectively : $e < 0.1 \mu\text{m}$ in fiber a and material A; $0.15 < e < 0.2 \mu\text{m}$ in fiber b and material B and $0.5 < e < 0.6 \mu\text{m}$ in fiber c and material C.

2. 2 - Ageing treatments

Ageing treatments were performed on materials B and C, according to two different procedures. First, both materials were aged **in air** at 1000°C for 100 hours in a resistively heated electrical furnace (static ageings). Furthermore, in order to decouple the effects of the temperature and the atmosphere on the F/M interfacial zone, a similar ageing treatment was performed **in argon** on material B. Second, an ageing treatment **under**

loading (4 pt. flexural loading), at a stress level high enough to induce matrix microcracking (see part 3), was performed **in air** at 600 and 800°C on materials B and C (the load being applied for 150 hours at 600°C and 230 hours at 800°C) (28).

2. 3 - Microstructural characterization

2.3.1 - Auger electron spectroscopy (AES)

AES analyses were performed with a scanning microanalyser ⁽²⁾ (resolution of about 1 μm). The experiments were conducted in the depth-profiling mode, the sample being etched with an Ar⁺ ion gun. The etching rate was assumed to be similar to that of a Ta₂O₅ standard, in first approximation.

The Auger electron spectra were recorded in the derivative $d(E(N(E)))/dE$ mode and the peak to peak heights of Auger transitions were used to calculate semi-quantitatively **apparent atomic concentrations**. The primary beam voltage and current intensity were set in the ranges 2-5 kV and 20-80 nA respectively, depending on the nature of analyzed sample areas.

(i) Near-surface chemical analyses of **desized Si-C-O fibers**, have been performed at high voltage (5 kV) and high current intensity (80 nA) owing to the relatively high electrical conductivity of the fibers. Conversely, the analysis of the **BN-coated fibers** (fibers a, b and c), which was conducted from the external surface of the BN coating towards the fiber core, required a lower voltage (3 kV) owing to the insulating character of the BN.

(ii) AES was also used to record elemental composition variations across the F/M interfacial zone **in composites** (materials A, B and C). Fracture surfaces of tensile specimen (see part 3 (28)) were used as samples, depth-profiling analyses being performed from the surface of pulled-out fibers, on the one hand, and from that of fiber troughs on the matrix side, on the other hand. Combining the two sets of data allowed one to assess the nature of

(2) PHI 590 SAM from Physical Electronics/Perkin Elmer.

the crack propagation path (and thus that of the weakest link) in the F/M interfacial zone. However, the charge build-up at the sample surface (caused by the insulating character of the glass-ceramic matrix) brought up some important analytical difficulties. Although the electrical surface conductivity of the sample has been improved by a thin gold coating, the charge effect still present prevented the use of voltages as high as 5 kV and thus that of the high energy KLL Auger transition for both Mg and Al. Furthermore, the signals corresponding to the LMM lower energy transition (at 43 eV for Mg and 68 eV for Al) were observed to be distorted by both secondary electrons and the vicinity of the Si-LVV transition (76 eV as in silica to 90 eV as in SiC). As a result, no representative data could be obtained from AES for Mg and Al.

Generally speaking, the semi-quantitative apparent concentrations have been calculated from the KLL transitions (for boron, carbon, nitrogen, oxygen and even for silicon (when a high enough voltage could be used i.e. for desized uncoated fibers)) or the LVV transition (for silicon).

2.3.2 - Transmission electron microscopy (TEM) and electron energy loss spectroscopy (EELS)

Two transmission electron microscopes have been used in a complementary manner for the characterization of the materials at the nm-scale.

The first ⁽³⁾ operating at 200 kV was used for microstructural and microtextural analyses of the interfacial zones in both the BN-coated fibers prior to their impregnation with the sol and the as-processed or aged composites (materials S, A, B and C). The analyses were performed according to all the classical TEM modes, i.e. bright-field (BF), dark field (DF), high resolution lattice fringe images (HRLF) images as well as selected area diffraction (SAD) patterns.

⁽³⁾ 2000 FX from Jeol, Japan.

The second ⁽⁴⁾ operating at 300 kV was equipped with a parallel electron energy loss spectrometer (PEELS)⁽⁵⁾ and used for the microchemical elemental analyses. Generally speaking, the analyses were carried out with an electron probe size ranging from 10 to 30 nm (typically 20 nm). When necessary, i.e. for the analysis of very thin sublayers in the F/M interfacial zones, the size of the electron probe was reduced to 3.5 nm (however, under such conditions a contamination by carbon often occurred).

Quantitative elemental analyses were performed radially across the F/M interfacial zone (i.e. from the matrix to the fiber core through the BN interphase), for materials B and C, according to a two-step procedure. First, the absorption edges corresponding mainly to the **light elements** (i.e. B-K (188 eV), C-K (284 eV), N-K (401 eV) O-K (532 eV) and sometimes Si-L_{2,3} (99 eV)) were recorded in a low energy domain (≤ 600 eV) with a 0.5 eV resolution and a recording time lower than 10 s. This energy domain was used essentially to characterize the BN interphase and its adjacent areas. Second, the absorption edges corresponding mainly to the **heavier elements** (namely, Mg-K (1305 eV), Al-K (1560 eV) and Si-K (1839 eV)) were recorded in a higher energy domain with a 1 eV resolution and a 150 s recording time (for better counting statistics). In order to control the light element content, the spectra corresponding to the low energy domain were recorded under the same conditions for each point of the F/M interfacial zone. However, an accurate analysis of Al, Mg and Si supposes signals of high enough intensities (i.e. long enough counting times) and under such conditions the recording of the B-K absorption edge (in the low energy domain) was impossible (the diode detector being saturated). More informations on the derivation of the quantitative elemental composition from EELS data can be found in ref. (30).

The **thin foils** were prepared for specimens originating from bundles of BN-coated fibers or from the bulk of as-processed (or aged) composites. For the preparation of the former, a specific experimental procedure established by Rebillat (31) was used. Few BN-

(4) CM30 ST from Phillips, The Netherlands.

(5) .GATAN.

coated fibers were extracted manually from a bundle and they were embedded in a ceramic refractory binder. Slices were cut (either from the embedded fiber specimens or from bulk composites) with a very low speed diamond wire saw so that the longitudinal fibers were perpendicular to the cross section surface. Then, circular foils (3 mm in diameter) were drilled with a diamond tool out of the slices and mechanically ground to a thickness of 80-100 μm . Finally, foils were mounted with a silver glue on a single copper washer and ion-milling ⁽⁶⁾ (Ar^+ ion guns operating at 5 kV) was used to reduce the central specimen thickness of the foil (the incidence angle being 15° until sample perforation occurred and then 8° to enlarge the thinned area).

3 - RESULTS

3. 1 - As-desized or BN-coated

3.1.1 - As - desized Si-C-O Nicalon fibers

The apparent atomic concentration depth profiles recorded by AES near the surface of an as-desized Si-C-O fiber, are shown in Fig. 1. As reported previously (see for example ref (32-34)), the fiber is a Si-C-O ternary mixture (actually known, in terms of phases, as a mixture of SiC-nanocrystals (1.3 - 1.8 nm in size) in an amorphous SiO_xC_y phase, with some free carbon), which is relatively homogeneous in the bulk. The elemental composition is oxygen-rich near the fiber surface (i.e. over an apparent depth of 10 nm (reference Ta_2O_5)) with simultaneously some silicon depletion, whereas the carbon concentration seems to remain constant up to very near the fiber surface.

⁽⁶⁾ 600 from GATAN.

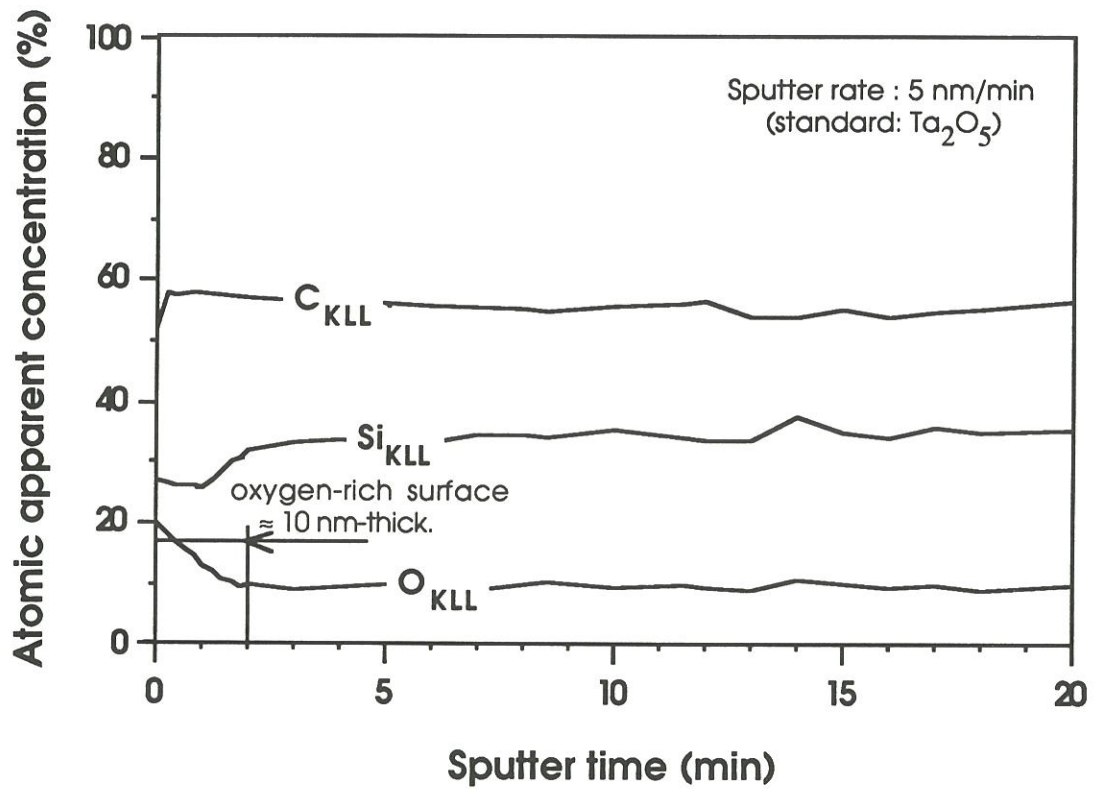


Figure 1 - AES depth profiles near the surface of an as-received Si-C-O Nicalon fiber after removal of sizing.

3.1.2 - As - BN coated Si-C-O Nicalon fibers

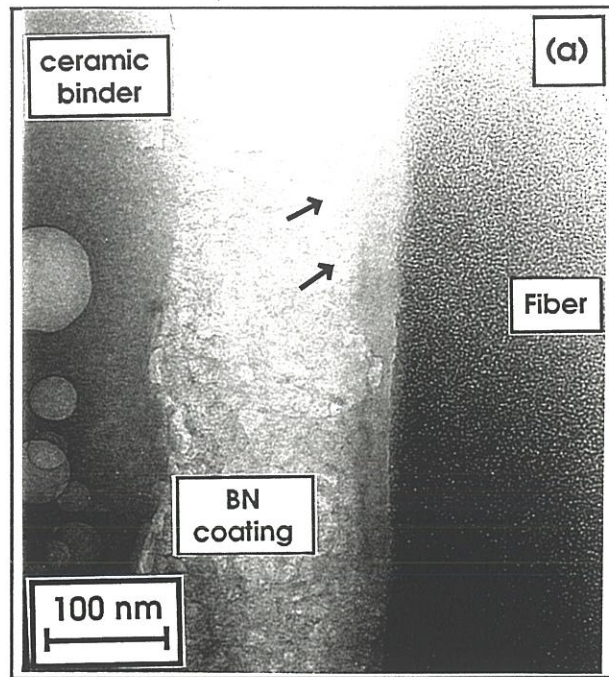
Generally speaking, TEM observations at low magnifications have shown that in many locations the BN coating was poorly adherent to the fibers, as supported by the occurrence of many circumferential cracks around the fibers. As a result, very few undebonded BN/fiber interfaces were actually present in the thin-foils. An example of a region where the BN coating has remained in contact with the fiber (sample of type b) is shown in Fig. 2a, b.

The BN coating exhibits the characteristic features of the BN interphase deposited at a rather low temperature by CVD/CVI from a gaseous precursor (here a BF_3/NH_3 mixture) which have been previously reported by several authors (14, 26, 35). The deposit consists of **turbostratic** stacks of distorted BN layers ($d_{(002)} = 0.35$ to 0.36 nm instead of 0.33 nm for hex-BN 3D-ordered). Additionally, the relatively loose arrangement of these stacks yield numerous **pores** whose size is of the order of 10 nm (Fig.2a).

The three BN coatings (samples a, b and c) were observed to contain some heteroatoms (on the basis of AES data), the main heteroatom being **oxygen** at a mean level of $\sim 5 - 6$ at.%. Other heteroatoms, namely carbon and silicon, were also present but at various levels ($\leq 3-4$ at.%) and homogeneous distributions through the coating. As an example, in sample b, carbon and silicon seemed to be present in the bulk of the BN-coating with a concentration of 4 and 3 at.%, respectively. Conversely, for sample c they were detected mainly near the BN/fiber interface.

A $20-30$ nm thick **intermediate layer** is present between the BN coating and the fiber surface. It is clearly apparent in Fig.2b with an irregular border line on the BN-side. The AES apparent atomic concentration profiles (Fig. 2c) suggest that this intermediate layer is oxygen-rich, as already reported by Dugne *et al.* (14, 15).

(a)



(b)

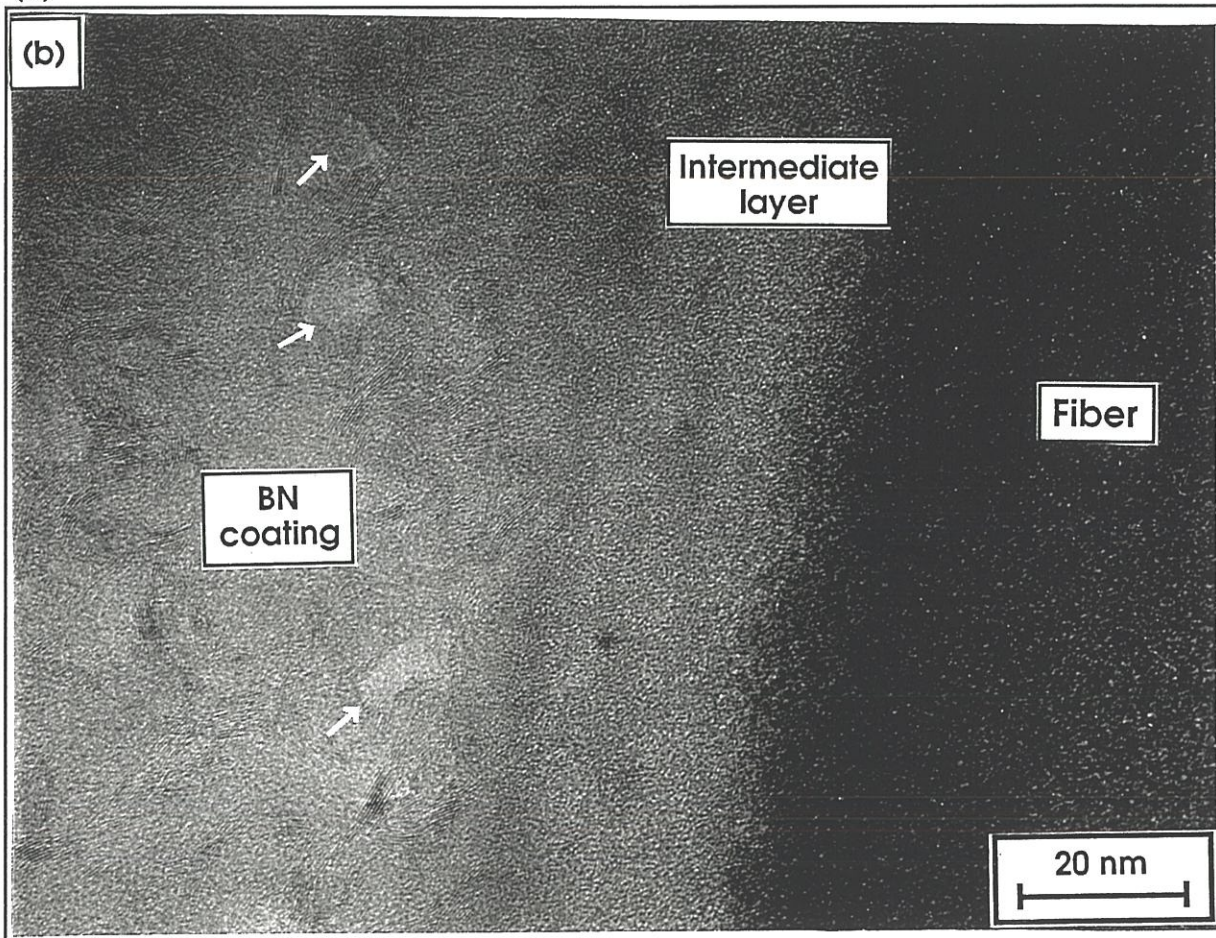


Figure 2 - BN-coated fiber prior to hydrosol impregnation (type b sample):

(a) low magnification TEM BF image showing the complete interfacial sequence,

(b) lattice fringe image at the BN/fiber interface (arrows show some nanopores)

and **(c)** AES depth profiles across the interfacial zone.

(c)

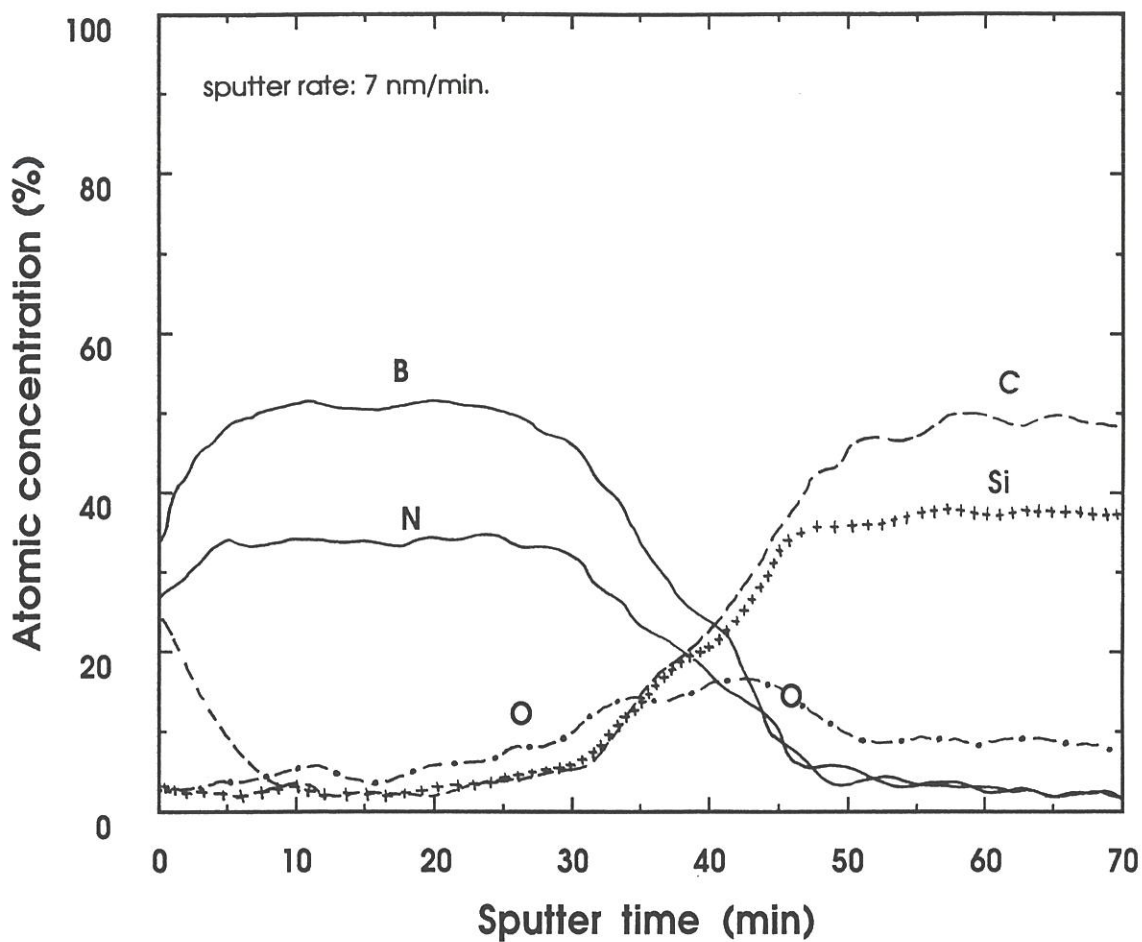


Figure 2 - BN-coated fiber prior to hydrosol impregnation (type b sample):

(a) low magnification TEM BF image showing the complete interfacial sequence,
(b) lattice fringe image at the BN/fiber interface and (c) AES depth profiles across
the interfacial zone.

3. 2 - F/M interfacial zone in as-pressed composite without BN interphase

(material S)

As shown in Fig. 3a, a very thin **intermediate layer** (less than 10 nm and typically 3-5 nm thick) is present at the F/M interface, in the as-pressed composite without BN interphase. Additionally, the contour of this layer is very **rough** at the 10 nm-scale. This layer exhibits a bright contrast indicative of an amorphous phase or/and a phase with a high electron transmittance (low atomic number elements). EELS microanalyses confirmed the latter assumption and established that the intermediate layer was mainly made of **carbon** with a significant amount of oxygen and conversely only trace amounts of silicon.

Semi-quantitative concentration profiles in the F/M interfacial zone derived from EELS data and neglecting boron, are shown in Fig. 3b (boron was not analyzed for practical reason (see section 2.3.2) although it was actually present in the matrix and could diffuse in the fiber). On **the fiber side** (and over a significant distance from the interface), the fiber composition is enriched in oxygen and depleted in silicon (as well as in carbon but in a less extended manner). Additionally, a few percents of aluminum and magnesium are present in the fiber near the interface up to ~ 70 nm in depth. Conversely, the **matrix** is enriched in silicon and contains some carbon near the interface. Finally, it is depleted in both aluminum and magnesium. All these features suggest that some **interdiffusion** has occurred during hot-pressing between the Si-C-O fiber and the boron-doped MAS-matrix, as it could be expected.

3. 3 - F/M interfacial zone in as-pressed composites with a BN interphase

(materials A, B and C)

The analysis of the F/M interfacial zones in as-pressed composites with BN interphases of different thicknesses (materials A, B and C) were performed in a complementary manner by TEM (Fig. 4-6), EELS (Fig. 7-9) and AES (Fig. 10).

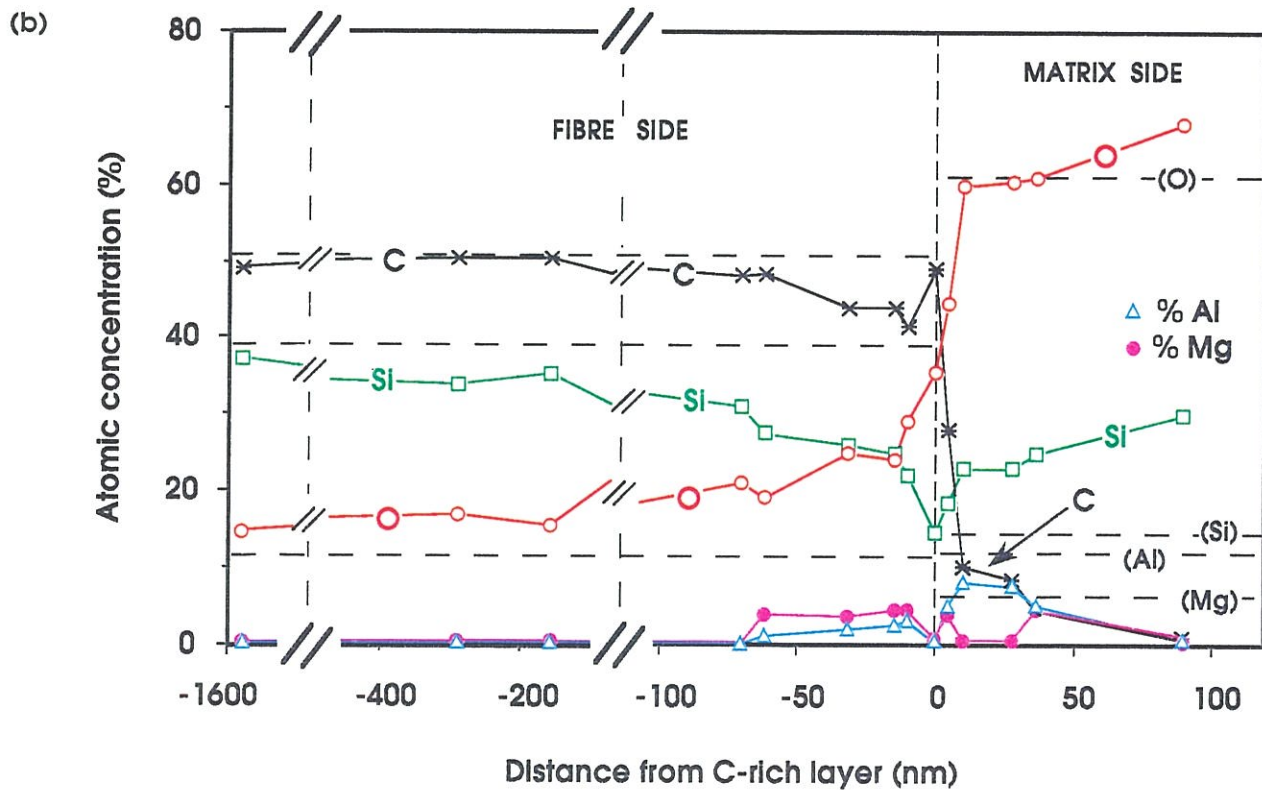
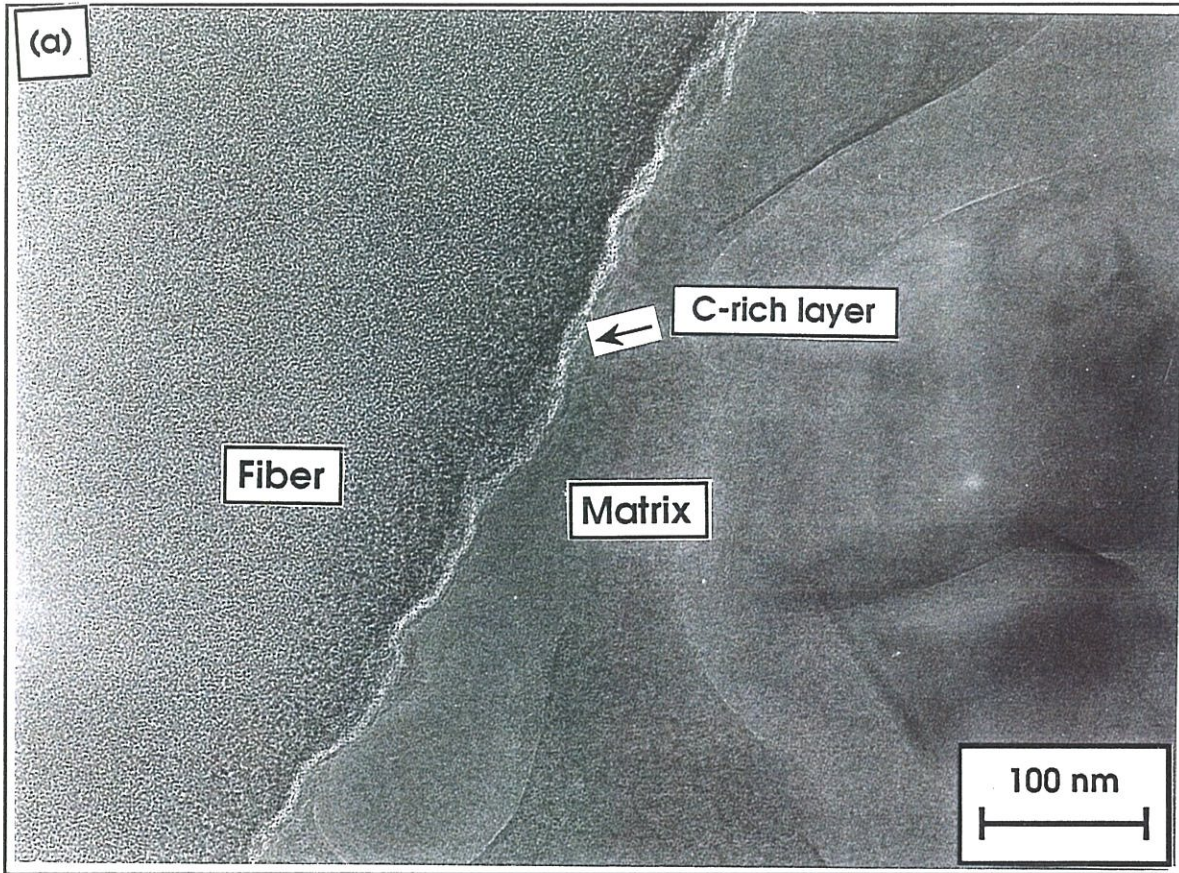


Figure 3 - The interfacial region in composite *S* with uncoated fibers. **(a)** Bright-field TEM image showing a light and very thin border-line at the fiber/matrix interface and **(b)** concentration profiles across the interfacial region (data derived from EELS atomic ratios; boron not analyzed). The horizontal dotted lines show the concentrations in the bulk. The origin of the abscissa is the C-rich intermediate layer.

3.3.1 - The matrix and BN/matrix interface

As shown in Fig. 4, the matrix is partially crystallized with crystals as long as 100-120 nm, a feature which is consistent with the XRD-data previously reported in part 1 (27) (the matrix being actually a mixture of mullite and a glassy phase). The BN interphase seems to exhibit, at least in a first approximation, **a good compatibility** with the boron-doped MAS-matrix, as already mentioned in part 1 (27). It is bonded enough to the matrix (with no apparent circumferential cracks), on the one hand, but there is no extended reaction zone at the interface, on the other hand (Fig. 4).

However, the EELS semi-quantitative data suggest that some **interdiffusion** occurred between the fiber and the matrix, through the BN interphase, during the hot-pressing step. As an example, for both materials B and C, the O/Si atomic ratio in the matrix near the interface (typically O/Si = 2 to 3 as for material S near the C-rich border-line), as derived from EELS data, is significantly lower than those in the overall boron-doped MAS-matrix (O/Si = 4.15) or stoichiometric mullite crystals (O/Si = 6.5). There is thus some oxygen depletion and/or silicon accumulation, in the matrix near the interface (Fig. 10). Additionally, both Mg and Al were observed to be present only in trace amounts near the interface (the depletion of the matrix in Mg being usually more pronounced than that in Al). However, Si, Al and O were found occasionally in proportions corresponding to stoichiometric mullite, a feature which might correspond to the occurrence of mullite nanocrystals in contact with the BN interphase (Fig. 4). Finally, the matrix does not contain nitrogen in detectable amounts whereas carbon, when present, is observed near the interface and in trace amounts.

3.3.2 - The BN interphase

As already mentioned in section 3.1.2, the BN interphase consists of BN layer **turbostratic stacks** which are randomly orientated in the bulk and form **numerous micropores** of submicrometric size (the pore size being in the range 3-10 nm and with a few pores as large as 20 nm near the BN/matrix interface in material A). The BN interphase

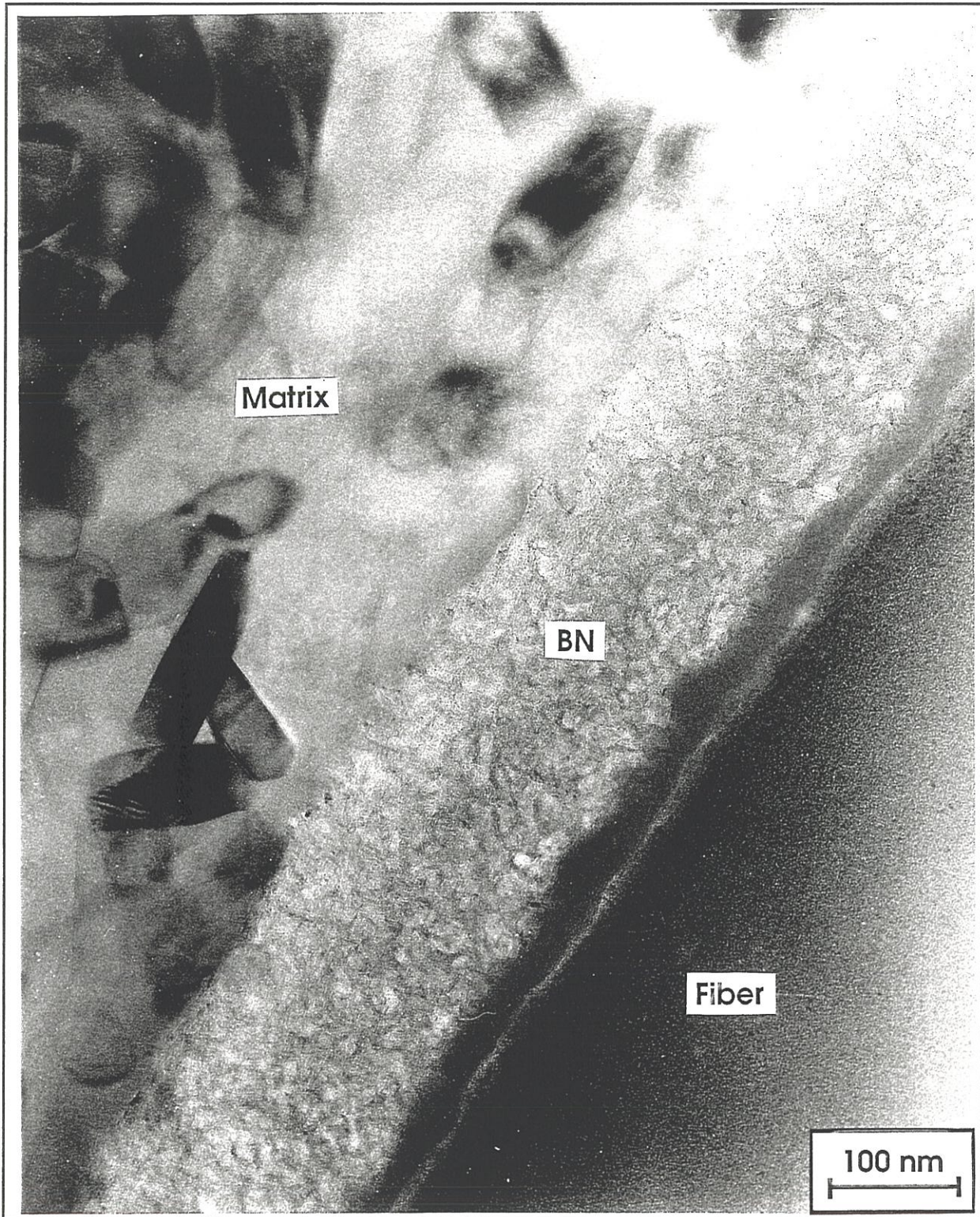


Figure 4 - Bright-field TEM image of the interfacial zone in an as-pressed Si-C-O /MAS-based composite with a BN interphase (material B). The interfacial sequence is clearly apparent, as well as some crystals (presumably mullite) in the matrix.

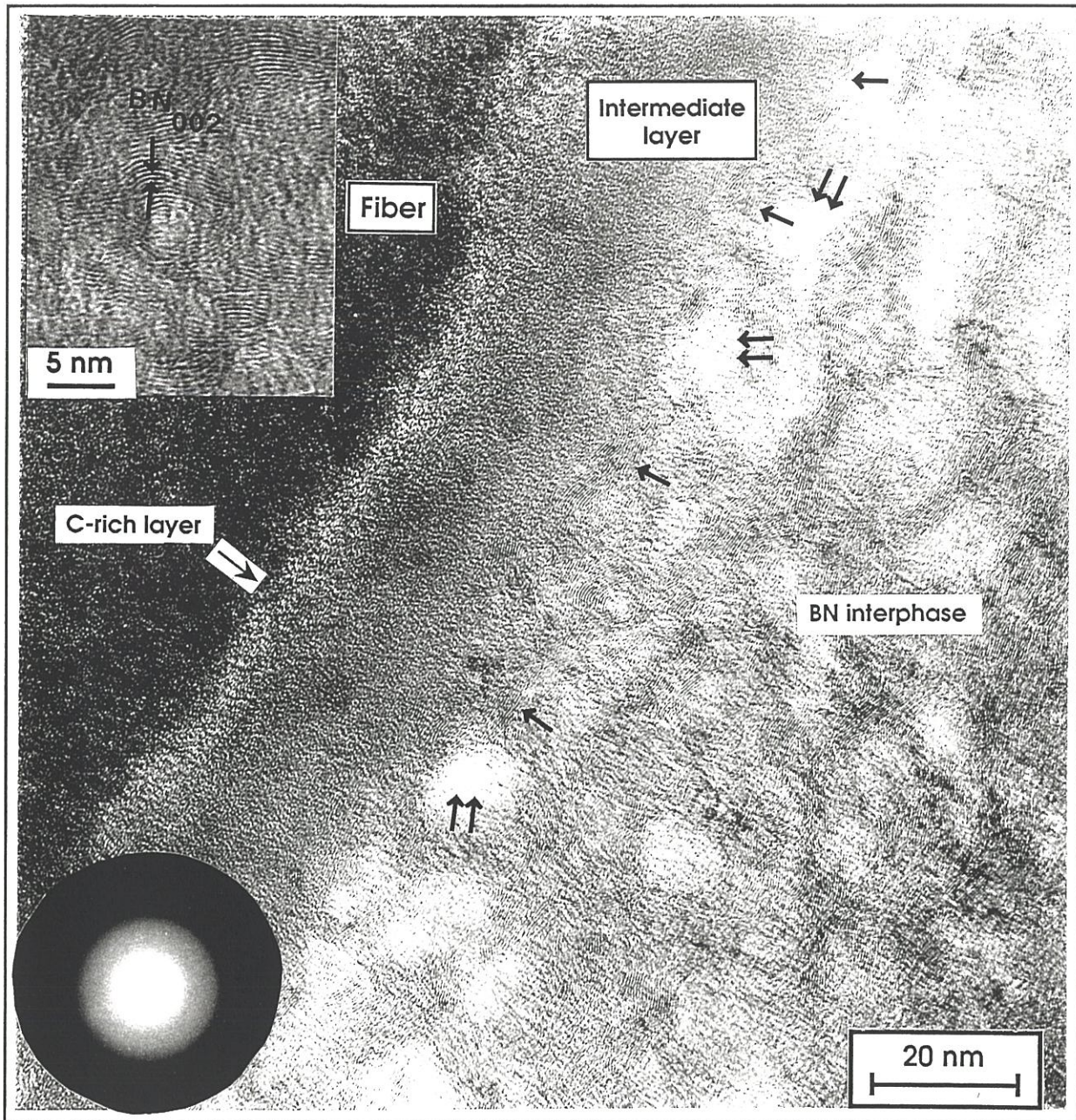


Figure 5 - TEM lattice fringe image of the BN interphase in material B (simple arrows show aligned BN layers parallel to the fiber and double arrows micropore; bottom left inset: SAD pattern of the intermediate layer; top left inset: a magnification of BN layer stacks).

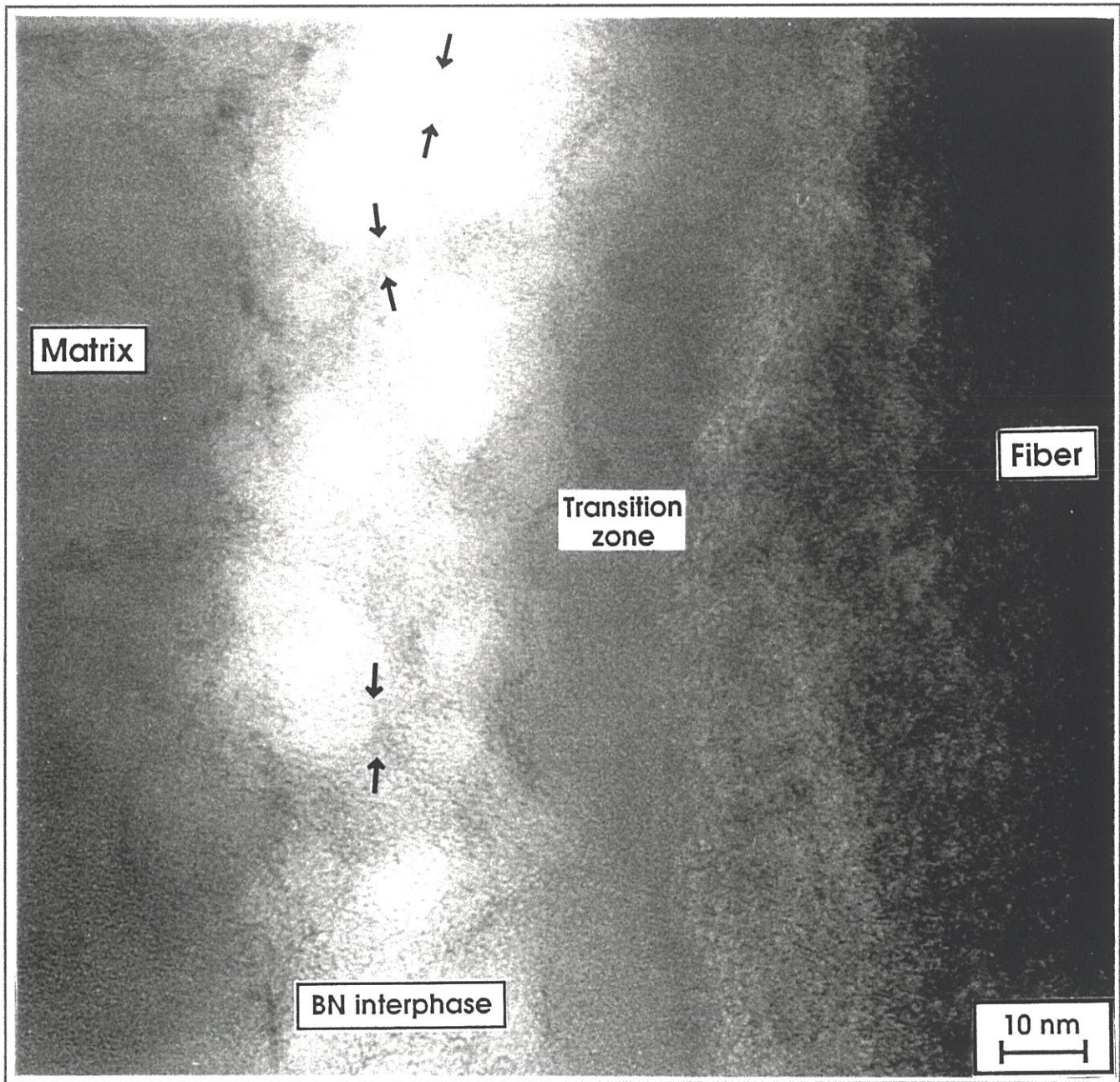


Figure 6 - TEM lattice fringe image of the BN interphase in material A (Arrows show BN layers perpendicular to the fiber).

exhibits additional specific features **in material A** (that with the thinnest BN layer): (i) the BN thickness is much more irregular than for B and C with even local **discontinuities** in the BN layer and (ii) the 002 planes (i.e. the BN layers) are observed to be orientated **perpendicular** to the fiber surface in many locations (Fig. 6).

EELS and AES data (Fig. 7a and 10) show that the interphase contains, in addition to B and N, significant amounts of **oxygen** and **carbon** as well as trace amounts of silicon. Conversely, Al and Mg were below the detection limits of EELS. As already reported by Dugne *et al.* (14), the boron nitride of the interphase was observed to be slightly **boron-rich** from EELS data, with B/N atomic ratios ranging from 1.05 to 1.2 and remaining nearly constant through the interphase overall thickness (the lowest B/N ratios being more often observed for material C). Generally speaking, the Si concentration was found to be low (of the order of 1-3 at.%) and decreased when moving from the interfaces (i.e. both the fiber/BN and matrix/BN interfaces) to the bulk.

The variations of the **C/N and O/N atomic ratios** as a function of the dimensionless R/d space coordinate (where R is the location of the analyzed area with respect to the fiber surface and d the overall thickness of the F/M interfacial zone) are shown in Fig. 8 for both materials B and C. Although, there is a considerable dispersion in the data, the following trends can be noticed: (i) the amount of carbon in the BN interphase seems to decrease when moving from the fiber surface to the matrix suggesting that the C source might be the fiber and (ii) the oxygen level seems to increase near the BN/fiber and BN/matrix interfaces.

3.3.3 - The BN / fiber interface

The interfacial zone between the BN interphase and the Si-C-O fiber is quite similar for materials B and C whereas it exhibits specific features for material A with the thinnest BN interphase.

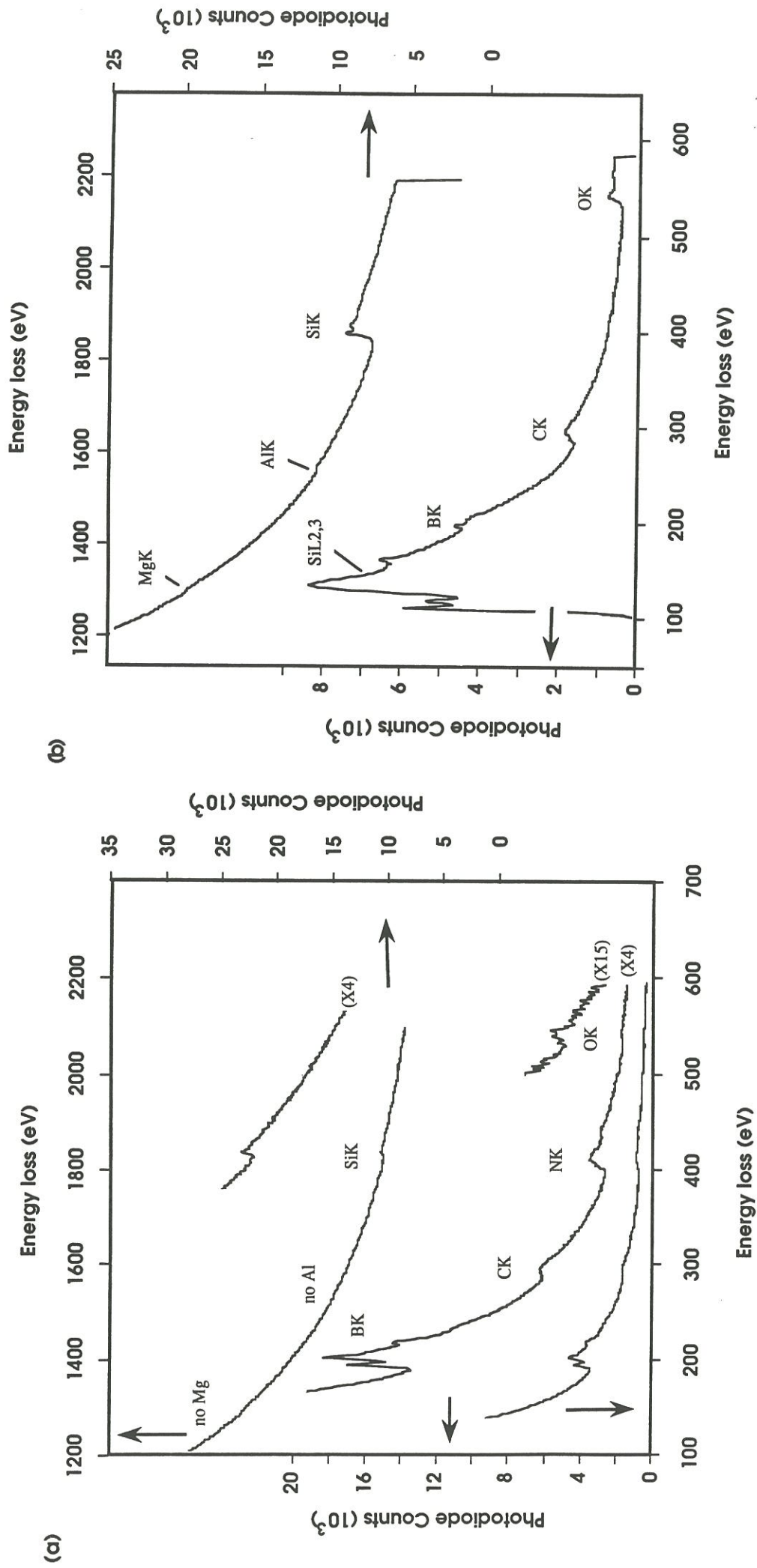


Figure 7 - EELS spectra from the interfacial region in as-pressed composites: (a) BN interphase, (b) glassy silica sub-layer and

(c) graphitic C sublayer (probe size 3.5 nm for a ~ 5-6 nm-thick layer).

(c)

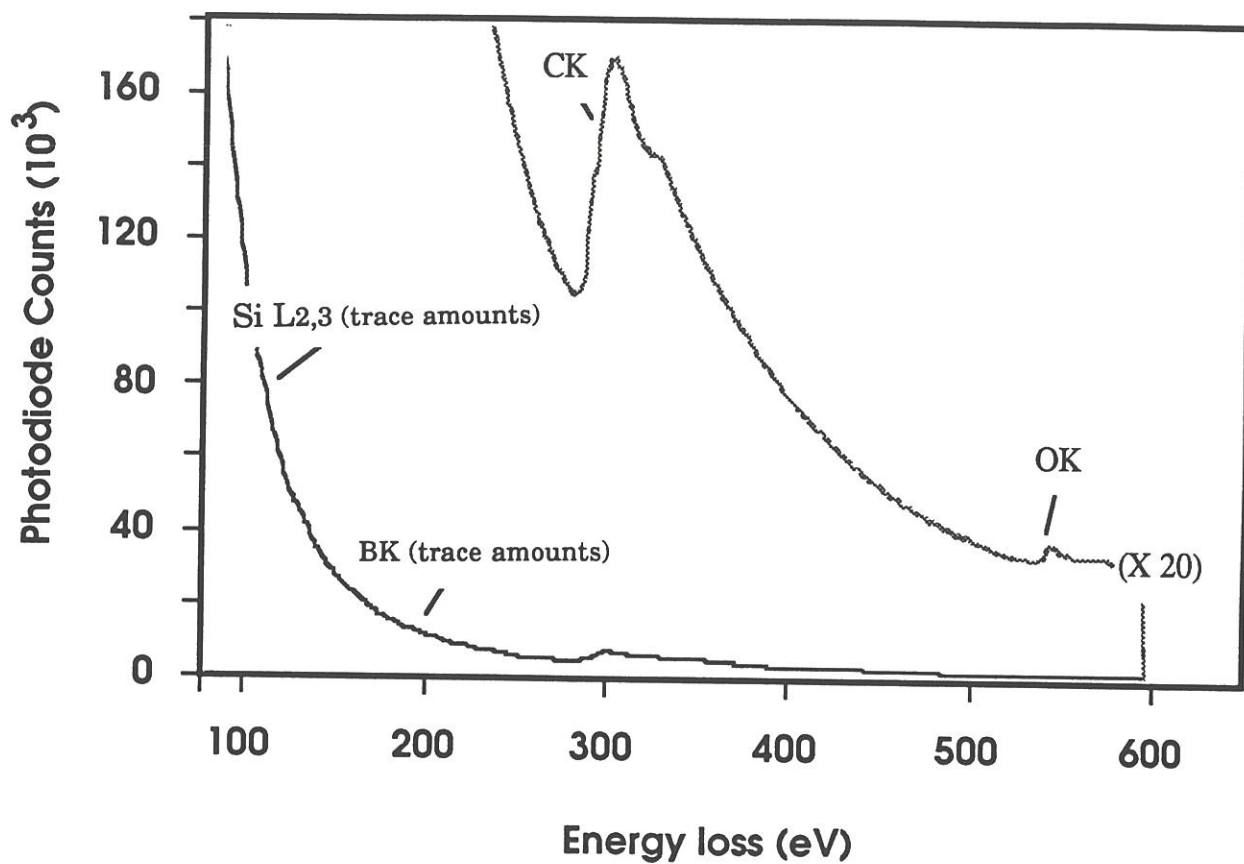


Figure 7 - EELS spectra from the interfacial region in as-pressed composites: (a) BN interphase, (b) glassy silica sublayer and (c) graphitic C sublayer (probe size 3.5 nm for a ~ 5-6 nm-thick layer).

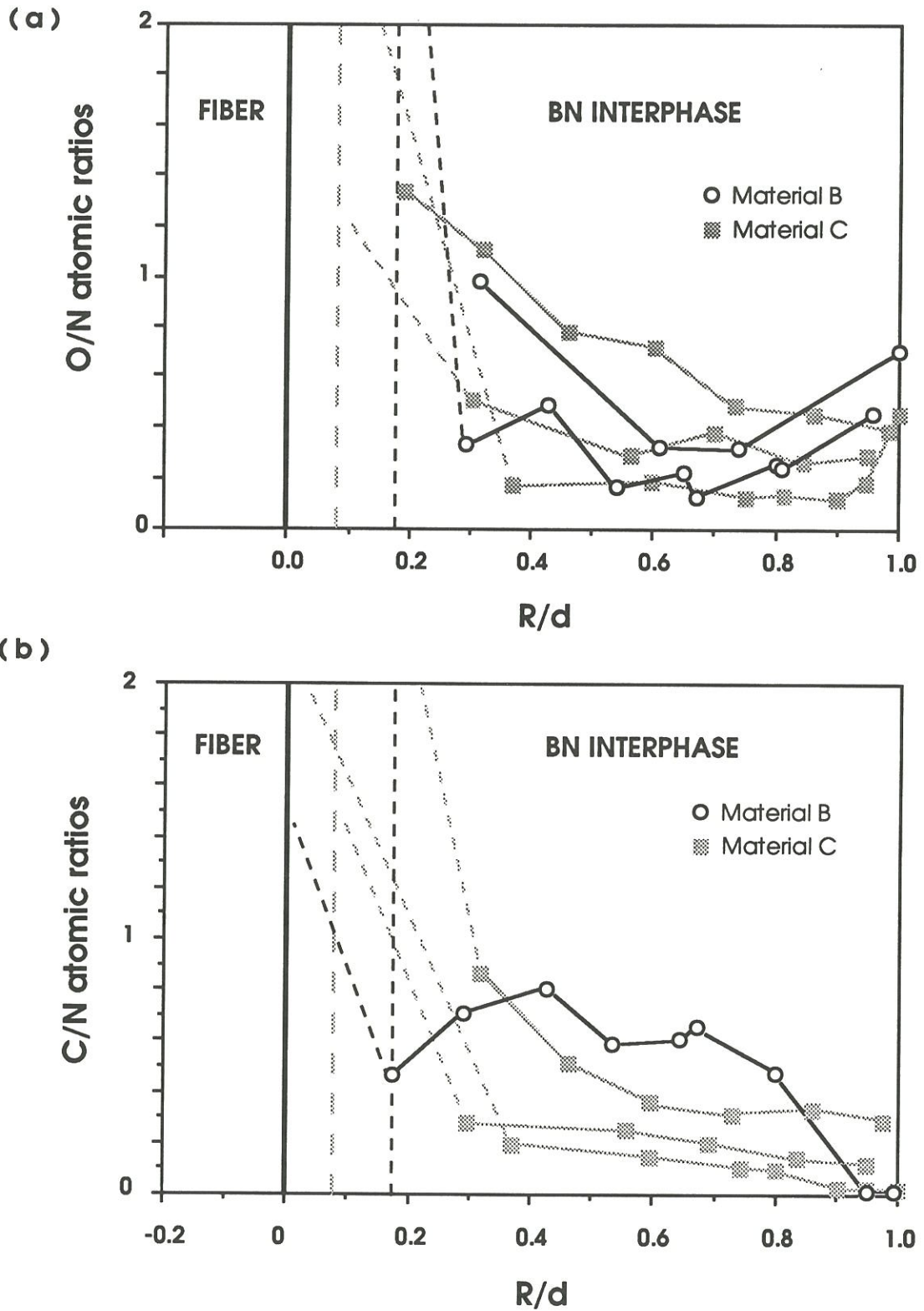


Figure 8 - Evolution of **(a)** O/N and **(b)** C/N atomic ratios through the BN interphase from the fiber to the matrix. (Vertical lines: — the C-rich layer; - - - origin of the BN interphase for material B; - · - · - origin of the BN interphase for material C. R/d is a dimensionless abscissa, where R is the location of the analyzed area and d is the total thickness of the interfacial sequence.)

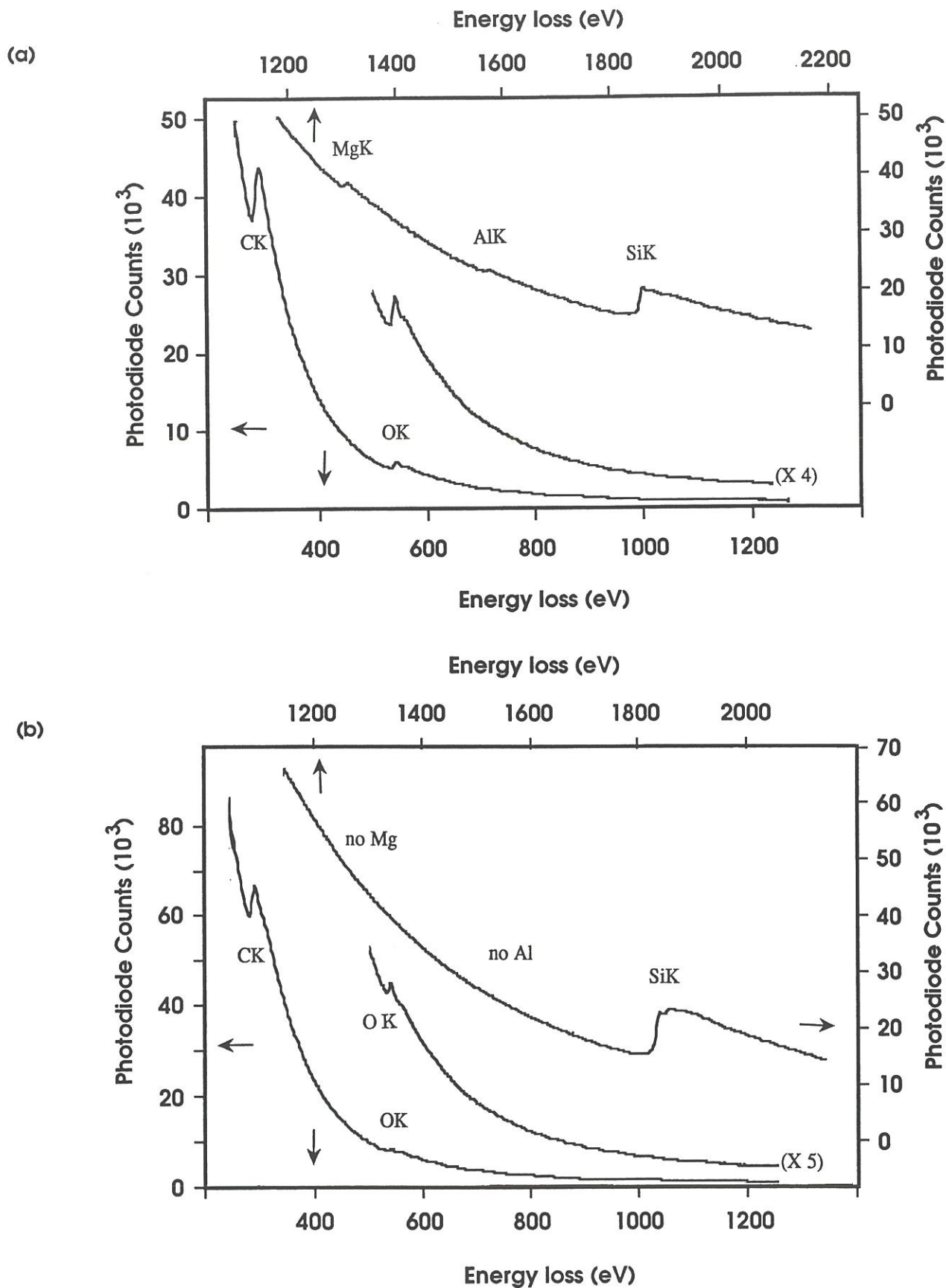


Figure 9 - EELS spectra of material C, (a) from the near-surface region of the fiber (65 nm in depth) showing the presence of Al and Mg and (b) from 350 nm in depth (Al and Mg were no longer present).

For both **materials B and C**, two distinct sublayers are clearly present between the BN interphase and the Si-C-O Nicalon fiber (Fig. 5). Similar **double layers** have been also observed in Nicalon/ SiC composites with BN interphases by Dugne *et al.* (14) and Prouhet *et al.* (16). The chemical composition of each sublayer has been assessed semi-quantitatively by EELS (Fig. 7b) and AES (Fig. 10) analyses.

The **first sublayer** located on the fiber side is very thin (i.e. of the order of 5 nm) with a very bright contrast. As a matter of fact, it is quite similar both in aspect and thickness to that observed in material S without BN interphase (Fig. 3 and section 3. 2). Its composition is **carbon-rich** (Fig. 7b) and it contains a significant amount of oxygen as well as trace amounts of both silicon and boron. As shown in Fig. 6, this C-rich sublayer exhibits a strongly **anisotropic** texture, the carbon layer stacks being roughly parallel to the fiber surface. Besides, the shape of the carbon K absorption edge showed some features indicating a carbon somewhat organized. Therefore, this first sublayer will be referred to as the graphitic C-sublayer thereafter (even if it contains some heteroatoms).

The second sublayer located on the BN interphase side is much thicker (typically 20 - 40 nm with locally thicknesses as large as 50-70 nm and no significant differences between materials B and C). It exhibits a lighter contrast in TEM than the fiber and it is **amorphous** (as supported by the SAD pattern in Fig. 5). On the basis of semi-quantitative EELS data (Fig. 7c), this second sublayer exhibits a composition close to that of silica (the O/Si atomic ratio being of the order of 2.5 to 3). Additionally, the near-edge fine structure of the Si-L_{2,3} absorption edge is consistent with the assumption that silicon is bonded to oxygen as in silica. This assumption is further supported by the SAD pattern (whose broad feature corresponds to a d-spacing of about 0.35 nm as in glassy silica; inset in Fig.6) and the AES depth profiles showing that oxygen which has piled up at the fiber/ BN interface is mainly bonded to silicon (Fig. 10). This second sublayer, which will be referred to as the **glassy silica sublayer** thereafter, was also observed to contain heteroatoms (the main impurities being carbon and boron). The **C/O atomic ratio** assessed by EELS analysis, was observed to be of

(a)

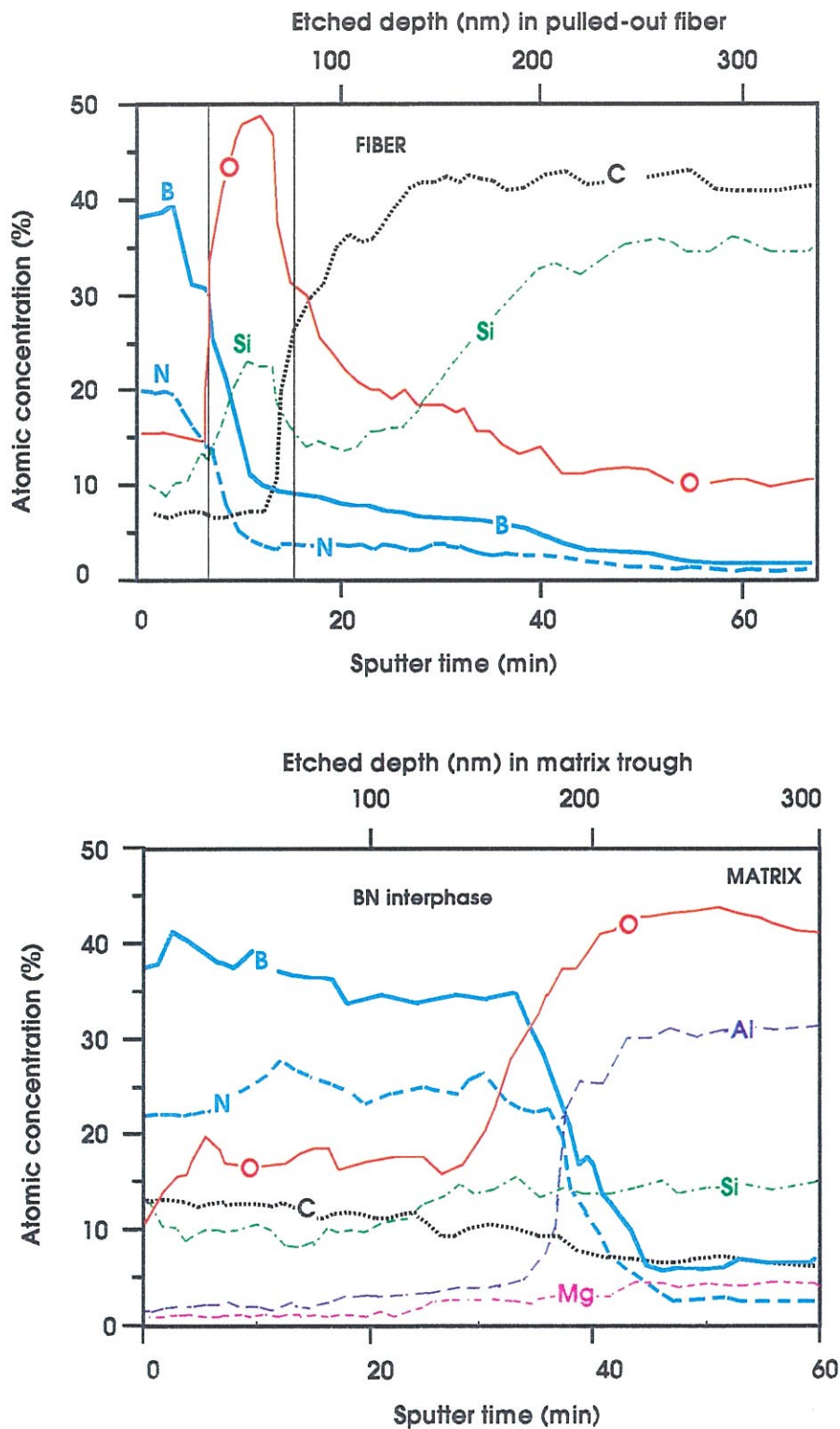


Figure 10 - AES depth profiles from pulled-out fibers and matrix troughs in as-pressed (a) material B and (b) material A. The etching rate (standard Ta_2O_5), i.e. 5 nm/min., was too high to evidence the occurrence of the graphitic C-sublayer in material B (a).

(b)

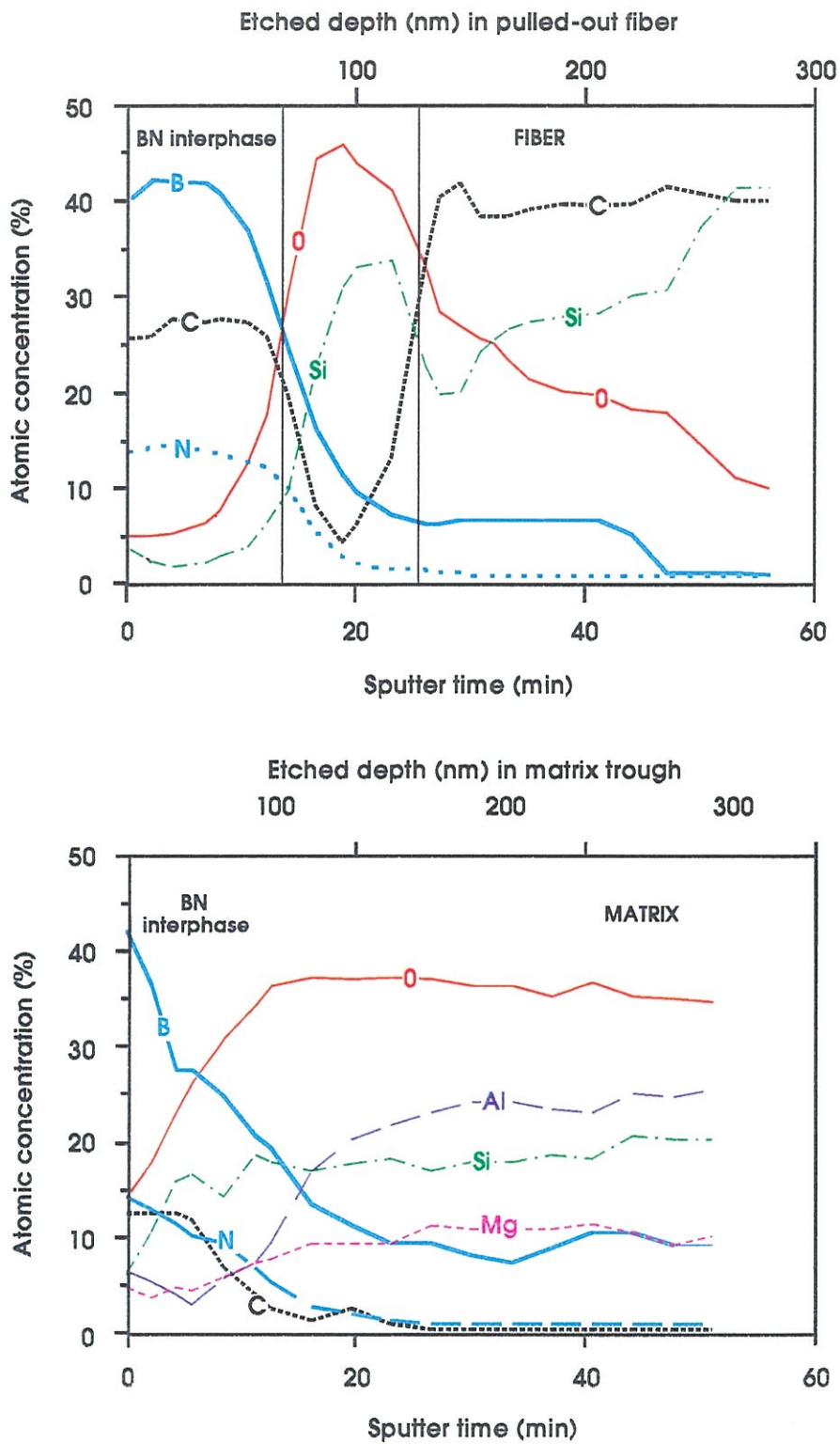


Figure 10 - AES depth profiles from pulled-out fibers and matrix troughs in as-pressed (a) material B and (b) material A. The etching rate (standard Ta_2O_5), i.e. 5 nm/min., was too high to evidence the occurrence of the graphitic C-sublayer in material B (a).

about of 0.25 in material B (corresponding to an estimated 10-15 at.% concentration) and even larger (i.e. C/O ~ 0.65) in material C. **Boron** was also present in noticeable amounts (estimated: 4-6 at. %) whereas nitrogen was rarely detected. Finally, both **magnesium** and **aluminum** were also present with an overall concentration estimated to 1-3 at. % (the Mg concentration being higher than that of Al). Finally, the BN interphase was observed to be well bonded to this glassy silica sublayer with no circumferential gap at the interface (Fig. 5).

It can be noticed that the basal planes (002) of the BN interphase are locally parallel to the fiber surface at this BN/oxygen-rich layer interface (Fig.5).

For material A the interfacial sequence, i.e. the graphitic carbon/ glassy silica double layer, is not so well developed, as previously reported by Prouhet *et.al.* for Nicalon/SiC composites with a thin BN interphase (16). First, the glassy silica sublayer is often discontinuous. Second, the border line between the fiber and the interfacial zone, is not as net as for materials B and C (i.e. the graphitic C-sublayer is not present as a layer of high contrast and there is instead a rather wooly transition zone). Third and above all, the BN layers of the interphase are no longer parallel locally to the fiber surface but they were often observed to be orientated perpendicular to the fiber surface.

3.3.4 - The fiber

The fiber, near the interface with the graphitic C-sublayer in both materials B and C, is **enriched in oxygen** and **depleted in both carbon and silicon** with respect to as-received Si-C-O Nicalon fibers, as shown by the AES depth profiles (Fig. 10) and further supported by the semi-quantitative EELS data.

Beyond a depth of about 350 - 400 nm from the fiber surface, there is no longer any change in the chemical composition which is that of the bulk. The chemical change in the fiber composition, either for the BN-coated fiber (materials B, C) or the uncoated fiber (material S) is observed to become significant at a depth less than about 100 nm. However, it seems to be less pronounced for materials B and C than for material S (as an example, the

O/Si atomic ratio at a depth of 40 nm is only about 0.6 for the former but about 0.8 to 0.9 for the latter). **Boron** (diffusing presumably from the BN interphase) is also observed in the fiber in noticeable amounts within a depth of about 50-100 nm whereas the level of nitrogen is close to or below the detection limit.

Finally, both **magnesium** and **aluminum** are also present in the fiber, as already reported for material S (Fig. 9). Their overall concentration was estimated to be of the order of 7 at.% (with Mg/Al ~ 1.5 to 2) very near the interface with the graphitic C-sublayer whereas both of them were no longer detected beyond a depth of 70-100 nm.

3.3.5 - The weakest link and propagation path

The nature of the weakest link in the F/M interfacial sequence (i.e. the interface or sublayer where the matrix microcracks are deflected from mode I to mode II) was assessed by AES depth profile analysis performed on the failure surfaces of tensile specimens. The analysis was conducted on **pulled-out fibers** and **fiber troughs** in the matrix, as shown in Fig. 10.

The AES depth profiles corresponding to the **fiber trough** on the matrix side, e.g. for material B (the same was observed for material C), were always observed to **start in the BN interphase** and never in the glassy silica sublayer. Furthermore, the time necessary to etch away the BN layer in the trough was in a few cases lower than that expected from the BN interphase overall thickness. In a similar manner, the AES depth profiles recorded from the surfaces of **pulled-out fibers** often began **in the BN interphase**. Up to 50 nm of BN coating had to be etched away before the glassy silica sublayer was actually reached.

The AES data suggest that the microcrack deflection occurred either in the BN interphase not too far from the interface with the glassy silica sublayer or at this interface itself, as previously reported by Naslain for SiC/SiC composites with similar BN interphases (37).

3. 4 - Interfacial zone in aged composites

3.4.1 - Microstructure of the F/M interfacial zone

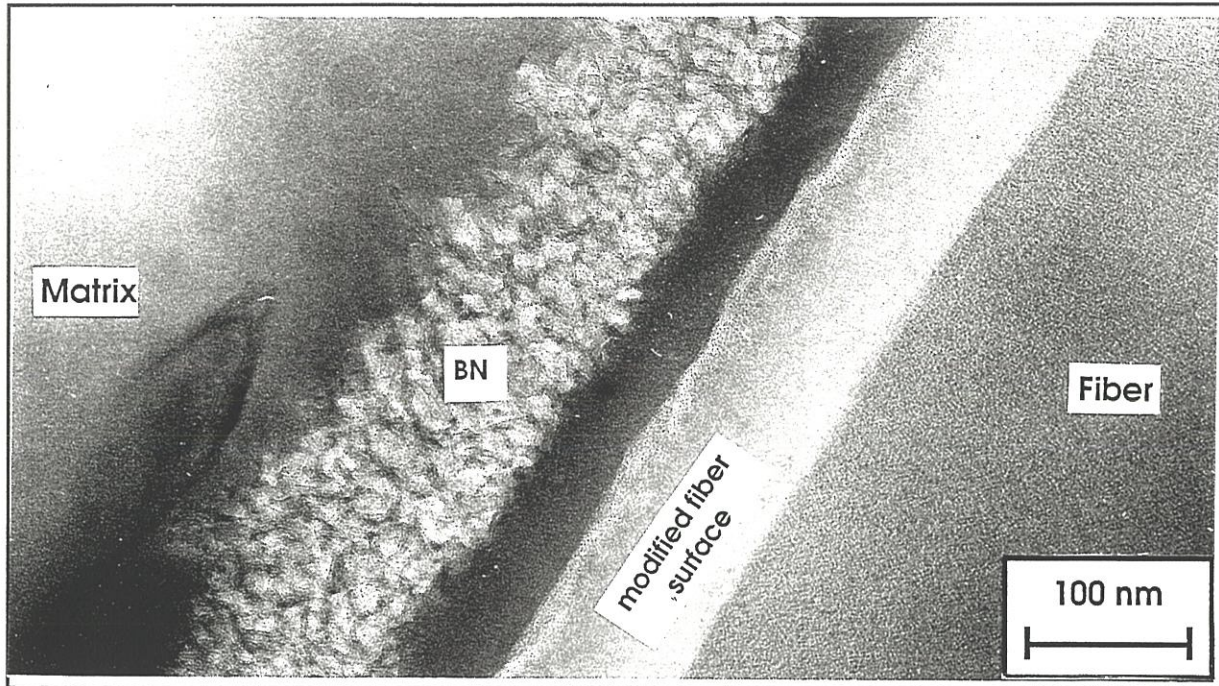
The ageing treatments performed in air at 600-1000°C did not consume the BN interphase and no reaction layer was formed at the BN/matrix interface (these results establishing the potential of the BN interphase in glass-ceramic matrix composites). However, some change in the microstructure of the F/M interfacial zone did occur **on the fiber side**, at least when the temperature was high enough, i.e. at 800°C or 1000°C (at 600°C, the microstructure remained unchanged). A **new sublayer** with a bright contrast when observed by TEM, was present at the fiber surface in materials aged at 800°C under load (and at 1000°C without load but in a less extended manner) (Fig.11).

3.4.2 - The BN interphase

The B/N atomic ratio (as derived from EELS data) was observed to remain unchanged after the ageing treatments, i.e. BN in the interphase was still slightly **boron-rich**, as already reported for the as-pressed composites in section 3.3.2.

On the other hand, some change was observed in the amounts of the different **impurities** (O, C, Si, Mg and Al) with trends remaining partly incoherent. As an example, the amount of **oxygen** (which was the main impurity in the as-pressed composites) was observed, after ageing in air at 800°C (230 hours under load), to be significantly lowered for material C but increased for material B. Conversely, the amount of **carbon** remained high whatever the nature of the ageing treatment and that of the material. Finally, both Mg and Al were found to be below the EELS detection limits, whatever the ageing conditions (a result similar to that already reported for the as-pressed composites, in section 3.3.2).

(a)



(b)

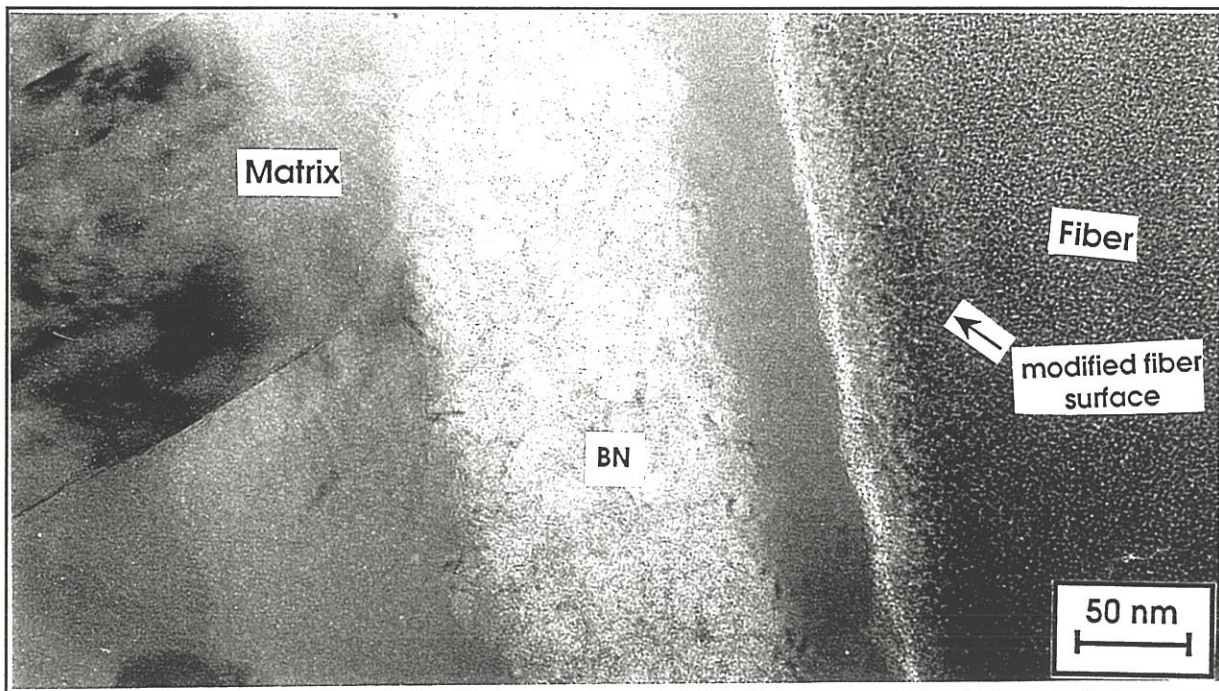


Figure 11 - TEM micrographs of the F/M interfacial zone in Nicalon/ BN/ MAS-based composites after ageing in air, showing the change occurring in the near-surface region of the fibers **(a)** after ageing in air at 800°C under load for 230 hours and **(b)** after ageing at 1000° in air for 100 hours (without load).

3.4.3 - The BN/fiber interface

As shown in Fig.11, the **C/SiO₂ double layer**, previously observed in the as-pressed composites (see section 3.3.3) is still present after ageing in air, even for the material which has been treated under load (at a load level high enough to induce matrix microcracking as discussed in part 3) (28).

The thickness of the **glassy silica sublayer** did not change markedly during the ageing treatments. It was still within the 20 - 40 nm range (with locally values as large as 50 - 100 nm, as already mentioned for the as-pressed composites). It also still contains **heteroatoms**, i.e. boron and carbon (but not nitrogen). Conversely, both Mg and Al, which were present in small amounts (1-3 at.% estimated) in this sublayer for as-pressed composites, were now found to be below the EELS detection limits.

3.4.4 - The fiber

After ageing **in air at 800°C and under load**, a new sublayer with a thickness of about 80nm and exhibiting a bright contrast in TEM, was present in the F/M interfacial zone on the fiber surface (Fig. 11a) for both materials B and C. The features of the Si-L_{2,3} near-edge fine structure (Fig. 12) clearly suggest that silicon within this new sublayer is bonded **as in silica** (as previously mentioned for the glassy silica sublayer although the TEM-contrast is very different) and not as it is in the bulk of Nicalon fiber (i.e. as SiC or silicon oxycarbide SiO_xC_y).

The variations of the O/Si atomic ratio in the fiber along a radial direction, as assessed from EELS data, are shown in Table I for as-pressed and aged materials. Beyond a depth of about 80 nm (i.e. beyond the new sublayer formed at the fiber surface during ageing), the values of O/Si atomic ratio are similar in both the aged and as-pressed composites. Conversely, near the fiber surface (i.e. within the new sublayer) the O/Si at. ratio has significantly increased with a value (2.6 - 3.1) close to that in silica (i.e. 2) at the interface with the C-rich sublayer. In addition, the C/Si ratio was also observed to be higher for the aged materials than for the as-pressed materials. Both Mg and Al were detected within the

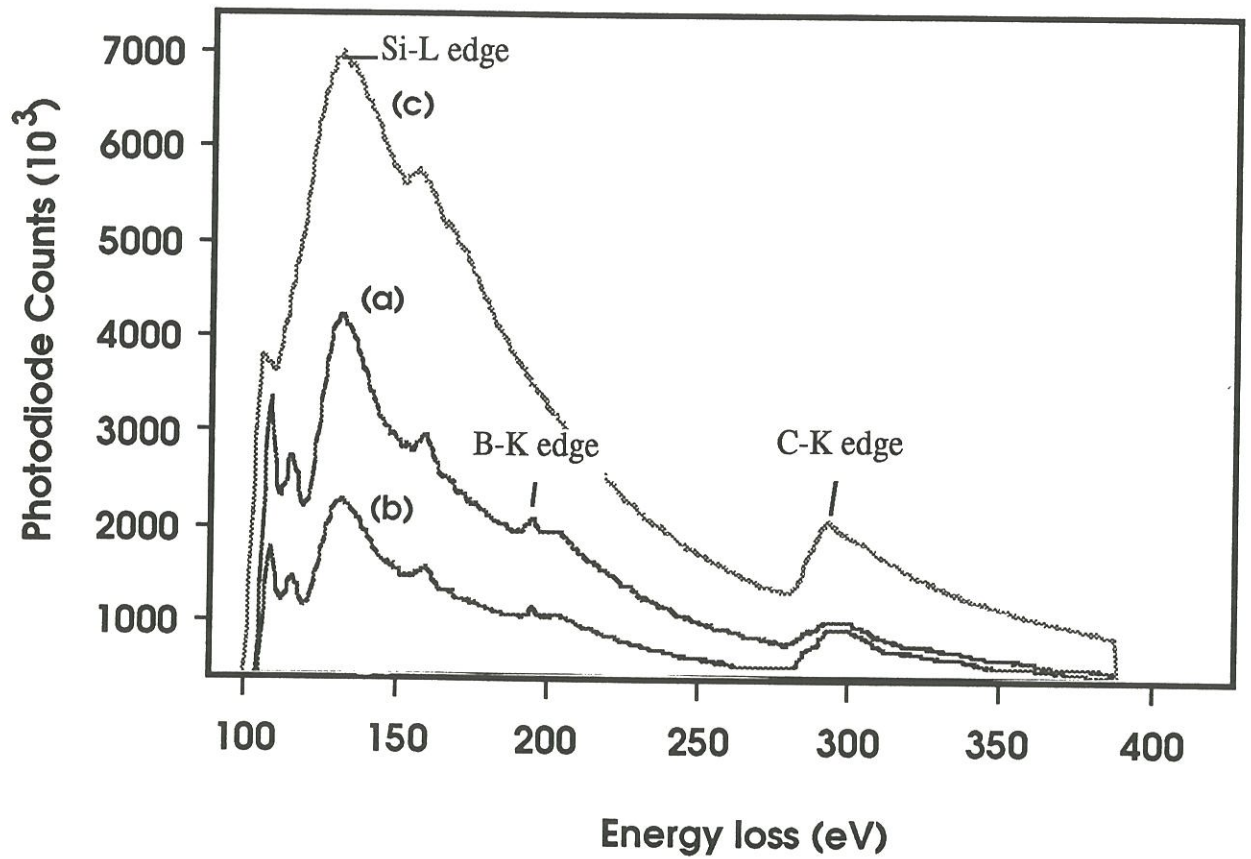


Figure 12 - Evolution in the shape of Si-L_{2,3} edge through the BN/fiber interfacial zone of composite B aged in air under load at 800°C, **(a)** in the glassy silica-rich sublayer 2, **(b)** near the fiber surface (sublayer 4) (i.e. under the C-rich sublayer) and **(c)** far in the bulk of Nicalon fiber.

depth (nm) (1) material	1560	360	125-340	110-85	60-78	45-55	32-39	~0 (2)
as-pressed								
S	0.39	-	0.44-0.49	-	0.69	0.80	0.93	0.95
B	-	-	0.40-0.46	0.53	-	-	0.59	0.66
C	-	0.37	0.41-0.48	-	0.63- 0.65	-	0.59	-
aged in air at 800°C (230 hrs)								
B	-	-	-	0.56	-	1.17	1.62	2.67
under load								
C	-	-	-	0.50	-	-	2.19	2.7
aged in air at 1000°C (100 hrs)								
B	-	-	0.38	-	-	0.88	-	-
C	-	-	0.47	-	0.97	-	-	1.01
aged in Ar 1000°C, 100 hrs								
B	-	-	0.43	-	-	0.86	-	1.10

(1) in the fiber (the origin being the border-line of the C-rich sublayer)

(2) close to the C-layer

Table 1 - Variations of the O/Si atomic ratio in Nicalon fiber along a radial direction, within as-pressed and thermally aged composites. ($0.25 < O/Si < 0.3$ (at.) for as-processed Si-C-O Nicalon fibers).

new sublayer (with a total concentration estimated to be of the order of 2-4 at.%) and absent beyond. Finally, boron was occasionally detected near the fiber surface.

The fiber surface is less dramatically changed after an ageing treatment at 1000°C in air (with no applied load). However, some change has clearly occurred over a thickness of about 60 nm, as evidenced by the TEM image shown in Fig. 11b. Within this layer, numerous carbon layers, often orientated perpendicular to the interface with the neighbouring C-rich sublayer, were observed in HRLF images over the first 15 nm. Additionally, only Mg was occasionally present in a concentration of about 4-5 at %. Conversely, boron was usually not detected.

4 - DISCUSSION

The experimental results presented in section 3 have shown that the F/M interfacial zone in 1D-Nicalon/ BN/ MAS composites is not simply made of a stoichiometric BN interphase directly bonded through two sharp interfaces to the Nicalon fiber on one side, and to the B₂O₃-doped MAS-matrix, on the other side. It is actually **much more complex**, as previously reported for related composites, e.g. Nicalon/ BN/ SiC (14-16) or Nicalon/ BN/ ZrTiO₄ (23). As an example, the F/M interfacial zone consists of four different sublayers (numbered from 1 to 4 in Fig.11a) in the composites which have been aged in air, namely: the BN interphase (sublayer 1), the glassy silica/ graphitic carbon dual sublayer (dual sublayer 2/3) and finally a silica sublayer (sublayer 4) resulting from the oxidation of the fiber. The main features of the actual F/M interfacial zones observed in both as-pressed and aged composites are discussed in the present section.

4. 1 - The glassy silica/ graphitic carbon dual sublayer

The glassy silica/ graphitic carbon dual sublayer, or the dual sublayer 2/3 to be short, seems to be the result of a two step process related to the infiltration of the BN interphase (step1) and the densification of the composite by hot-pressing (step 2), respectively. Tentatively, the formation of the sublayer 2 (amorphous and silica-rich), which is present in both the as-BN coated fibers and the composites, might be related to step 1 whereas that of the sublayer 3 (graphitic carbon) observed only in the composites (with or without a BN interphase) might be related to step 2.

4.1.1 - The glassy silica sublayer (2)

The sublayer 2 does not actually consist of pure silica. It also contains noticeable amounts of both carbon and boron as well as trace amounts of Mg and Al, as estimated from EELS data (e.g. C: 10-15 at.%; B: 4-6 at.% and Mg+Al: 1-3 at.%, for the as-pressed composite B, as reported in section 3.3.3). The near-edge fine structure of the Si-L_{2,3} absorption edge (Fig. 7 and 12) strongly suggests that silicon is mainly bonded to oxygen as in silica. Furthermore, since the O/Si atomic ratio is higher than 2, i.e. 2.5 - 3 from EELS data, the oxygen in excess should be bonded to other elements and very likely to boron, magnesium and aluminum (assuming thus that silica might formed with these oxides a glassy phase). Assuming further that both SiC and SiO_xC_y species are not present (as suggested by DF-TEM image (not shown) and the EELS spectra (Fig.12)), the sublayer 2 might be depicted as an amorphous mixture at the nm-scale of a silica-rich glass and carbon. Its molar composition has been estimated (from EELS data) to be close to: SiO₂: 52-55%, B₂O₃: 5.5-6.5%; MgO: 3.5-4%; Al₂O₃:1.5-2% and carbon: 33-35 % for the as-pressed composite B. The occurrence of small amounts of Mg and Al in this sublayer can be assigned to a diffusion mechanism through the BN interphase, the sink being the MAS-matrix. That of boron could be have the same origin since the MAS-matrix contains B₂O₃. However, boron seems to be also present

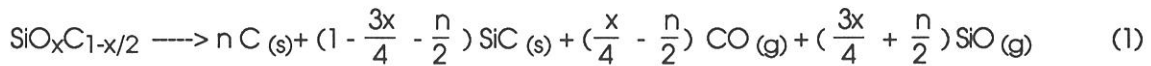
in similar silica-rich sublayers observed for as-BN coated fibers, in present work as well as for related Nicalon/ BN/ SiC composites processed by CVI (14). Thus, the origin of boron in the silica-rich sublayer could be as well (not to say preferentially) the BN interphase itself.

Another important feature of the sublayer 2 is that its **mean thickness** does not seem to depend markedly on either: (i) the thickness of the BN coating and thus on the CVI duration (its is of the order of 20-40 nm in both composite B and C) and (ii) the hot-pressing and ageing conditions applied to the composites. Finally, the thickness of the sublayer 2 was observed to exhibit locally significant variations (with values as large as 50-70 nm), as previously reported by Dugne *et al.* (14) and Naslain (37) for Nicalon/ BN/ SiC composites processed by CVI.

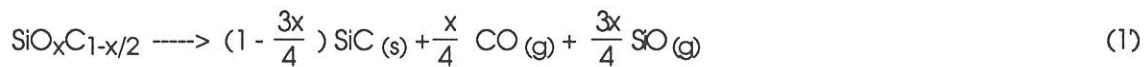
On the basis of these results, it is tentatively proposed that the sublayer 2 (which is mainly a mixture of silica and carbon) might be formed at the very beginning of the deposition of the BN interphase as the result of : (i) the **decomposition of the SiO_xC_y** metastable phase near the fiber surface combined with (ii) chemical **oxidation reactions** between the fiber constituents or/and the decomposition products of SiO_xC_y , with the **residual atmosphere** of the CVI furnace. As a matter of fact, some internal parts of the furnace are in graphite (known to exhibit some porosity) and very porous insulating materials are also present, in which oxygen or oxygen-bearing species (e.g. O_2 , CO_2 , CO or H_2O) can remain entrapped. Thus, it is thought that such oxygen-bearing species might be present in significant amounts in the atmosphere of the CVI-furnace, at least at the beginning of the infiltration of the BN interphase. Under such an assumption, the sublayer 2 would grow as long as the fiber surface sees the furnace atmosphere. Its growth would stop (or at least significantly slow down) as soon as the fiber surface becomes covered with a continuous coating of BN, explaining thus that the mean thickness of the sublayer 2 does not depend markedly on that of the BN coating. Furthermore, such a mechanism would also be consistent with the occurrence of local variations in the sublayer 2 thickness (although the

surface of the Nicalon fiber is known to be very smooth), if one assumes that the BN growth starts from island-like nuclei of finite sizes. Under such an assumption, the thickness of the sublayer 2 is expected to be much larger between the nuclei (where the fiber surface sees the gas phase for a longer duration) than below (Fig. 13). Finally, the fact that the BN coating was observed to contain significant amounts of oxygen and carbon is also consistent with the hypothesis of a pollution of the coating by the CVI-furnace residual atmosphere (which actually contains both oxygen and carbon-bearing species).

The **decomposition of the metastable SiO_xC_y phase** in Nicalon fibers is known to occur beyond about 1100-1200°C (33, 38-39) with an evolution of gaseous species (i.e. SiO and CO), the composition of the solid residue depending upon the conditions under which it takes place. It has been established that there exists a simple relation between x and y, namely $y=1-x/2$, which is consistent with the model of the tetrahedral continuum proposed by Laffon *et al.* (34). As an example, according to Bodet *et al.*, the composition of the oxycarbide phase in Nicalon fibers (ceramic grade) was found to correspond to the overall formula $\text{SiO}_{1.12}\text{C}_{0.44}$ with $x=1.12$ (40). Assuming that the solid residue is a SiC + C mixture, the following overall equation can be written to depict the decomposition of the ternary phase:



with two limit cases corresponding to the formation of a pure SiC residue ($n=0$) or a pure carbon residue ($n = 2 - \frac{3x}{2}$), respectively:



Additionally, the SiO and CO reaction products can react with each other, with SiC or C, and even with the residual furnace atmosphere if it contains reactive species such as CO,

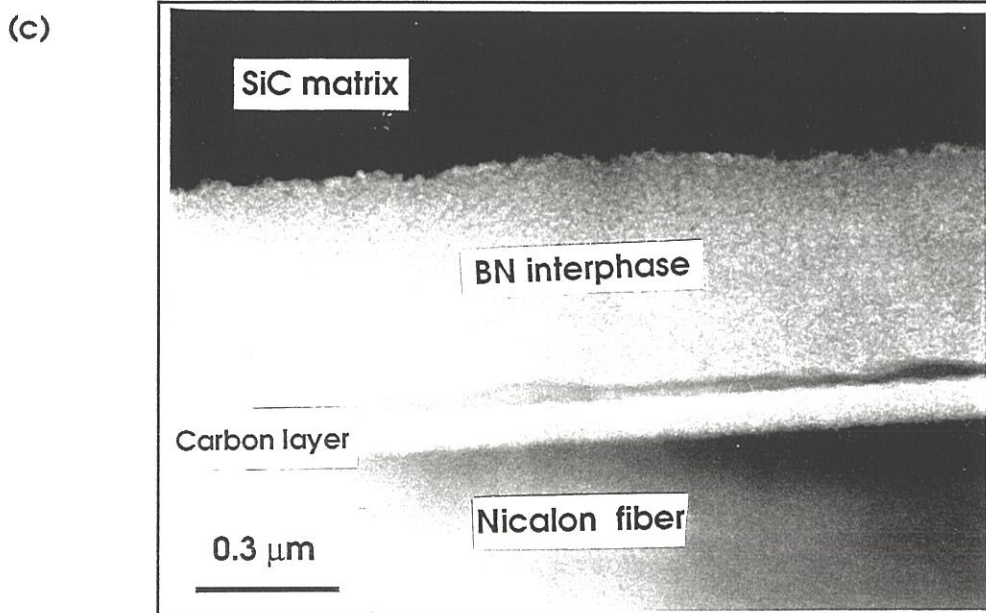
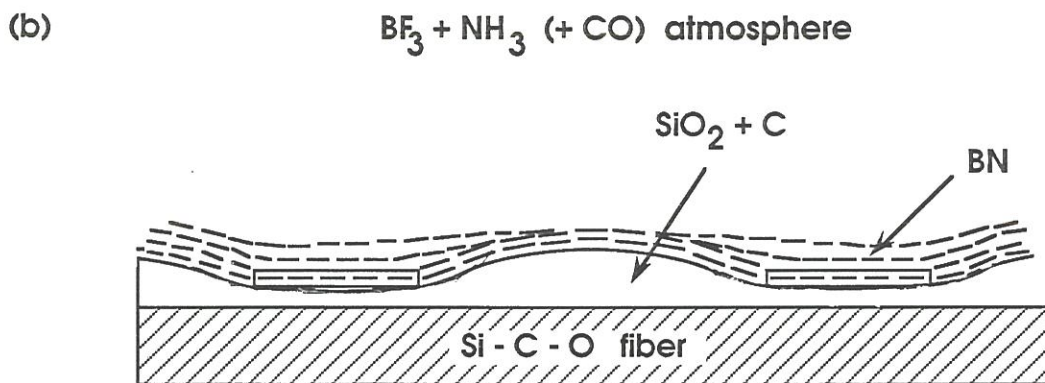
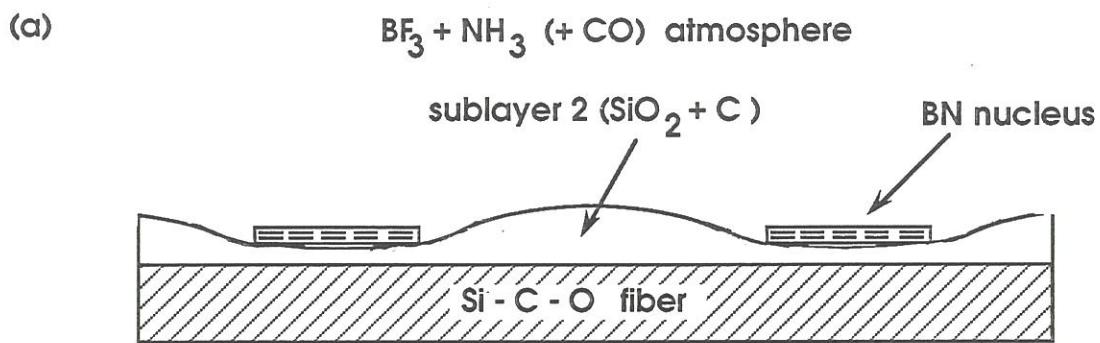
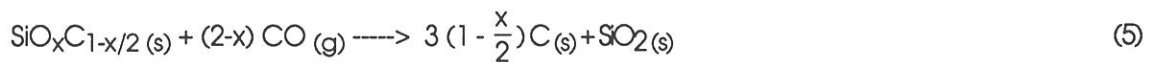


Figure 13 - Growth of the $\text{SiO}_2 + \text{C}$ sublayer 2 during the CVI of the BN interphase (schematic): (a) BN nucleation step; (b) continuous layer of BN; (c) TEM image of the Nicalon/BN interfacial zone in Nicalon/BN/SiC composites from Dugne et al. (14).

according to the following secondary equations (which are all of them characterized by negative standard free energies):



Two important conclusions can be drawn from these equations. First, the thermal decomposition of $\text{SiO}_x\text{C}_{1-x/2}$ (with $x = 1.12$ in Nicalon fibers), as expressed by equations (1') and (1''), yields a SiO + CO gas mixture which is **rich in SiO** (the SiO/ CO molar ratio being equal to 3 and 8.3, respectively). Since, it is the reverse which has been usually observed experimentally (38-39), it means that SiO actually reacts either with other species from the gas phase near the fiber surface (equations 2 or 2') or with carbon from the fiber surface (equations 4 or 4'). Second, by combining properly equation (1), or equations (1') or (1'') for purpose of simplicity, to some of the secondary equations, it appears that the thermal decomposition of $\text{SiO}_x\text{C}_{1-x/2}$ can lead to **a SiO₂ + C residue if one adds CO to the system**. Hence, combining equations (1'') (2') or equations (1') (2) (3) yields:



Assuming that the decomposition of the metastable $\text{SiO}_x\text{C}_{1-x/2}$ phase takes place at the fiber surface in an atmosphere containing enough CO (which might well be the case at the beginning of the BN - CVI process, as said above), then the formation of the sublayer 2 could proceed **partly** according to equation (5). However, this reaction scheme is not consistent with the fact that the sublayer 2 was observed to be **silica-rich** (SiO_2/C (mol.) ~ 1.5) whereas it should be carbon-rich according to equation (5) with $x=1.12$ (SiO_2/C (mol.)=0.76). Moreover, the Nicalon fiber contains also **free silicon carbide** and **free carbon** (its molar

composition, according to Bodet *et al.* being close to : 49 SiC - 23 SiO_xC_y - 28C) (40). These species are not taken into account in equation (5). Additionally, the sublayer 2 has been observed to be free of SiC. These experimental facts show that the decomposition of the SiO_xC_y metastable phase in a residual atmosphere containing enough CO is not obviously the only phenomenon responsible for the formation of the sublayer 2. Other oxidation phenomena involving the other constituents of the fiber (i.e. SiC and C), on the one hand, and the oxygen-bearing species present in the residual atmosphere of the furnace, on the other hand, might also play a role in the growth of the sublayer 2. The details of the corresponding reaction scheme remain presently unknown.

4.1.2 - The thin carbon sublayer (sublayer 3)

The experimental results which have been presented in sections 3. 2 and 3. 3 show that a very thin carbon sublayer has been formed at the fiber surface during the processing of composite S (without BN interphase) and B or C (with BN interphases). Additionally, below this carbon sublayer, the fiber was observed to exhibit a higher oxygen concentration over a depth of about 100 nm. The carbon sublayer itself exhibits two important features, with respect to what has been reported for related composites: (i) it is very thin (typically 5 nm) and (ii) it is anisotropic.

As shown in Fig. 1, the **desizing treatment** cannot be at the origin of the sublayer 3. There is no increase in the carbon concentration at the fiber surface as it could be expected from a treatment comprising a heating in air at 500°C. Conversely, the oxygen concentration near the fiber surface is slightly higher than in the core.

The thin carbon sublayer is already present at the fiber surface in composite S in which the Nicalon fibers have been embedded in the B₂O₃-doped MAS-matrix without BN coating (Fig. 3a). This result is consistent with a well established feature of Nicalon/ glass-ceramic matrix composites: when uncoated SiC-based fibers (e.g. Nicalon) are embedded by hot-pressing (usually at ~1300°C) in LAS, CAS, MAS or BAS glass-ceramic

matrices, a thin layer of carbon is formed at the F/M interface (1-11). It is usually admitted that the formation of this carbon layer results from the oxidation of the silicon carbide present at the fiber surface by oxygen diffusing from the matrix, according to the following overall equation (4, 10):



The EELS data shown in Fig. 3b are consistent with such a mechanism. There is indeed a diffusion of both silicon and carbon from the fiber towards the interface and a diffusion of oxygen from the matrix in the opposite direction. Additionally, the silicon concentration in the matrix near the interface is much higher than in either stoichiometric mullite or stoichiometric cordierite, suggesting that the silica which is formed according to equation (6) piles up in the matrix near the interface with the carbon sublayer, as previously reported (4, 10).

A puzzling feature of the carbon sublayer is its **very low thickness**, i.e. no more than 10 nm and typically 5 nm, as already mentioned; whereas it is usually 20-200 nm thick in most Nicalon/ glass-ceramic matrix composites.

A first reason could be the mild processing conditions used in the present work (1200°C; 30 min.) with respect to those reported in the literature for the glass-slurry route (the hot-pressing being performed usually at or beyond 1300°C). Assuming that the growth of the carbon sublayer is indeed controlled by diffusion, decreasing the pressing temperature and duration should yield a carbon sublayer of much lower thickness. Second, the amount of **oxygen** which has been **dissolved in the matrix** precursor in the experimental procedure used here (a sol-gel approach) might be lower than that for the classical high temperature glass slurry route (4, 10, 41). Third, the **acido-basic character** of the matrix has an effect on the activity of silica in the matrix. Alkaline and alkaline-earth cations act as network modifiers in silica glass, increase the matrix basicity and favor reaction (6). In terms of ionic potential, the evolution Mg > Ca > Li > Ba shows that the matrix compositions from the MAS ternary

system exhibit the lowest basicity and thus are the **less favorable**. Furthermore, in the present work, the basicity of the MAS-matrix is still lowered by the addition of B_2O_3 . It is worthy of note that several authors have reported that the carbon sublayer was apparently absent from the F/M interfacial zone in Nicalon/ MAS composites although the materials have been prepared at high temperatures (3, 6).

The thin carbon sublayer is still formed at the fiber surface **in composites B and C** prepared from BN - coated Nicalon fibers. If one assumes that its formation follows the same mechanism, it means that the BN interphase does not suppress the F/M interactions (in other words, it seems that oxygen from the matrix still diffuses towards the fiber surface through the BN interphase and the silica-rich sublayer 2). As a matter of fact, the EELS and AES data presented in section 3.3.2 have shown that the BN interphase does contain significant amounts of oxygen.

Another unexpected feature of the carbon sublayer is its strong anisotropic character whereas it has been observed to be generally amorphous in other related glass-ceramic matrix composites (1-2, 5, 11, 41) or Nicalon/ BN/ SiC composites (14, 16). A somewhat similar anisotropic character has only been reported for CAS-matrix composites with, as a possible explanation, the catalytic effect of iron impurities (4). It is tentatively suggested that the occurrence of a small amount of boron in the F/M interfacial zone (which is known to favor the graphitization of carbon) might be at the origin of the anisotropic character of sublayer 3 (in either composite S or composites B and C since both the interphase and the matrix contain boron) despite the somewhat low processing temperature used in the present work (42).

The carbon sublayer seems to contain some oxygen on the basis of EELS data (Fig. 7b) although it is almost free of silicon and boron. On the one hand, this feature is consistent with the results reported by other researchers. As an example, Chaim and Heuer have mentioned an oxygen concentration of 8-15 at. % in the carbon sublayer formed in-situ in

the system SiC/ Ba-MAS (41). Braue and Carpenter have reported the occurrence of significant amounts of oxygen in the carbon inclusions of sintered α -SiC (43). On the other hand, the EELS data shown in Fig. 7 have been recorded for a sublayer whose size (about 5-6 nm) remains small with respect to the probe size (3.5 nm) and which is between materials (the fiber and the sublayer 2) containing oxygen. Thus, an analysis artefact cannot totally be excluded.

4. 2 - The BN interphase (sublayer 1)

The EELS and AES data presented in sections 3.1.2 and 3.3.2 show that the BN interphase is actually more complex than expected both in the as-deposited state and within the composites: (i) it contains noticeable amounts of heteroatoms, (ii) it is not stoichiometric and (iii) its microtexture is not homogeneous.

At least part of the **heteroatoms** have been introduced in the BN interphase during the **CVI-step**, as shown in Fig. 2c. This is a classical feature of BN coatings deposited at **low temperatures**, the main impurities being carbon and oxygen assumed to come principally from an outgasing of the CVI furnace (some parts are made of porous materials including graphite and insulating felts) and also from the substrate (here the metastable Nicalon fibers). The impurity levels observed in the present work (i.e. O: 5 - 8 at.% and C \leq 3 - 4 at.%) fall near the lower limit of the impurity level range reported in the literature (5 - 20 at.%) (14, 21, 24, 26). As expected, the impurity concentrations are higher for the thin coatings (i.e. samples a and b) as well as near the interfaces with the fiber and the atmosphere. Finally, when silicon was detected, its atomic concentration was about one half that of oxygen (as in silica).

The **second processing step** (CVI or hot-pressing) during which the fibers are embedded in the matrix, has been reported to lower or increase the overall impurity level, depending presumably on the nature of the environment. According to Dugne *et al.*, the

oxygen concentration in the BN interphase (deposited from $\text{BF}_3\text{-NH}_3$, as in the present work) was lowered from 10 - 15 at.% to less than 5 at.%, in Nicalon/ BN/ SiC composites, during the long SiC CVI-step (actually performed in a reducing atmosphere, $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$, at about 1000°C) (14). However, Lowden *et al.* mentioned the occurrence of 20 at.% O in the BN interphase of Nicalon/ BN/ SiC composites processed according to a rather similar route (26). In the present work, both the oxygen and carbon concentrations in the BN interphase were observed to increase during the hot-pressing step. The **increase in the oxygen** concentration could be explained by the fact that both the B_2O_3 -doped MAS sol and gel are oxidizing media. That in the carbon concentration may be related to the fact that the hot-pressing step has been performed with a graphite tooling (at 1200°C ; 30 min.). Additionally and as already mentioned, the Nicalon fibers are themselves a source of oxygen and carbon pollution on the inner side of the BN interphase, as shown in Fig. 8. Finally, the silicon impurity level (which is low as mentioned in section 3.3.2) remained unchanged during the hot-pressing step.

The **nature of the bonds** in which oxygen and carbon are involved in the BN interphase, is still unknown and remains a matter of speculation. However, their occurrence is not surprising since BN and carbon exhibit very similar hexagonal layered crystal structures, on the one hand, and oxygen has been reported to form with BN ternary BO_xN_y species (36, 44). Finally, part of the oxygen could also be bonded to silicon (when present) as in silica (silica was mentioned to be present as a glassy phase surrounding the BN microcrystals in $\text{SiC}_w/\text{BN}/\text{LAS}$ composites) (24).

The sublayer 1 consists of **non-stoichiometric BN** (B/N at. ratio ranging from 1.05 to 1.2 from EELS data), as previously mentioned and discussed by Dugne *et al.*, for Nicalon/ BN/ SiC composites (14). This feature might be related to the occurrence of the heteroatoms (e.g. oxygen substituted to nitrogen) (44).

Finally, the **microtexture** of the BN interphase is not homogeneous over the whole thickness. It is more or less anisotropic (with numerous pores at the nm-scale) in the bulk and it becomes anisotropic only very near the fiber surface (i.e. near the interface with the silica-rich glassy sublayer 3). This feature has been mentioned previously by Dugne *et al.* but the thickness of this anisotropic BN had been observed to be much lower in the present work (i.e. a few nm instead of about 10 nm) (14).

4. 3 - The BN interphase as a diffusion barrier

BN was expected to be chemically compatible with both the Nicalon fiber and the MAS-based matrix and thus to act as a diffusion barrier. The data presented in section 3 show that this assumption was justified at least in a first approximation.

First, Fig. 4 clearly shows that the BN coating **has not been consumed** by reactions with the matrix or/ and the fibers, despite its low thickness (only 0.15 - 0.2 μm in materials B) and the relatively severe processing conditions (hot-pressing at 1200°C). Moreover, its thickness in the as-processed composites is similar to that in the as-coated fibers. Finally, its chemical composition has not been significantly changed, as discussed in section 4. 2.

However, some **diffusion phenomena** have obviously taken place through the BN interphase as it could be expected from the extremely high concentration gradients but which remain only partly understood. The diffusion phenomena between the BN interphase and the fiber (clearly apparent through the concentration profiles in Fig. 8 and 10) have been already discussed in section 4. 1. More puzzling is **the diffusion of the matrix cations** (Al^{3+} and Mg^{2+}) towards the fiber. On the one hand, Mg and Al were observed in the fiber (up to a depth of about 100nm), and in the silica-rich sublayer 2, in as-processed composites. On the other hand, further ageing treatments (230 hrs at 800°C or 100 hrs at 1000°C) did not seem to increase the diffusion of Al and Mg towards the fiber. Finally and more surprisingly, Mg and Al were not detected within the BN interphase itself whatever the treatment applied to the materials. It is tentatively suggested that the penetration of the Al^{3+} and Mg^{2+} cations in the

BN interphase (deposited at a low temperature and assumed to be rather reactive) might have mainly occurred **during the wet step** of the process (i.e. the impregnation of the BN-coated fabrics by the boron-doped MAS-hydrosol). Then, Mg and Al would have diffused towards the fiber during the hot-pressing step.

4. 4 - The weakest link in the F/M interfacial sequence

In CMCs, the F/M interfacial zone should exhibit a weak part (e.g. a weak interface or an interphase with a low modulus and failure shear stress) in order to deflect the matrix microcracks parallel to the fiber axis (mode I ---> mode II deflection) and to avoid an early failure of the brittle fibers (45-47). The knowledge of the nature of this weak link is of key importance for optimizing the processing of the composites and for understanding the effect of the atmosphere on the materials under loading.

The assessment of the weakest link in the Nicalon/ BN/ MAS-matrix composites has been achieved, in the present work, from the analysis of the **AES depth profiles** recorded on both the surfaces of pulled-out fibers and fiber troughs in the matrix (Fig. 10). As already mentioned in section 3.3.5, the surfaces of the fibers which have been pulled out from the matrix in a tensile test, were observed to always consist of boron nitride or of the sublayer 2 (glassy silica-rich). Additionally, the surfaces of the fiber troughs were made of BN. It is thus concluded that the weakest link is either that region of the BN interphase near the interface with the sublayer 2 or this interface itself. Conversely, the sublayer 3 (anisotropic carbon) and its related interfaces do not seem to play actually a role in the microcrack deflection mechanism (composite S, where this carbon sublayer is present alone, is brittle as shown in part 3 (28)). These conclusions are further supported by two other experimental facts. First, the microtexture of the **BN interphase is locally anisotropic** (with the BN - layers lying roughly parallel to the fiber axis) very near the BN interphase/ sublayer 2 interface. As a result, the shear strength of the BN interphase is assumed to be weak (breaking of Van der Waals bonds) near this interface. The occurrence of such a local anisotropy in the BN interphase

has been previously reported by Dugne *et al.* in Nicalon/ BN/ SiC composites with the difference that in their study it was extended (i.e. over about 10 nm) instead of a few nm in the present work, Fig. 5) (14). Second, the occurrence of a weak link near the sublayer1/ sublayer 2, was also evidenced during MEB analyses of the as-BN coated fibers (samples a-c) which often revealed that the coating was poorly adherent to the fiber surface. Similarly and as already reported in section 3.1.2, it was difficult to find complete F/M interfacial sequences for the TEM analysis inasmuch as they were often damaged during the thin foil preparation due to a weak bond near the sublayer 1/ sublayer 2 interface. Finally, the occurrence of such a weak bond is consistent with the known difficulty for depositing BN (or pyrocarbon) onto a smooth surface of silica (48). A comparison of the present results with those previously published for various composites with a BN interphase suggests that there is apparently no general rule that could explain the location of the weakest link. According to Prouhet *et al.*, the SiO₂/C dual sublayer, which is also present in Nicalon/ BN/ SiC composites, plays a key role in the microcrack deflection process (16). However, the mode II microcrack path was observed to be controlled by the two interfaces associated with the glassy silica-rich sublayer, whose fragments were found on the surfaces of both pulled-out fibers and fiber troughs whereas they have been observed on the fiber side only, in the present work. The key role played by a silica-rich sublayer was also reported by Bender *et al.* in their study of Nicalon/ BN/ ZrTiO₄ composites (23). However, in these composites the microcrack deflection occurred at the BN/ matrix interface since the silica sublayer was formed at that interface (whereas a single carbon sublayer was present at the fiber/ BN interface).

Tentatively, it could be concluded that the weakest link in composites with a BN interphase is located near the interface between BN and a thin additional silica-rich sublayer resulting from processing and which is formed either on the fiber side or on the matrix side, depending upon the system considered. Furthermore, the occurrence of some anisotropic character in the BN texture near that interface might enhance the debonding tendency.

4. 5 - Effect of the atmosphere

From the data which have been presented in section 3. 4, some important features of the effect of ageing treatments in air should be further emphasized.

First, neither the BN interphase (i.e. its thickness, stoichiometry and impurity level) nor the BN/ matrix interface, have been changed in a significant manner during the ageing treatments which have been performed in air with (230 hrs at 800°C) or without (100 hrs at 1000°C) loading. This feature shows that the BN interphase exhibits a good chemical compatibility with both the B₂O₃-doped MAS-matrix and air, within the 800-1000°C temperature range and for rather long durations (despite the fact that the oxidation of BN prepared at rather low temperatures is known to start at about 800°C (49)).

Second and as discussed in a more detailed manner in part 3 Nicalon/ BN/ MAS-matrix composites which have been aged in air, still exhibit a non-brittle mechanical behavior at ambient (28). This feature is consistent with the fact that there is still some fiber pull-out, the weakest link in the F/M interfacial zone still being close to the BN/ sublayer 2 interface.

Third, the most significant change has obviously taken place **at the level of the fiber surface** itself, as shown in Fig. 11. For the two most severe ageing treatments in air, the fiber surface has been oxidized over a thickness of about 60-80 nm. For the ageing treatment performed at 800°C for 230 hours **under load** (at a level such that the matrix was microcracked with the microcracks remaining open), the oxidized portion of the fiber was mainly **silica** (with small amounts of Mg and Al). Conversely, for the treatment performed **without loading** (the composite being pre-damaged), the result of the oxidation, namely a slight increase in the oxygen concentration (Fig. 11b; Table 1), was less severe although the temperature was higher (1000°C instead of 800°C). This difference is obviously related to the fact that the access of oxygen to the fiber surface was more difficult since the matrix microcracks were not open (no load applied).

It clearly appears from these results that the use of a BN interphase in Nicalon/ BN/ glass-ceramic composites, represents a significant improvement with respect to that of the more conventional carbon interphase formed in-situ during the hot-pressing step (when temperature is high enough and the nature of the matrix properly tailored) and which has been reported to be sensitive to oxidation under load (50-51). Such an improvement has been also mentioned for Nicalon/ SiC composites, by Lowden *et al.* (26). Finally, it is anticipated that a further improvement could be achieved by replacing the Si-C-O Nicalon fibers (whose oxidation rate is rather high, with respect to that of SiC, as recently mentioned by Filipuzzi *et al.* (52)) by stoichiometric SiC fibers.

5 - CONCLUSION

From the results which have been presented and discussed in sections 3 and 4, for Nicalon/ BN/ MAS-matrix composites prepared according to an hydrosol impregnation/ calcination/ hot-pressing route, the following conclusions can be drawn:

1. In the as-pressed composites (1200°C; 30 min.; 15 MPa), the majority of the F/M interfacial zone consists of the **BN interphase** (deposited from BF₃- NH₃) which is boron-rich (1.05 < B/N (at.) < 1.2) and contains significant amounts of oxygen and carbon as well as trace amounts of silicon. The bulk of the interphase is nanoporous and roughly isotropic except very near the fiber surface where it is anisotropic over a thickness of a few nm. The F/M interfacial zone also exhibits, on the fiber side, **two additional sublayers** which have been formed during composite processing. The first (20-40 nm in thickness), which is loosely bonded to BN and could result from a surface decomposition/oxidation of the fiber mainly during the BN-infiltration step, is a mixture of a **silica-rich glass** (also containing minor amounts of B₂O₃, Al₂O₃ and MgO) and **carbon**. The second, is a very thin layer (~ less than 10 nm) of anisotropic carbon thought to be formed mainly during the hot-pressing step.

Conversely, there is no additional interphase between BN and the matrix. Finally, **some interdiffusion phenomena** occur during processing between the fiber and the matrix, through the BN interphase with a silicon enrichment in the matrix near the interface with BN and simultaneously a carbon and silicon depletion in the fiber which is significant up to a depth of about 100 nm.

2. **The weakest link** in the F/M interfacial zone where the matrix microcracks are deflected parallel to the fiber axis is located near the interface between the BN interphase and the silica + carbon sublayer. Debonding under load could be either within the anisotropic portion of the BN interphase or at the BN/ (SiO₂ + C) interface itself.

3. Long duration **annealing treatments in air** (100 - 200 hrs at 800 - 1000°C) have shown that there is a good chemical compatibility between the B₂O₃-doped MAS-matrix and the BN interphase, on the one hand, and between the F/M interfacial zone and the atmosphere, on the other hand. Conversely, the fiber surface is oxidized. The oxidation is more severe (with formation of a silica layer at the fiber surface) when the annealing treatment is performed under load (with matrix microcracks open). However, even under such conditions, the BN interphase is not consumed by oxidation and its ability to deflect the matrix microcracks is maintained.

4. Replacing the classical carbon interphase (formed in-situ) by a BN interphase pre-deposited on the fiber surface significantly improves the potential of glass-ceramic matrix composites with a view to applications in oxidizing atmospheres.

ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported by Ademe and SEP through a grant given to N. R. The authors acknowledge the contribution of M. Lahaye for AES analyses. They are also thankful to R. Bodet and F. Rebillat (LCTS) and Dr J.M. Jouin (SEP) for valuable discussions.

REFERENCES

- (1) -J.J. BRENNAN, "Interfacial chemistry and bonding in fiber-reinforced glass and glass-ceramic matrix composites", *Mater.Sci.Res.*, 21 (Ceramic Microstructures'86), 387-399 (1986).
- (2) -J.J. BRENNAN, "Interfacial characteristics of glass-ceramic matrix/SiC fiber composites", *J. Phys., Colloq. C5*, (Interface Science and Engineering' 87., Lake Placid, N.Y., 13-16 Juillet 1987), 49 (10), C5.791-C5.809 (1988).
- (3) - B.A. BENDER, D. LEWIS III, W.S. COBLENZ and R.W. RICE, "Electron microscopy of ceramic fiber-ceramic matrix composites. Comparison with processing and behavior", *Ceram.Eng.Sci.Proc.*, 5 (7-8), 513-529 (1984).
- (4) - R.F. COOPER and K. CHYUNG, "Structure and chemistry of fiber/matrix interface in SiC fiber-reinforced glass-cer)amic composites: an electron microscopy study", *J.Mater.Sci.*, 22, 3148-3160 (1987).
- (5) - R. CHAIM and A.H. HEUER, " The interface between (Nicalon) SiC fibers and a glass-ceramic matrix", *Adv.Ceram.Mater.*, 2 (2), 154-158 (1987).

- (6) - R. CHAIM, D.G. BRANDON and L. BAUM, "Mechanical properties and microstructural characterization of SiC fiber-reinforced cordieritic glass-ceramics", *Ceram.Eng.Sci.Proc.*, 9 (7-8), 695-704 (1988).
- (7) - M.Y. CHEN, J.M. BATTISON and T.I. MAH, "Interface analysis of Si-C-O fibre / magnesium aluminosilicate matrix composites", *J.Mater.Sci.*, (24) 9, 3213-3220 (1989).
- (8) - C. PONTHEU, M. LANCIN, J. THIBAUT-DESSEAU and S. VIGNESOULT, "Microstructure of interfaces in SiC/glass composites of different tenacity", *J. Phys., Colloq. C1*, 51 (1), 1021-1026 (1990).
- (9) - J. HOMENY, J.R. VANVALZAH and M.A. KELLY, "Interfacial characterization of silicon carbide fiber/lithia-alumina-silica glass matrix composites", *J.Am.Ceram.Soc.*, 73 (7), 2054-2059 (1990).
- (10) - L.A. BONNEY and R.F. COOPER, "Reaction-layer interfaces in SiC fiber-reinforced glass-ceramics: a high resolution scanning transmission electron microscopy analysis", *J.Am.Ceram.Soc.*, 73 (10), 2916-2921 (1990).
- (11) - E. BISCHOFF, M. RUHLE, O. SBAIZERO and A.G. EVANS, "Microstructural studies of the interfacial zone of a SiC-fiber-reinforced lithium aluminum silicate glass-ceramic", *J.Am.Ceram.Soc.*, 72 (5), 741-745 (1989).
- (12) - T.W. COYLE, H.M. CHAN and U.V. DESHMUKH, "Effects of heat-treatments in air on the microstructure and mechanical behavior of the fiber/matrix interface in an LAS glass-ceramic matrix-SiC fiber composite", *Proc of the 2nd Intern. Conf. on Comp. Interfaces*, June 13-17, Cleveland, in *Interface in Polymer, Ceramic, and Metal Matrix Composites*, H. Ishida Ed. , 489-501 (1988).
- (13) - K.M. PREWO, "Fatigue and stress rupture of silicon carbide fibre-reinforced glass-ceramics", *J.Mater.Sci.*, 22, 2695-2701 (1987).

- (14) - O. DUGNE, S. PROUHET, A. GUETTE, R. NASLAIN, R. FOURMEAUX, Y. KHIN, J. SEVELY, J.P. ROCHER and J. COTTERET, "Interface characterization by TEM, AES and SIMS in tough SiC (ex-PCS) fiber-SiC (CVI) matrix composites with a BN interphase", *J. Mater. Sci.*, 28, 3409-3422 (1993).
- (15) - R. NASLAIN, O. DUGNE, A. GUETTE, J. SEVELY, C. ROBIN-BROSSE, J.P. ROCHER and J. COTTERET, "Boron nitride interphase in ceramic-matrix composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 (10), 2482-2488 (1991).
- (16) - S. PROUHET, G. CAMUS, C. LABRUGERE, A. GUETTE and E. MARTIN, "Mechanical characterization of SiC(ex-PCS) fiber / SiC(CVI) matrix composites with a BN interphase", *J.Am.Ceram.Soc.*, accepted.
- (17) - R.A. LOWDEN and K.L. MORE, "The effect of fiber coatings on interfacial shear strength and the mechanical behavior of ceramic composites", *Mater.Res.Soc.Symp.Proc.*, 170, 205-214 (1990).
- (18) - R.W. RICE, "BN coating of ceramic fibers for ceramic fiber composites", *Brevet US 4 642 271*, Feb.10, 1987.
- (19) - R.N. SINGH and M.K. BRUN, "Effect of boron nitride coating on fiber-matrix interactions", *Ceram.Eng.Sci.Proc.*, 8 (7-8), 636-57 (1987).
- (20) - B. BENDER, D. SHADWELL, C. BULIK, L. INCORVATI and D. LEWIS III, "Effect of fiber coatings and composite processing on properties of zirconia-based matrix SiC fiber composites", *Am.Ceram.Soc.Bull.*, 65 (2), 363-369 (1986).
- (21) - J. BRENNAN, "Interfacial studies of fiber reinforced glass-ceramic matrix composites", in *High Temperature Ceramic Matrix Composites*, R. Naslain, J. Lamon and D. Doumeingts Eds, 269-283, Woodhead Publishing Ltd, Abington Cambridge (UK), (1993).

- (22) - M.H. LEWIS and V.S.R. MURTHY, "Microstructural characterization of interfaces in fibre-reinforced ceramics", *Comp. Sci. and Technol.*, 42, 221-249 (1991).
- (23) - B.A. BENDER, T.L. JESSEN and D. LEWIS III, "Electron microscopy of the interfacial regions in various SiC fiber/ZrTiO₄ composites.", *Ceram.Eng.Sci.Proc.*, 12 (9-10), 2262-2274 (1991).
- (24) - J. BRENNAN, "Interfacial studies of whisker and coated fiber reinforced ceramic matrix composites", Annual Report, Contract F49620-88-C-0062, May 31, (1990).
- (25) - B.A. BENDER, T.L. JESSEN, R.P. INGEL et D. LEWIS III, "High temperature exposure of BN-coated polymer-derived SiC fiber/ZrTiO₄ composites", *Proc. 16th Annual Conf. Comp. and Adv. Ceram. Mater.*, Cocoa Beach, January 1992, in *Ceram.Eng. Sci. Proc.*, 13 (9-10), 889-896 (1992).
- (26) - R.A. LOWDEN, K.L. MORE, O.J. SCHWARZ and N.L. VAUGHN, "Improved fiber-matrix interlayers for Nicalon/SiC composites", in "High Temperature Ceramic Matrix Composites" (R. Naslain, J. Lamon and D. Doumeingts Eds) pp 345-352, Woodhead Publishing Ltd, Abington Cambridge (UK), (1993).
- (27) - N. RICCA, A. GUETTE, R. PAILLER and R. NASLAIN, "Nicalon / BN / MAS-matrix composites prepared according to a sol-gel route - 1 - Processing.", to be published.
- (28) - N. RICCA and G. CAMUS, "Nicalon/ BN / MAS-matrix composites prepared according to a sol-gel route - 3 - Mechanical characterization of as-processed and heat-treated materials.", to be published.
- (29) - H. HANNACHE, J.M. QUENISSET, R. NASLAIN and L.HERAUD, "Composite materials made from a porous 2D-carbon-carbon preform densified with boron nitride by chemical vapor infiltration", *J.Mater.Sci.*, 19, 202-212 (1984).

- (30) - R.F. EGERTON, "Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope", Plenum Press, New York (1986).
- (32) - P. Le COUSTOMER, M. MONTHIOUX and A. OBERLIN, "Understanding Nicalon Fibre", J.Europ. Ceram. Soc., 11, 95-103 (1993).
- (33) - R. BODET "Effects of microstructural instability on the rupture strength of Si-C-O (Nicalon) and Si-C-N-O (HPZ) fibers", submitted to J. Europ. Ceram. Soc.
- (34) - C. LAFFON, A.M. FLANK, P. LAGARDE, M. LARIDJANI, R. HAGEGE, P. OLRV, J. COTTERET, J. DIXMIER, J.L. MIQUEL, H. HOMMEL and A.P. LEGRAND, "Study of Nicalon-based ceramic fibres and powders by EXAFS spectrometry, X-Ray diffractometry and some additional methods", J.Mater.Sci., 24, 1503-1512, (1989).
- (35) -T. MATSUDA, "Stability to moisture for chemically vapour-deposited boron-nitride", J.Mater.Sci., 24, 2353-2357 (1989).
- (36) - C. GUIMON, D. GONBEAU, G. PFISTER-GUILLOUZO, O. DUGNE, A. GUETTE and R. NASLAIN, "XPS and AES study of BN films deposited by CVD on SiC plane substrate", (ECASIA, Antibes, octobre 1989), Surf. and Interf. Anal., vol.16, 440-445 (1990).
- (37) - R. NASLAIN "Fiber-matrix interphases and interfaces in ceramic-matrix composites processed by CVI", Composite Interfaces, 1 (3), 253-286 (1993).
- (38) - T. MAH, N.L. HECHT, D.E. McCULLUM, J.R. HOENIGMAN, H.M. KIM, A.P. KATZ and H.A. LIPSITT, "Thermal stability of SiC fibres (Nicalon)", J.Mater.Sci., 19, 1191-1201 (1984).
- (39) - T.J. CLARK, R.M.ARONSON, J.B. STAMATOFF and J. RABE, "Thermal Degradation of Nicalon SiC fibers", Ceram.Eng.Sci.Proc., 6 (7-8), 576-588 (1985).

- (40) - R. BODET "Microstructural instability and creep behavior of Si-C-O (Nicalon) fibers in carbon monoxide and argon environments", submitted to J. Amer. Ceram. Soc.
- (41) - R. CHAIM and A. H. HEUER, "Carbon interfacial layers formed by oxidation of SiC in SiC / Ba-stuffed cordierite glass-ceramic reaction couples", J.Am.Ceram.Soc., 74 (7), 1663-1667, (1991).
- (42) - MARINKOVIC, "Substitutional solid solubility in carbon", in Chemistry and Physics of carbon: a Series of Advances, Vol. 19, P.A. Thrower Ed., 1-28, Marcel Dekker Inc., New York and Basel, (1984).
- (43) - W. BRAUE and R.W. CARPENTER, "Analytical electron microscopy of graphite-rich inclusions in sintered α -silicon carbide", J. Mater. Sci., 25 (8), 2943-48 (1990).
- (44) - V. CHOLET, "Dépôts chimiques à partir de la phase gazeuse du bore et de deux de ses composés: sous plasma microonde (bore, carbure de bore) ou en infiltration dans des préformes fibreuses (nitrure de bore)", PhD Thesis, University of Orleans, France (1990)
- (45) - J. AVESTON, G.A. COOPER et A. KELLY, "Single and multiple fracture", in 'The properties of fibre composites', Proc. Conf. of Nat. Phys. Lab., Guildford, UK, 115-26, PC Science and Technology Press Ltd, (1971).
- (46) - H.C. CAO, E. BISCHOFF, O. SBAIZERO, M. RUHLE, A.G. EVANS, D.B. MARSHALL and J.J. BRENNAN, "Effect of interfaces on the properties of fiber reinforced ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 73 (6), 1691-1699 (1990).
- (47) - D.B. MARSHALL and A.G. EVANS, "Failure mechanisms in ceramic fiber/ceramic matrix composites", J. Am. Ceram. Soc., 68 (5), 225-231 (1985).

- (48) - T.T. BOREK, X. QIU, L.M. RAYFUSE, A.K. DATYE, and R.T. PAINE, "Boron nitride coatings on oxide substrates: Role of surface modifications, J. Am. CERam. Soc., 74 (10), 2587-2591 (1991)
- (49) - V.A. LAVRENKO and A.F.ALEXEEV, "High-temperature oxidation of boron nitride", Ceram.Inter., 12, 25-31 (1986).
- (50) - K.M. PREWO, "Fatigue and stress rupture of silicon carbide fibre-reinforced glass-ceramics", J.Mater.Sci., 22, 2695-2701 (1987).
- (51) - K.M. PREWO, B. JOHNSON and S. STARRETT, "Silicon carbide fibre-reinforced glass-ceramic composite tensile behaviour at elevated temperature", J.Mater.Sci., 24, 1373-1379 (1989).
- (52) - L. FILIPUZZI and R.NASLAIN, "Oxidation kinetics of SiC-based ceramic fibers", 7th Cimtec World Ceramics congress, June 24-30, Montecatini Terme Italy (1990).

Chapitre 3

CARACTERISATION

MECANIQUE

-

OXYDATION

INTRODUCTION AU CHAPITRE III

La compatibilité chimique de l'interphase de nitrure de bore avec une matrice silicatée basée sur le système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-B}_2\text{O}_3$ étant établie, ce dernier chapitre est consacré à la caractérisation mécanique des composites pseudo-unidirectionnels Nicalon/ BN/ MAS (de type A, B et C, avec une interphase de BN d'épaisseur variable). Dans cette étude, les matériaux initiaux étaient bruts-de-pressage en dépit d'une cristallisation inachevée de la matrice (celle-ci étant un mélange de mullite et d'une phase vitreuse résiduelle et non de la cordiérite α). Mais des recuits à 1200°C et à 1300°C destinés à promouvoir la cristallisation de la matrice en cordiérite α se sont révélés néfastes au plan de la tenue mécanique, probablement en raison d'une dégradation des fibres.

L'efficacité de l'interphase de BN sur le plan mécanique (i.e. son rôle de "fusible") dans ce système composite a été déterminée en traction à température ambiante. Des essais de microtractions préalables, sur des filaments individuels revêtus de BN, ont été effectués de façon à découpler, lorsque de faibles valeurs à rupture ont été observées, l'influence de l'étape I-CVI de dépôt de BN. Cette étude avait été menée également pour tenter de mettre en évidence une influence de l'épaisseur d'interphase BN sur les conséquences de l'endommagement (limite d'élasticité, longueur d'extraction de fibres, densité de fissures, déplacement résiduel à rupture..... qui sont des caractéristiques directement liées aux propriétés interfaciales). Cependant, une évolution des propriétés interfaciales avec l'épaisseur de BN (de moins de 0,1 μm à 0,6 μm) n'a pu être dégagée. En contrepartie, cette étude a conduit à montrer les inconvénients de l'architecture fibreuse tissée pseudo-unidirectionnelle pour ce type de composites.

La tenue à l'air et à température modérée (i.e. 600-1000°C) des composites Nicalon/BN/ MAS (type B et C) est le second volet de ce dernier chapitre. Le comportement résiduel en traction des matériaux a été déterminé après vieillissements de 100 heures dans l'air à 1000°C (sans application de charge). Par ailleurs, des vieillissements ont été réalisés, sous charge constante (supérieure à la limite élastique) dans l'air à 600, 800 et 900°C.

Quand cela a été possible, les propriétés mécaniques de ces matériaux ont été corrélées aux aspects microstructuraux.

CHAPITRE III

NICALON / BN / MAS-MATRIX COMPOSITES PREPARED ACCORDING TO A SOL-GEL ROUTE.

3 - MECHANICAL CHARACTERIZATION OF AS-PROCESSED AND HEAT-TREATED MATERIALS.

1 - INTRODUCTION.....	152
2 - EXPERIMENTAL PROCEDURE.....	153
2. 1 - Materials	153
2. 2 - Mechanical testing and thermomechanical ageings.....	154
2. 3 - Microstructural characterizations.....	156
3 - EXPERIMENTAL RESULTS.....	157
3. 1 - Tensile behavior of coated monofilaments.....	157
3. 2 - Mechanical behavior of as-processed materials.....	158
3.2.1 - Tensile properties.....	158
3.2.2 - Microstructural characterization	161
3. 3 - Thermally aged materials.....	162
4 - DISCUSSION.....	163
4. 1 - Efficiency of a boron nitride interphase.....	163
4. 2 - Influence of the interphase thickness.....	164
4.2.1 - Initial Young's modulus.....	164

4.2.2 - Deviation from linearity.....	165
4.2.3 - The non-linear domain.....	166
4.2.4 - The rupture behavior.....	168
4. 3 - Oxidation resistance.....	170
5 - SUMMARY AND CONCLUSION.....	173
REFERENCES.....	174

**NICALON / BN / MAS-MATRIX COMPOSITES PREPARED
ACCORDING TO A SOL-GEL ROUTE -
3 - MECHANICAL CHARACTERIZATION OF AS-PROCESSED
AND HEAT-TREATED MATERIALS.**

N. RICCA and G. CAMUS

**Laboratoire des Composites Thermostructuraux
(UMR 47 CNRS-SEP-UB1), Domaine Universitaire
3, allée de la Boétie, 33600-PESSAC, France.**

ABSTRACT

The room-temperature tensile behavior of SiC/MAS-based composites processed with uncoated or BN-coated fibers (with various BN thicknesses) has been investigated. All the BN-coated fiber composites exhibited a typical non-linear damage tolerant behavior whereas the material processed with uncoated fibers failed in a brittle manner. However and most likely because of the damage mode restricted to matrix-rich area (resulting from the pseudo-1D unbalanced woven structure), effects regarding variations of the BN interphase thickness were weakly significant. BN-coated fiber composites were also exposed to elevated temperatures in air. Pre-damaged materials held for 100 hours at 1000°C fairly retained their RT mechanical properties. Besides, materials subjected to thermomechanical ageing in the temperature range 600-900°C at a constant load applied in 4-pt flexure did not fail after at least 150 hours exposure. Mechanical test results are discussed and related to microstructure and processing.

KEY WORDS:

MAS-based matrix composites, Si-C-O Nicalon fibers, BN interphase, tensile characterization, oxidizing ageing.

1 - INTRODUCTION

The reinforcement of inherently brittle materials such as ceramic, glass or glass-ceramic matrices with strong continuous ceramic fibers can result in a damage-bearing non-linear tensile behavior which improves drastically both the tensile strength, the crack growth resistance and the work of fracture. The overall mechanical properties of ceramic matrix composites (CMCs) depend on the specific properties of the fibers and the matrix as well as on processing conditions (1-2). However and above all, research aimed at developing these CMCs and understanding their failure behavior have identified **the dominating influence of the fiber/matrix interface in controlling the mechanical behavior** (2-6). **A relatively low level of fiber/matrix mechanical bonding** promotes the well identified energy dissipating mechanisms (i.e. matrix microcracking, fiber/matrix debonding and/or sliding and fiber pull-out) required to avoid catastrophic failures (4-6). Nevertheless, **an optimum shear resistance** must also be maintained to allow an efficient load-transfer between the fiber and the matrix. **The control of the degree of coupling** is usually achieved by modifying the nature of the interfacial region **through the interposition of a low shear strength material referred to as the interphase**. So far, carbon has been the most widely used interphase material (2-4, 7-8), especially for glass-ceramic matrix composites in which in-situ formation of a C-rich interfacial layer is now well established (3-4). However, the poor oxidation resistance of the carbon interphase promotes a severe embrittlement of these composites when exposed to oxidizing environment, even at rather low temperatures (3, 9-13). Boron nitride is a potential alternative to carbon as it is known to be more oxidation resistant than carbon. **BN as an interphase material** has been already successfully used in various composite systems such as SiC-based fibers with either a CVI-processed SiC matrix (14-15) or oxide matrices (1, 16-18). So far, very little informations have been reported on the high temperature exposure to oxidizing environments of ceramic composites with a BN interphase (19-20).

This paper is the third part of an experimental study aimed at establishing the efficiency of BN as a coupling interphase for a silicate matrix composite which may be used in oxidizing environments. In the first part, the processing and the resulting microstructure of Si-C-O Nicalon fiber-reinforced gel-derived magnesium aluminosilicate matrix composites were described (21). The second part focused on an investigation of the fiber/matrix interfacial area at a submicronic scale through TEM/EELS and AES characterization (22). The aim of this third and final contribution was two-fold. The room temperature tensile properties of the as-processed Si-C-O/BN/MAS composites were first investigated in terms of (i) efficiency of the BN interphase in promoting the desired non-linear/non-catastrophic behavior and (ii) effects of a variation in the interphase thickness, since it is now well known that an optimum has to be found in order to get a good balance between the onset of the toughening mechanisms on one hand, and elevated strength and stiffness, on the other hand (14, 23). Then, the mechanical resistance of the composites during or after long term thermochemical ageing treatments in air was studied.

2 - EXPERIMENTAL PROCEDURE

2.1 - Materials

Composites studied in the present work were processed by mean of a hot-pressing route. Details of the fabrication process were extensively reported in part 1 (21). An unbalanced bidirectional (plain-weave) fabric of **Si-C-O Nicalon** ⁽¹⁾ **fibers** having 85 % of fibers in one direction (so-called pseudo-unidirectional and abbreviated p1D thereafter) was used as reinforcement. The matrix was a boron-doped **magnesia-alumina-silica** (MAS) composition corresponding to stoichiometric α -cordierite. It was prepared from a

(1) Ceramic grade from Nippon Carbon , Tokyo , Japan.

liquid chemical precursor (hydrosol). The hot-pressing conditions applied were a pressure of 15 MPa at a temperature of 1200°C for 30 min. under vacuum.

Four materials with different fiber/matrix interfaces were processed. In one of them, **uncoated fibers**, first desized in air by appropriate heat-treatments, were directly incorporated into the silicate matrix. The corresponding composite, taken as a reference material, will be further referred to as **material S**. For the three other materials, a **BN coating** was infiltrated within the as-supplied fiber bundles under CVI conditions according to a procedure which has been thoroughly described elsewhere (24). Three different interphase thicknesses of approximately 0.1 μm , 0.2 μm and 0.6 μm (determined through fiber weight gains and TEM measurements) were used. The corresponding composites will be further designated **material A, B and C**, respectively.

At the completion of the densification process, materials exhibited **a residual porosity of less than 5%** and a fiber volume fraction ranging between 35 and 42 % (see Table I). In the as-pressed composites, matrix appeared to be only partially crystallized as a mixture of mullite and a glassy phase (21).

In order to increase the high temperature stability of the matrix, "ceraming" treatments (i.e heat-treatments aimed at promoting the crystallization of the matrix) were performed on some specimens of material B. These "ceraming" treatments were accomplished by annealing either at 1200°C for 5 hours in argon or at 1300°C for 1 hour in a CO/Ar mixture.

2. 2 - Mechanical testing and thermomechanical ageing

In an attempt to establish whether the boron nitride deposition step (performed according to a CVI procedure from a $\text{BF}_3\text{-NH}_3$ precursor) affected the as-received strength of the Si-C-O Nicalon fibers, individual BN-coated fibers were tested in tension prior to composite fabrication. Single coated filaments of 25 mm gauge length were mounted on paper frames and their average diameter was measured using a laser optical diffraction

Table I - Physical properties of as-pressed p-1D Nicalon / MAS-based composites.

Material Reference	S	A	B	C
BN interphase thickness (μm)	0	≤ 0.1	0.15 - 0.2	0.5 - 0.6
apparent density ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	2.55	2.51	2.50	2.49
% theoretical density	98 %	97.5 %	98 %	98 %
fiber content, V_f (vol.%)	42 %	36.5%	40 %	37 %
BN interphase content, V_i (vol.%)	0 %	1.5 %	3.3 %	6 %

system. Filaments were then carefully aligned between the grips of a specific table-model testing machine designed for fiber testing and thoroughly described elsewhere (25). Tests were performed at a constant strain rate of $1 \text{ \%} \cdot \text{min}^{-1}$. Since no significant variations of the slope of the Weibull plots were noticed beyond about ten fibers, only 12 to 15 fibers were tested for each BN interphase thickness (instead of the minimum of 30 tests usually necessary to provide statistical significance to the results).

The tensile behavior of the composite materials was investigated at room temperature on both as-processed and thermally aged composites (materials B and C only in the latter case). Ageing treatments were conducted at 1000°C for 100 hours in air on pre-damaged specimens (i.e. priorly loaded under tension up to a stress value located in the matrix microcracking domain). In order to properly separate the temperature effect from the oxidizing environment effect, a similar ageing treatment was also performed on material B (undamaged) but in an argon inert atmosphere. Tensile tests were carried out with a servohydraulic machine⁽²⁾ at a constant strain rate of $0.05\% \cdot \text{min}^{-1}$ (monitored by a clip-on extensometer), using straight-sided specimens of $20 \times 10 \times 2.5 \text{ mm}^3$ gage section. Soft aluminum tabs were bonded to the ends of the specimens to insure correct mechanical gripping during testing. For some specimens loading/unloading cycles were interposed in the non-linear part, in order to follow the occurrence and the extension of damage over the materials.

Thermomechanical ageing treatment were performed in air at temperatures ranging between 600 and 900°C on specimens of materials B and C subjected to a constant load applied in 4-pt flexure using outer and inner spans of 50 and 25 mm, respectively. After heating to test temperature which took about one hour, specimens were loaded for a minimum of 150 hours, unless failure prematurely occurred. The value of the applied load has been adjusted to correspond to a stress of about 150 MPa on the side under tension, by

⁽²⁾ INSTRON 8501

a calculation based on the theory of homogeneous isotropic beams under linear elasticity. Since such a calculation is no longer strictly valid as soon as non-linearity takes place, which was presently the case, this tensile stress of 150 MPa was thus overestimated.

Results of the tensile tests performed on "ceramed" samples (and reported in the next section) led to use essentially **as-pressed materials** (i.e. with a partially crystallized matrix) for this mechanical study. This choice should not prove to be penalizing since (i) the present study was essentially aimed at establishing the efficiency of a BN interphase in an aggressive atmosphere and (ii) crystallization of the matrix was previously not found to progress significantly after long time exposures at 1000°C. The 1000°C ageing treatments were thus performed exclusively on as-pressed materials while thermomechanical ageing was performed on both as-pressed and 1200°C "ceramed" samples.

2. 3 - Microstructural characterization

Fracture surfaces of broken specimens were examined by scanning electron microscopy (SEM)⁽³⁾. The state of damage present after final failure was examined through optical micrographic technique. Sections of the gage zone parallel to the loading direction (either perpendicular or parallel to the plane of the plies) were polished and then etched with a dilute solution of HF during a few seconds in order to reveal matrix microcracks.

⁽³⁾ JSM-840A from JEOL, Japan.

3 - EXPERIMENTAL RESULTS

3. 1 - Tensile behavior of coated monofilaments

Results of the microtensile tests performed on BN-coated single filaments are analysed on the basis of a classical statistical Weibull analysis (26). Typical Weibull plots of data obtained from each type of BN-coated filament are compared in Figure 1, whereas an overall summary of the results is listed in Table II. The average ultimate strength usually reported for Nicalon fibers is about 2300-2500 MPa (measured on samples with similar gauge lengths) with a capability of elongation from 1 to 1.2 % and a Young's modulus of about 220 GPa. Thus, it appears that fibers coated with the thickest BN interphase (used for preparation of material C) encountered a significant reduction in strength (of the order of 50%), as well as a decrease in Young's modulus and strain to failure. The average strength fell down to 1359 MPa while values of Young's modulus and strain to failure were averagely reduced to 169 GPa and 0.79 %, respectively. In contrast, comparable strengths, Young's moduli and elongations were obtained with the other two sets of fibers, used for materials A and B, which both retained about 80% of their strength whereas no significant alteration of their strain-to-rupture was noticed.

The slope of each plot in Figure 1 defines the Weibull parameter m for each set. The value of m is representative of either a uniform dispersion of flaws (high m values) or a highly scattered severity of flaws (low m values). The lowest values were obtained for the two sets of fibers (i.e. a and b) used for materials A and B. These values are similar to those usually obtained with uncoated Nicalon fibers, as reported elsewhere (27). Conversely, the highest value of Weibull parameter m , is observed for the coated-fibers (i.e. c) of the set used for material C. This result may suggest that some homogenization of the flaw population of this set of coated fibers occurred although at the same time the severity of these flaws was increased, as illustrated by the lower strength values. Nevertheless, care should be taken in

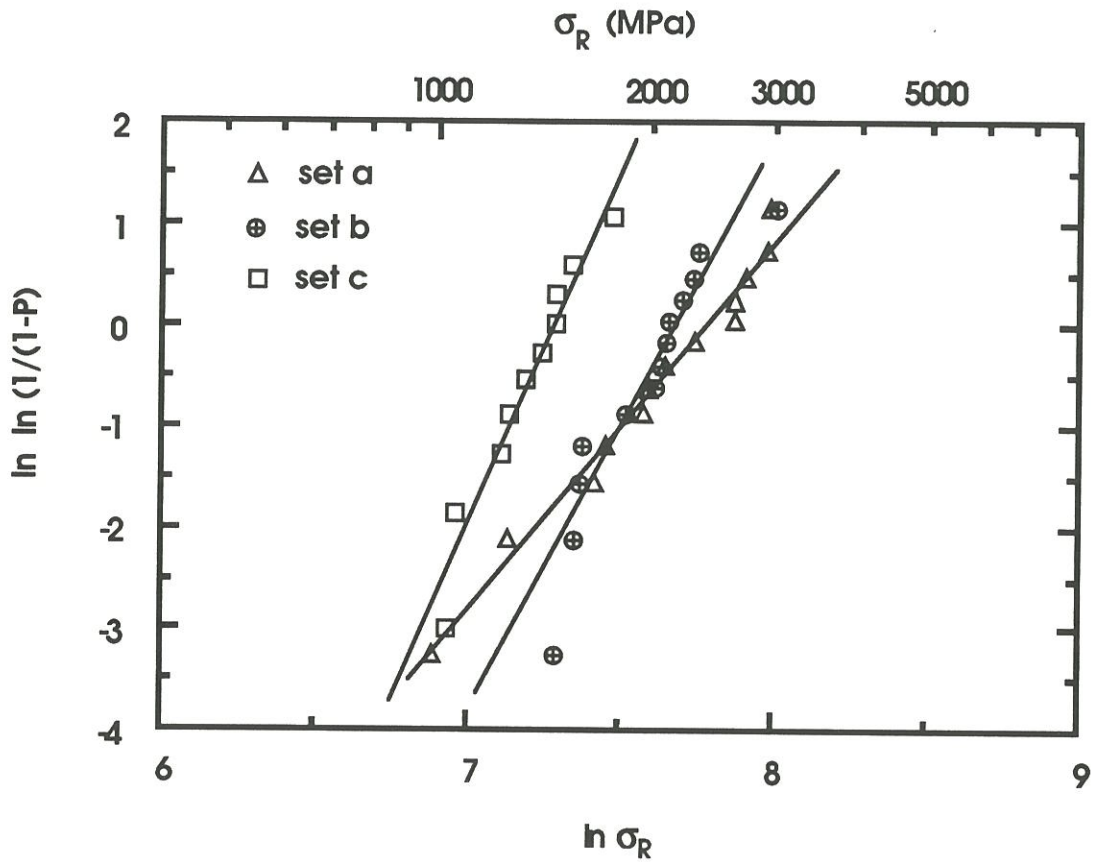


Figure 1 - Weibull plots of failure stresses drawn from data of tensile tests performed on individual BN coated fibers. Cumulative failure probability at a given stress is estimated by: $P=(i-0.5)/N$, i being the rank (i.e. i th filament) and N the total number of filaments. (BN-coated fibers referred to as a, b and c are those used for the preparation of composites A, B and C of table I).

Table II - Microtensile tests data of BN-coated and as-desized Nicalon fibers.

	as-desized	a	b	c
diameter (*) (μm)	14.50	14.50	14.70	15.75
Weibull parameter, m	4.3	3.6	5.6	7.1
Young's modulus (*), E (GPa)	210	202	199	169
elongation(*) (%)	1.10	1.06	1.01	0.79
ultimate(*) strength, $\sigma_R(0.5)$ (MPa)	2300	2081	2056	1359

(*) Average values taken from a set of 10-15 tests.

interpreting these values of Weibull parameter when considering the low number of fibers which have been tested and the resulting uncertainty.

3. 2 - Mechanical behavior of as-processed materials

3.2.1 - Tensile properties

Room temperature tensile stress-strain curves representative of the four different materials (as-pressed conditions) are plotted comparatively in Figure 2a. Tensile properties are summarized in Table III, in terms of Young's modulus (E), rupture stress (σ_R), rupture strain (ϵ_R), as well as stress and strain at deviation from linearity (i.e. the so-called proportional limit, σ_{pl} and ϵ_{pl} , respectively).

For **material S**, which had no controlled interphase, a linear **brittle behavior** associated to low rupture values (89 MPa, 0.064 %) was observed.

In contrast, all **the three materials processed with BN-coated fibers** exhibited the expected typical **non-linear/non catastrophic composite tensile behavior**. However, some differences depending from the interphase thickness were noticed .

For the three materials, the σ - ϵ curve displayed an initial linear part, characterized by the experimental Young's moduli reported in Table III, followed by a knee and a non-linear part caused by the onset and the extension of damage. Experimental Young's moduli ranged between 126 and 144 GPa depending upon both the fiber content and the BN interphase thickness. The highest modulus was exhibited by materials S which, besides having no compliant BN interphase, displayed the highest fiber content. Conversely, the lowest modulus was measured for material C which displays the thickest BN interphase along with a relatively low fiber content and a significant reduction of the fiber Young's modulus due to the BN deposition CVD step. Deviation from linearity occurred at stresses

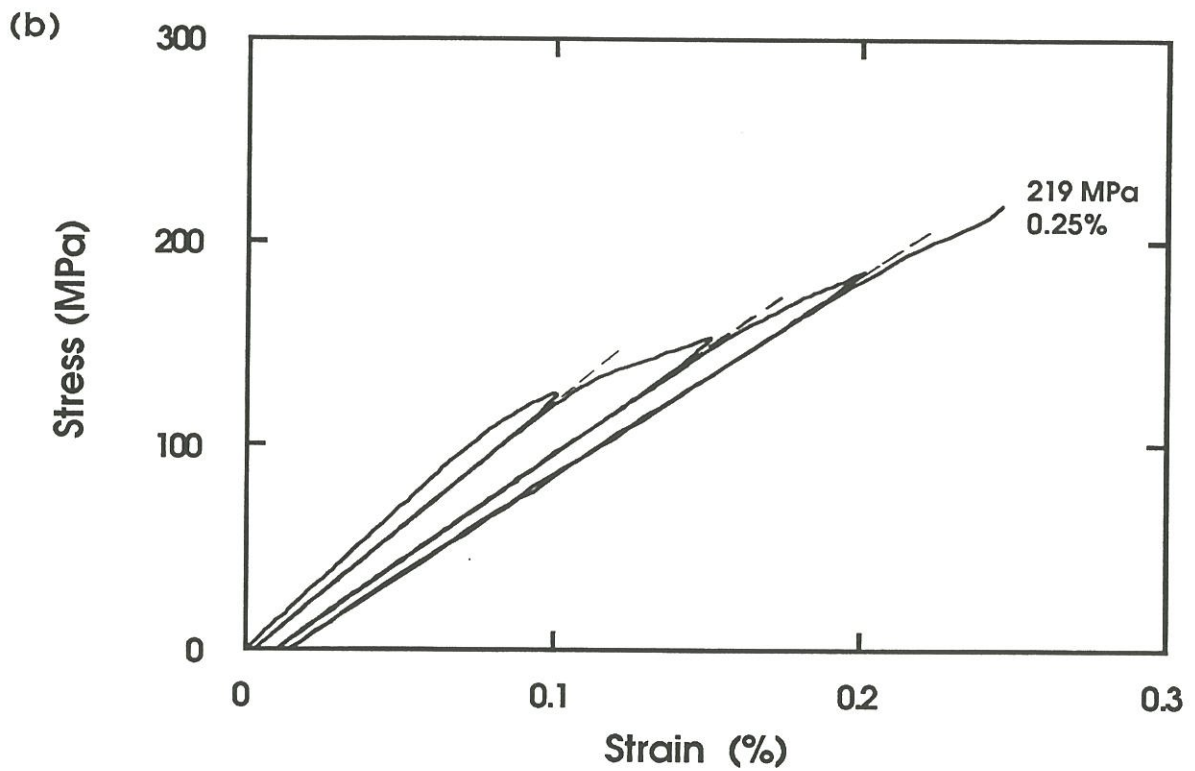
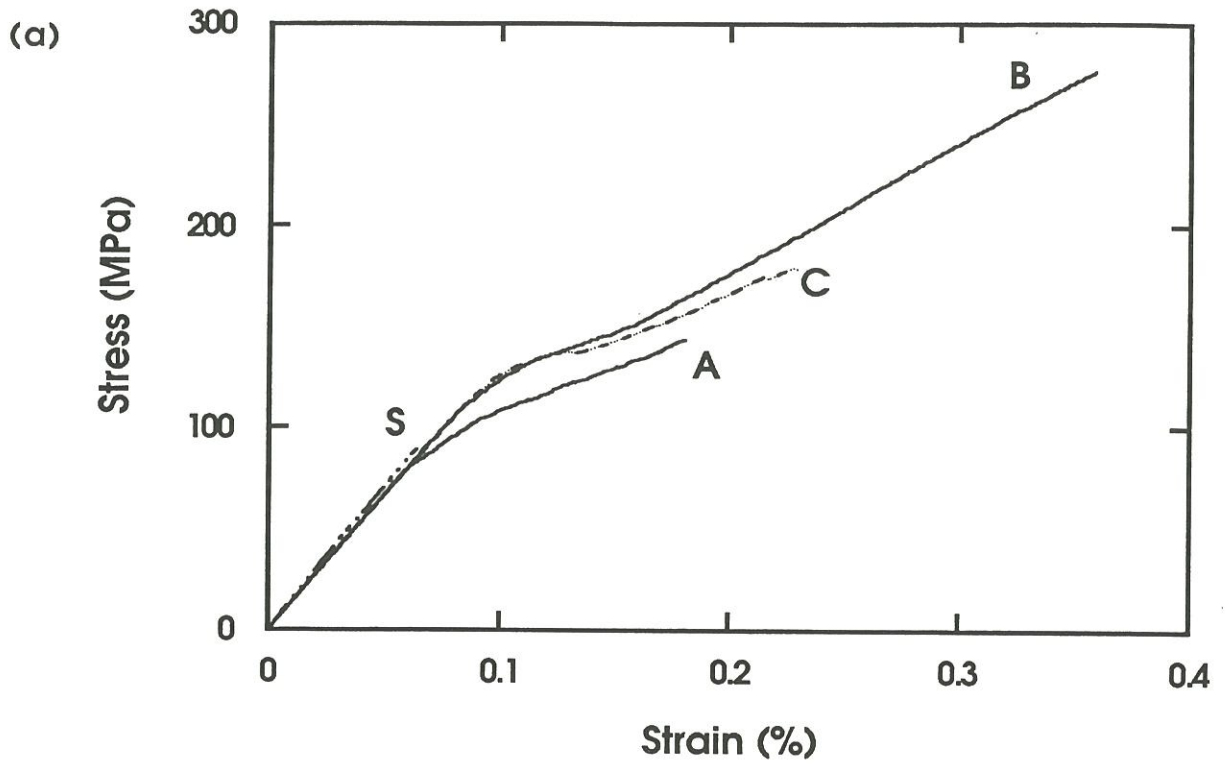


Figure 2 - Room temperature tensile stress-strain curves of the p-1D Nicalon / MAS-based composites. **(a)** Comparison between the four materials. **(b)** Example of stress-strain curve for material B with cycling.

Table III - Measured room temperature tensile properties of as pressed p-1D Nicalon/BN/MAS-based composites.

REF.	BN thickness (μm)	V_f (vol.%)	E theor. (*) (GPa)	E (GPa)	σ_R (MPa)	ϵ_R (%)	σ_{pl} (MPa)
S	0	42	146	144	89.4 ± 0.3	0.064 ± 0.002	—
A	≤ 0.1	36	133	131.5 ± 1.5	138 ± 14	0.16 ± 0.02	≈ 80
B	0.15 -0.2	40	133	130 ± 2	272.5 ± 3.5	0.35 ± 0.05	≈ 110
		37	130.5	130	207	0.30	≈ 100
C	0.5-0.6	37	117	126 ± 4	180 ± 10	0.23	100-110

(*) Calculated from a rule of mixture

E is the longitudinal Young's modulus; σ_R and ϵ_R are the stress and strain to rupture, respectively. σ_{pl} is the stress at deviation from linearity.

ranging between 100 and 110 MPa and a strain of about 0.08 %, for both materials B and C and at substantially lower values (of about 80 MPa and 0.06 %) for material A.

Finally, for materials B and C rupture took place in a third domain of increasing apparent stiffness in which the load is entirely transferred to the fibers, whereas this third domain was not apparent for material A. The highest values of stress and strain-to-rupture were found for material B at 275 MPa and 0.35 %, respectively. Material C displayed a comparable stress-strain curve up to the end of the knee. Beyond that point, the third domain displayed a lower slope than for material B and rupture occurred earlier at a lower average stress value of 190 MPa for an elongation of 0.23 %.

With regard to **material A** and in addition to the absence of a third domain, rupture was observed to take place prematurely at an average stress of 138 MPa for an elongation limited to 0.16%. Besides, a high dispersion of the stress and strain-to-rupture values was noticed for the four specimens of the same plate. This contrasts with the observed behavior of material B and, to a less extent, material C.

Loading/unloading cycles interposed during the tests **account for the consequences of the onset and extension of damage**, i.e. a progressive decrease of the longitudinal tensile modulus as well as a progressive increase of the residual strain remaining at the end of each unloading step, as shown in Figure 2b with the example of material B.

These residual strains, in any case, were found to be weakly extended. Besides, the prolongation of the upper part of the reloading curve, which represents the equivalent longitudinal Young's modulus of the damaged materials on the basis of a procedure established elsewhere (28), always go back to the origin of the stress-strain axis (see the dotted lines in Figure 2b). Consequently, the tensile behavior of the three materials may be largely considered as **damageable-elastic up to rupture**.

It should also be noticed that nearly **no hysteresis loop** were developed upon unloading and reloading. Besides, the level of strain reached at the end of the reloading cycle is always higher than the value over which unloading was initiated, i.e. some recovery occurred.

Finally, comparison between the stress-strain curves of tests performed with and without the interposition of loading/unloading cycles evidences a systematic reduction in stress and strain-to-rupture for both materials B and C, which suggests the onset of a fatigue effect upon cycling. Conversely, such an effect was not evidenced for material A for which cycling led to the highest rupture values. However, it is very likely that this result enters the observed large scattering already mentioned.

"Ceraming" treatments were performed at 1200°C and 1300°C in an attempt to fully crystallize the matrix and therefore to increase the high temperature resistance of the materials. However, such annealing treatments performed at elevated temperatures, especially at 1300°C, were known to be likely to affect the in-situ strength of the metastable Si-C-O Nicalon fibers through grain growth and/or chemical decomposition (29-31). The goal of the treatment performed at 1300°C **under a CO/Ar atmosphere** was thus to preserve the thermochemical stability of fibers (via suppressing their decomposition which gives rise to a loss of CO(g), as recently demonstrated (18, 30-31).

The tensile stress-strain curves obtained with materials which encountered the two different "ceraming" steps, as compared with the tensile curve of the as-pressed material are plotted in Figure 3. Tensile properties are summarized in Table IV. It should be noted that these treatments were performed on a different plate of material B having a slightly lower fiber content as well as lower stress and strain-to-rupture. Nevertheless, the detrimental effect of these "ceraming" treatments, and more especially when performed at 1300°C under CO, is clearly evidenced by the large drop observed in the values of stress and strain-to-rupture.

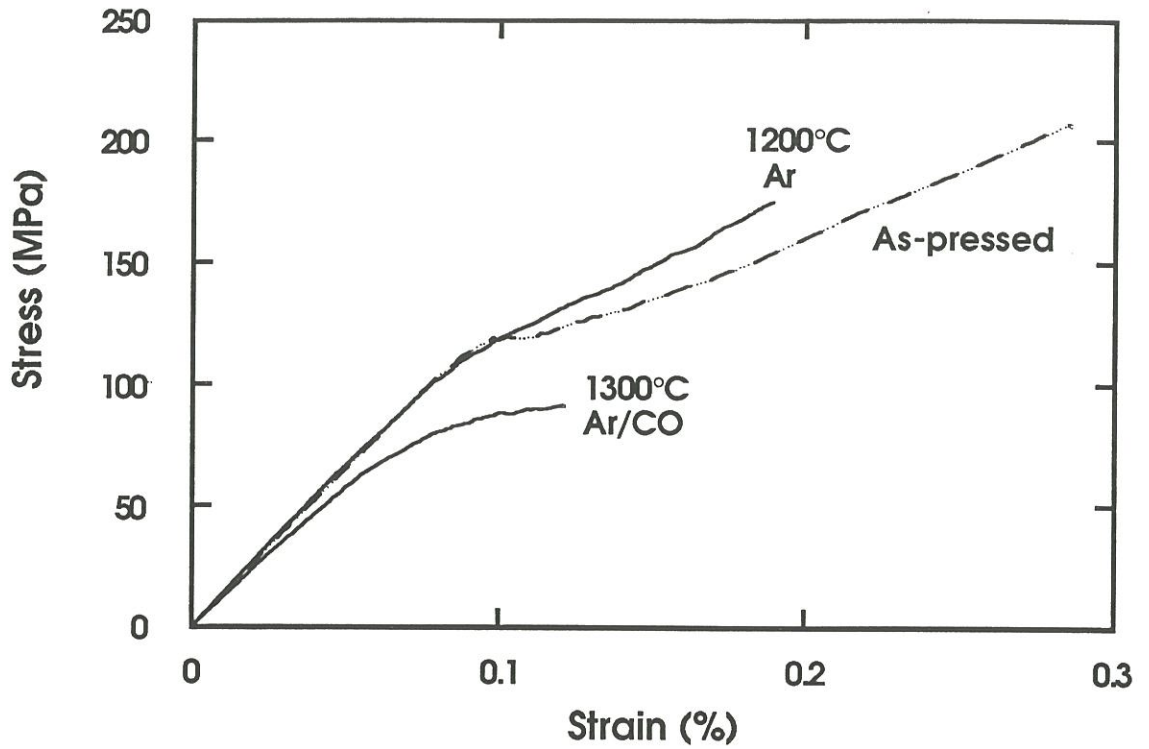


Figure 3 - Room temperature tensile stress-strain curves of p-1D Nicalon/BN/ MAS-based composites tentatively "ceramed" (material B). Comparison with the as-pressed material.

Table IV - Measured room temperature tensile properties of Nicalon/BN/MAS-based composites (material B), as-pressed and "ceramed".

Thermal treatment	E (GPa)	σ_R (MPa)	ϵ_R (%)	σ_{PI} (MPa)
as-pressed	130	207	0.30	≈ 100
ceramed 1200°C, 5h	135	170	0.20	≈ 75
ceramed 1300°C, 1h	120	91	0.12	≈ 60

3.2.2 - Microstructural characterization

SEM examination of the fracture surface of broken tensile specimens and optical observations of post-failure microcracking patterns provided the informations about damage and failure modes listed in Table V in terms of average pull-out lengths and matrix crack spacings.

The fracture surface of material S displayed a relatively smooth failure mode with neither appreciable fiber pull-out nor crack deflection (Fig. 4a). Conversely, the three materials processed with a BN interphase all exhibited matrix multiple cracking and substantially fibrous fractures, i.e. with pulled-out fibers (Fig. 4 and 5). Besides, for the three materials, fracture surfaces present a jagged appearance, i.e. with the matrix-rich 90° plies lying at different levels.

The observed average pull-out length appears to be the most elevated for material B whereas, conversely, material A exhibits a higher ratio of weakly pulled-out fibers. Material C exhibits a mixed rupture surface with many brittle areas. Besides, inside these fibrous areas, individual fiber tows appear to behave as a whole (as indicated by arrows in Figure 4d), fibers being very likely sealed together by the BN interphase. As a consequence, pull-out lengths are averagely very short. It is worthy of note that brittle failure is generally located in the outer part of the tows, more especially for material A.

From the optical micrographs taken on broken specimens and shown in Figure 5, it seems that matrix microcracks developed almost only in the matrix-rich 90° plies, between fiber bundles. Spacing of the matrix crack inside fiber bundles, if present, could not thus have been measured. The smallest value of matrix crack spacing, as determined in the 90° plies, is observed for material B and the highest one for material A.

Table V - Observed composites microstructural parameters at rupture (under tension).

Material Ref.	Range of average pull-out length	Matrix crack spacing (between plies)
A	60-100 μm	(265 \pm 135) μm
B	150-350 μm	(150 \pm 60) μm
C	very little pull-out	(180 \pm 70) μm

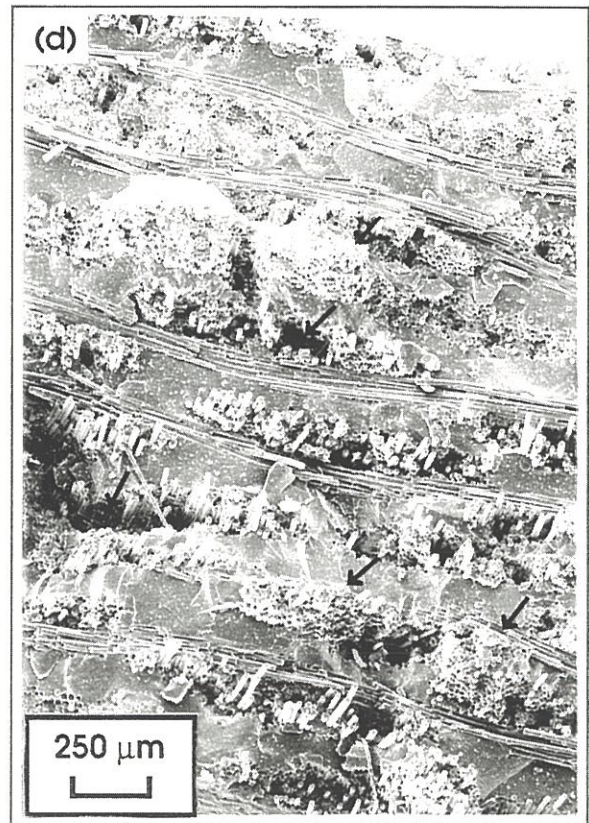
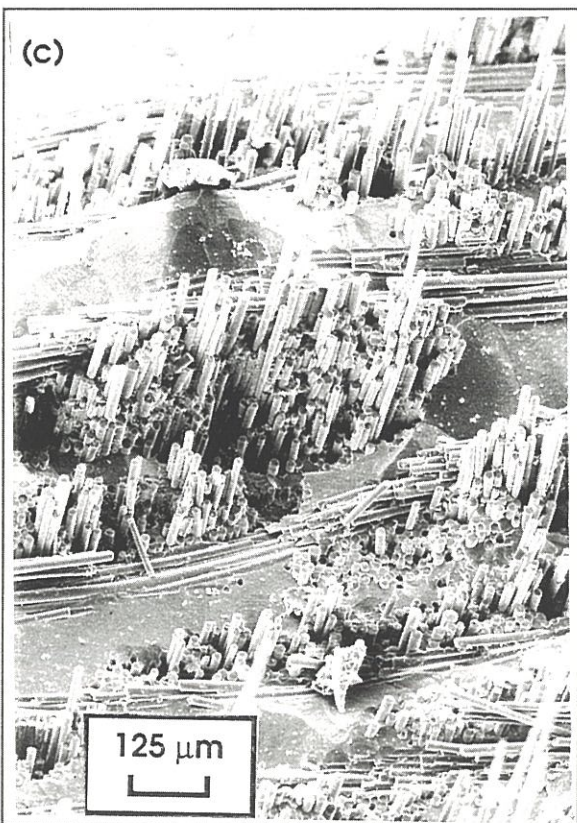
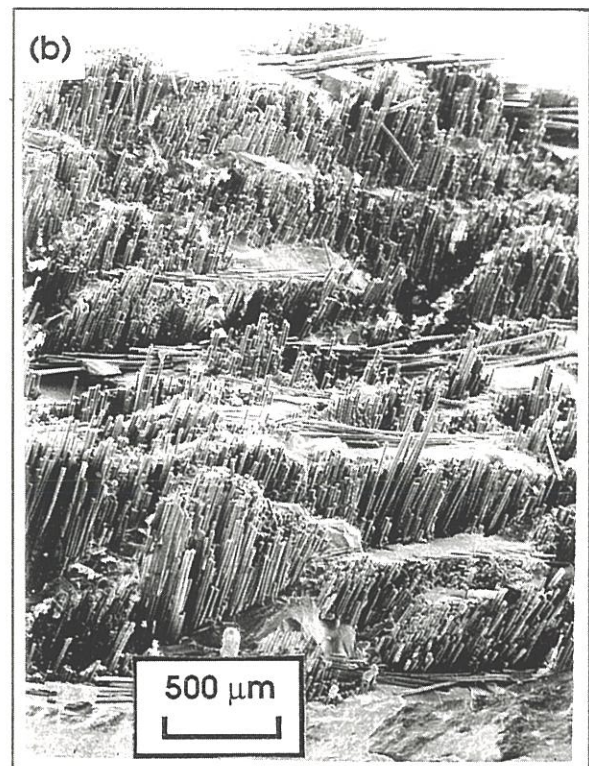
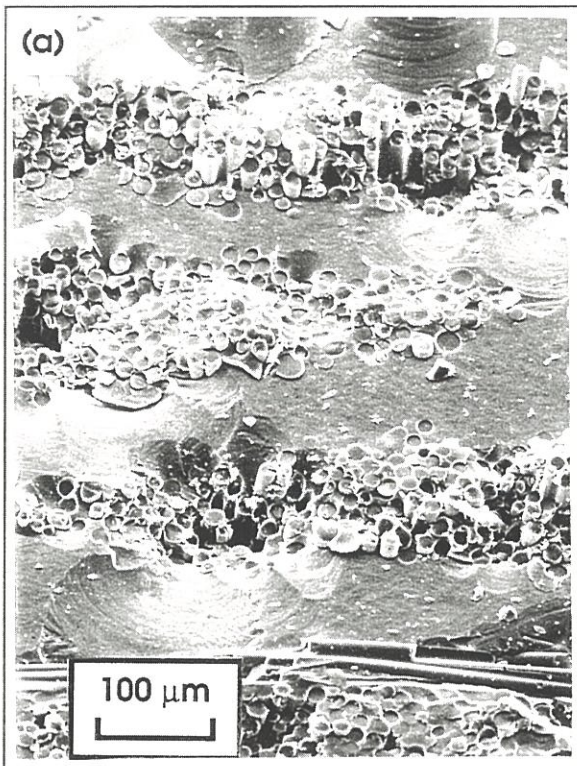


Figure 4 - Fracture surfaces of broken tensile specimens as observed in SEM, (a) material S (uncoated fibers), (b) material B, (c) material A and (d) material C.

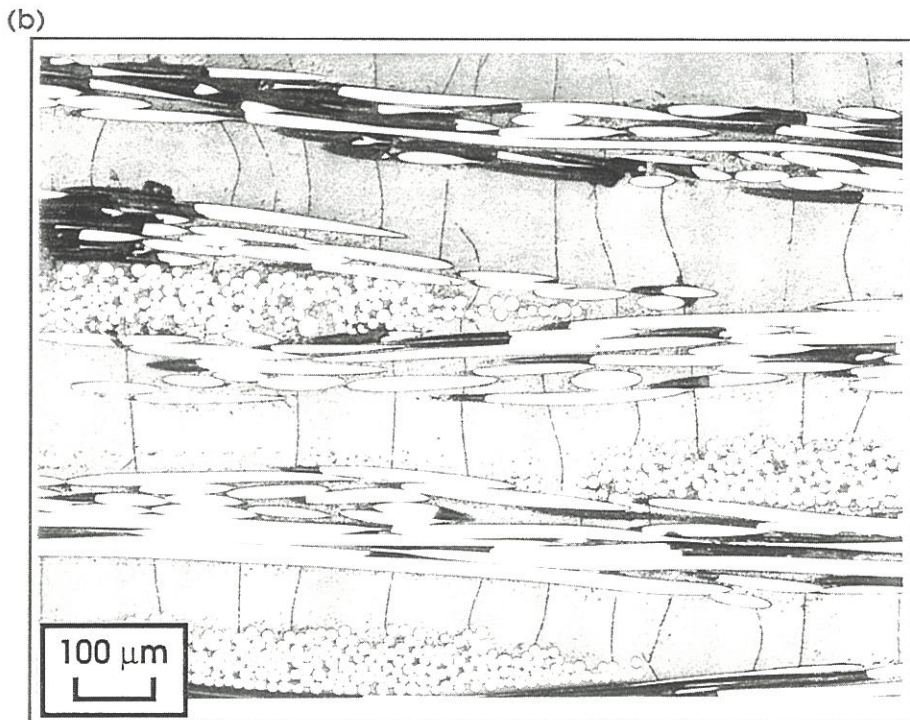
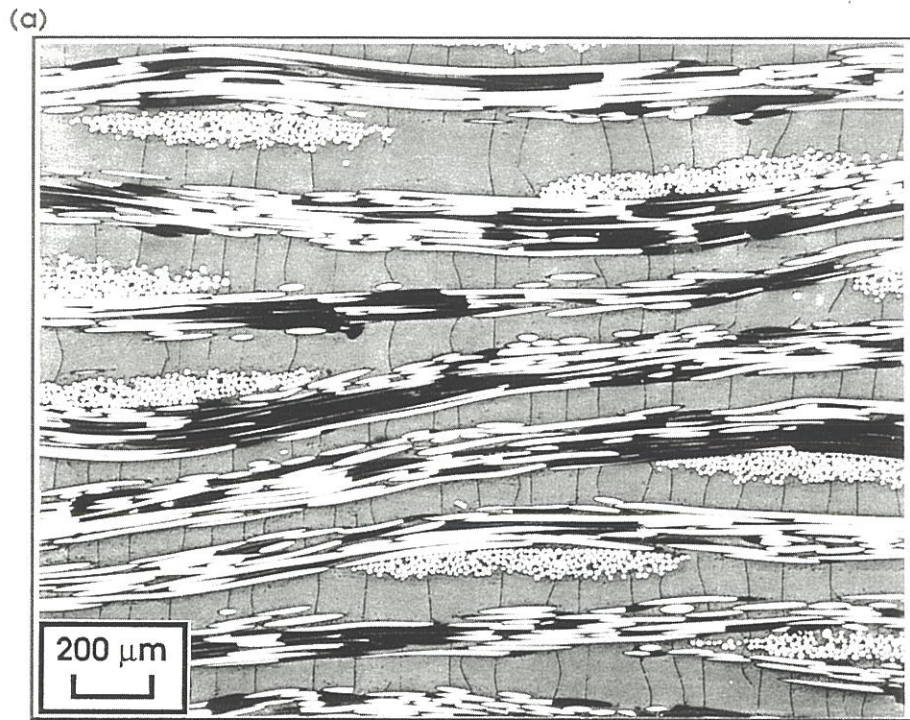


Figure 5 - Optical micrographs showing (a) the development of a microcrack pattern in the matrix-rich regions (material B) and (b) a magnification of the inside of a fiber bundle .

3. 3 - Thermally aged materials

Results of the tensile tests performed on materials aged at 1000°C are listed in Table VI. The room-temperature tensile stress-strain curves of materials aged in air and/or in argon are plotted in Figure 6 for material B. Under both ageing conditions, the tensile behavior proved to remain basically unchanged whereas rupture took place at lower strain/stress values. Specimens of material B aged in air retained between 75 and 90% of their rupture stress and between 66 and 85% of their rupture strain. The observed change in shape of the stress-strain curve (i.e. quasi-absence of a plateau and an elastic linear domain) has to be related to the presence of damage prior to ageing. Similarly, for a specimen of material B subjected to ageing under an argon inert atmosphere, 80% of the rupture stress and 67% of the rupture strain were preserved. As for specimens of materials C, which besides displayed a premature rupture of fibers in the as-pressed state, 80 to 99% of rupture stress and 70 to 91 % of rupture strain were retained, after ageing in air.

After such an oxidation treatment the materials kept a rather fibrous fracture surface with the already mentioned jagged appearance. Besides, no distinction between the outer and the inner parts of the specimen section could be observed. However, for material B a significant reduction of the average pull-out length could be noticed (Fig.7). In contrast, and most likely because the average pull-out length in as-pressed materials C was already short, such a difference could not be observed.

Samples of both materials B and C exposed in air while **simultaneously loaded** (4-pt bending) at temperatures of 600, 800 and 900 °C did not fail after exposures of 150 hours or more, (i.e. 230 hours at 800°C). The imposed equivalent stress value of 150 MPa was selected in order to maintain opened microcracks on the tensile side of the specimens so that oxygen could easily diffuse towards the BN interphase. The effective presence of these microcracks was checked by SEM after completion of the tests. At 900°C, however, it should be noted that substantial creep of the sample occurred, which very likely resulted in the healing of these microcracks. This creep effect should probably be attributed to the

Table VI - Measured room temperature tensile properties of p-1D Nicalon/BN/ MAS-based composites aged at 1000°C for 100 hours.

References	V _f (vol.%)	Ageing atmos.	σ _R (MPa)	ε _R (%)	Comparison with as-pressed specimens		Residual strength (%)
					σ _R (MPa)	ε _R (%)	
B	37 %	argon	166	0.2	207	0.3	80%
	40 %	air*	200 245	0.23 0.3	272.5	0.35	75% 90%
C	37 %	air*	178	0.21	180	0.23	99%
			143	0.16			80%

* specimens loaded beyond the proportional limit prior to ageing.

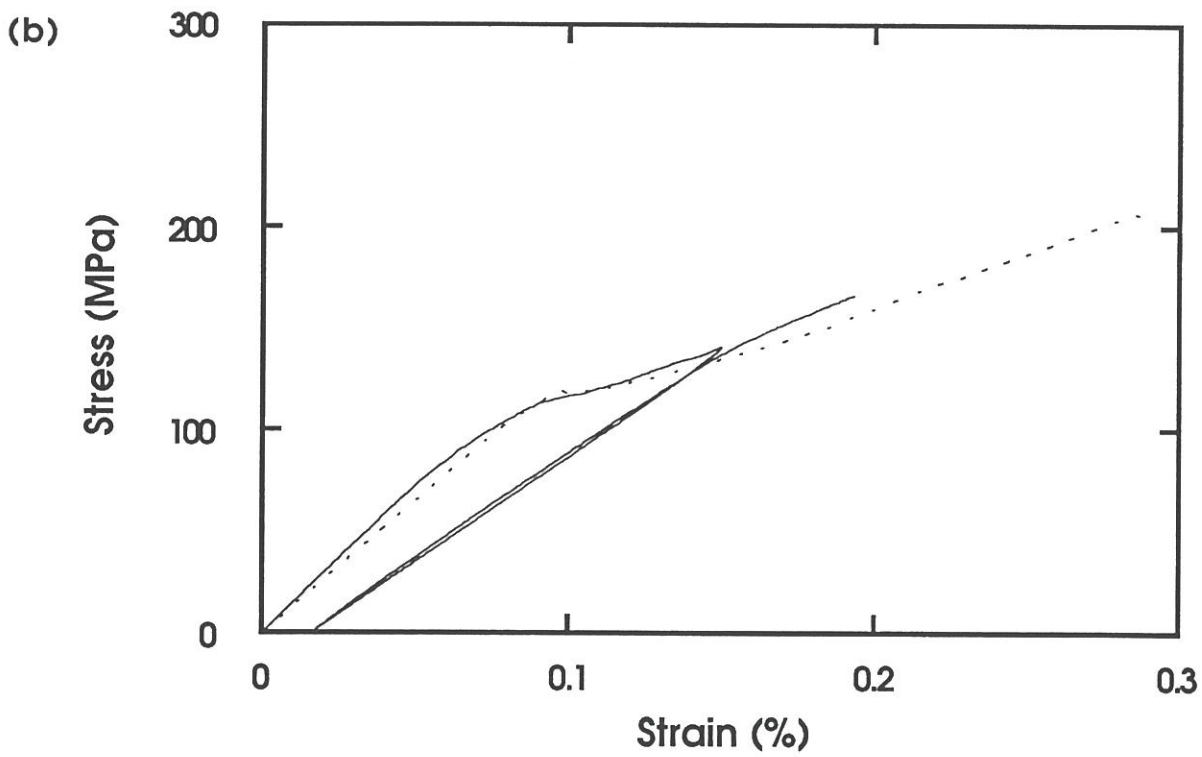
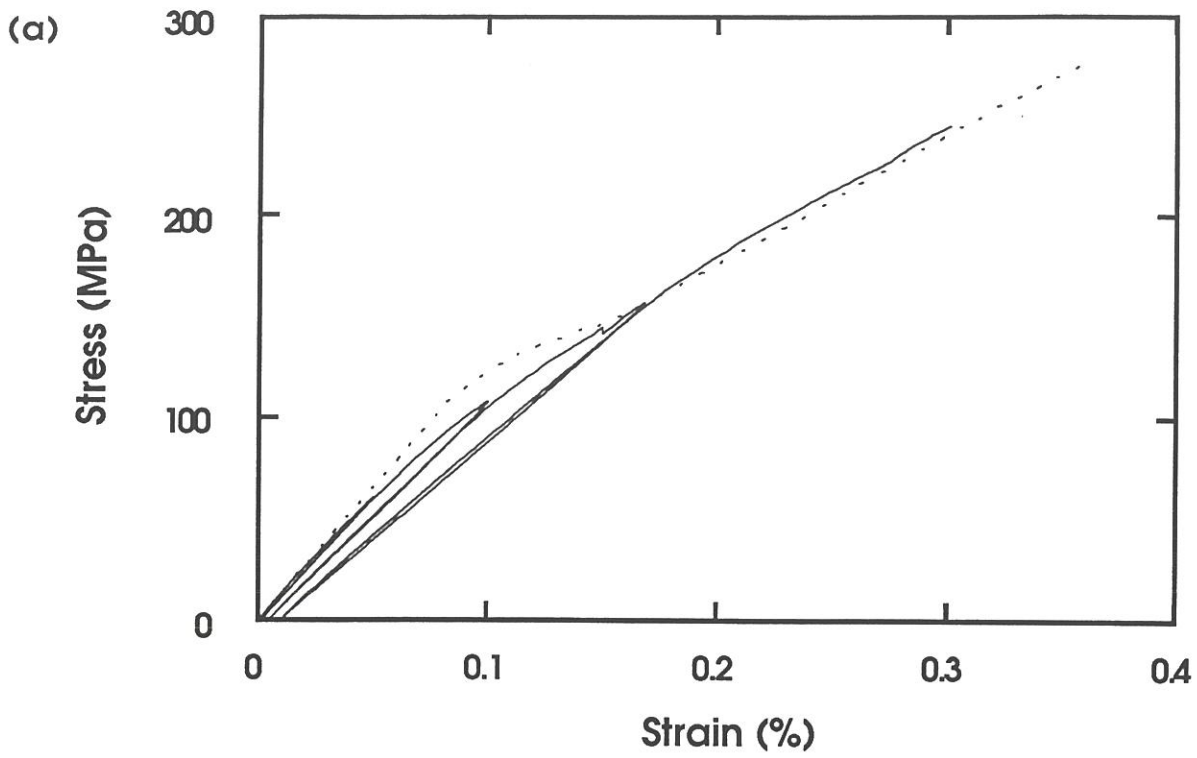
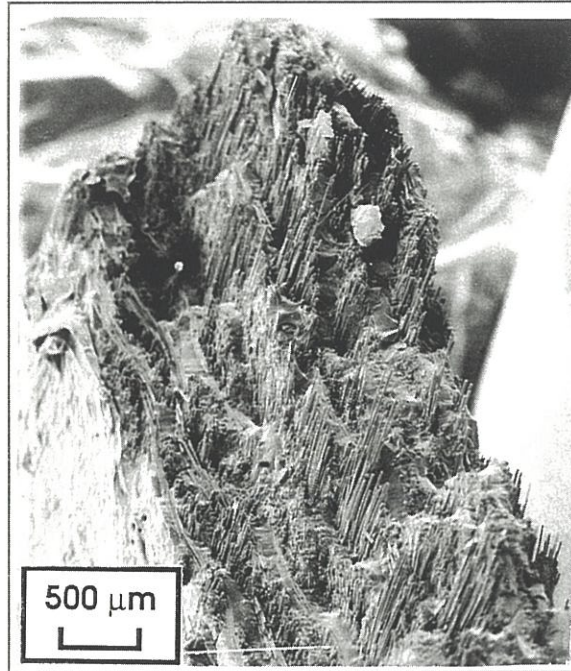


Figure 6 - Room temperature tensile stress-strain curve of a p-1D Nicalon/BN/ MAS-based composite (material B) aged 100 hours at 1000°C, **(a)** in air (pre-damaged specimens) and **(b)** under flowing argon. Dashed lines indicate the tensile behavior of the as-pressed composite from the same plate.

(a)



(b)

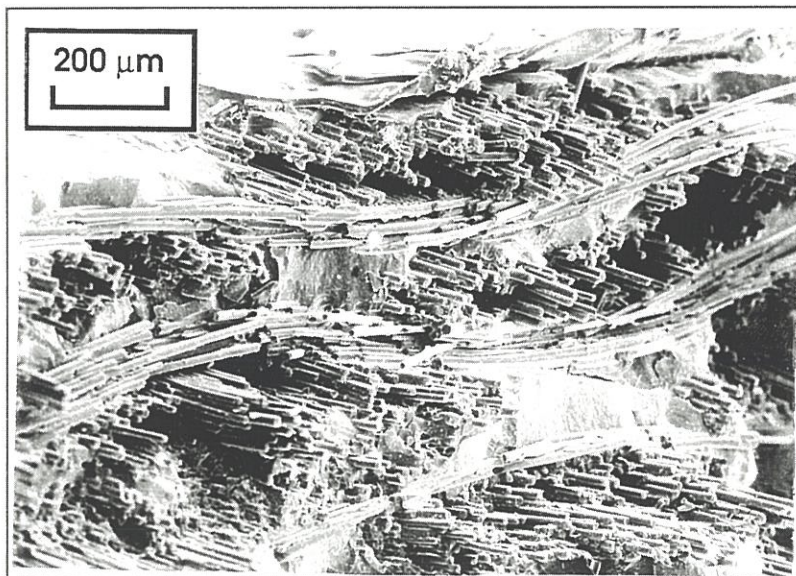


Figure 7 - SEM micrographs of the tensile fracture surface of material B aged 100 hours at 1000°C in air. (a) Low magnification of the bulk. (b) A higher magnification of the surface region.

incompletely crystallized matrix. However, even on a sample tentatively crystallized at 1200°C during 5 hours, prior to thermomechanical ageing, this creep-related deformation, occurring at 900°C, remained, although more limited. After completion of the tests, the specimens were tested at room temperature in four-point bending mainly in order to identify a possible change in their failure mode. Non-catastrophic failure was observed in any case and, besides, a strength 1.3 to 1.6 times higher than that applied during ageing was retained.

4 - DISCUSSION

4. 1 - Efficiency of a boron nitride interphase

The efficiency of boron nitride as a coupling interphase has already been successfully demonstrated for several composite systems involving SiC-based fibers on the one hand and SiC (14-15) and various oxide matrices (1, 16-19) on the other. In the present case of sol-gel processed Nicalon/MAS-based matrix composites, **the BN interphase also proves to be an efficient "fuse"**. Thus, coating the Nicalon fibers with a BN layer prior to hot-pressing allowed to switch from a linear-elastic brittle tensile behavior with catastrophic failure (material S) to a non linear / non catastrophic damage bearing tensile behavior. Moreover, microstructural observations made on fractured specimens have also shown that the mechanisms usually associated with non-linearity and high "toughness", i.e. matrix microcracking and fiber pull-out, are always present. This efficiency of a BN interphase is, besides, observed for any of the three different thicknesses employed. However and as expected from previous studies (14, 23), some differences in the mechanical behavior appear between the three BN-coated materials. This influence of the interphase thickness is discussed in the next section.

Conversely, **the catastrophic failure exhibited by the uncoated fiber-reinforced material** implies that **the fiber/matrix interfacial bonding was too strong** to deflect the microcracks generated in the matrix. However, the presence of a strong interfacial bonding in a Nicalon/glass-ceramic composite system may appear surprising. As a matter of fact, numerous studies have shown that when silica-based glass ceramic matrices (i.e. LAS, CAS, BAS, MAS...) were associated to SiC-based fibers, a carbon-rich interfacial layer was formed in-situ during hot-pressing (3). This carbon interphase constitutes an excellent "fuse" which accounts for the non-linear / non catastrophic behavior of these composites. The extensive investigation of the interfacial area, performed by transmission electron microscopy and Auger electron spectroscopy and reported in part 2 (22), effectively revealed the presence of such a carbon-rich interfacial layer but with an extremely small thickness (i.e. less than 10 nm). Such a feature, which might be related to the somewhat low pressing temperature (i.e. 1200°C) and the chemical nature of the matrix, is very likely at the origin of the rather strong interfacial bond in material S and the resulting brittle behavior.

4. 2 - Influence of the interphase thickness

4.2.1 - Initial Young's modulus

An increase in the BN interphase thickness revealed a little incidence (i.e. a small decrease) on the initial Young's modulus values (see Table III). This result was more or less foreseeable, even though an increase in the BN thickness corresponds to the gradual replacement of a part of the matrix by a lower stiffness material since (i) the corresponding variations in the interphase content, V_i , remain low and (ii) the Young's modulus of the silicate-based matrix is not that much higher than the modulus of the BN interphase (for glass and glass-ceramic materials, E ranges typically between 70 and 130 GPa). Besides, these values of initial Young's modulus may be quite accurately predicted by a simple calculation based on an adapted rule-of-mixtures formulation, as follows :

The unbalanced cross-weave structure is assimilated to a 0°/90° crossply laminate having only 15 % of fiber content in the transverse plies and similar ply thicknesses (see Figure 5). By using a classical lamination theory, the longitudinal modulus of the composite may then be approximated by the following relation :

$$E_L = 0.5 (E_{L,0} + E_{T,90}) \quad (1)$$

where $E_{L,0}$ et $E_{T,90}$ represent the longitudinal modulus of the 0° ply and the transverse modulus of the 90° ply, respectively, calculated according to the rule-of-mixture using the fiber elastic moduli as measured on BN-coated single filaments and a value of 100 GPa for the Young's modulus of the matrix. Values calculated from this method and listed in Table III reveal a fairly good agreement with the experimental data.

4.2.2 - Deviation from linearity

Deviation from linearity in CMCs is closely related to the onset of matrix microcracks. According to the various shear-lag models all inspired from the early work of Aveston, Cooper and Kelly (32), the strain-to-rupture of the matrix inside the composite is an increasing function of the fiber content and the interfacial shear stress (everything else remaining equal). Thus, on the basis of these trends, material A which undergoes premature matrix microcracking (as compared to material B and C) would present the weakest interfacial shear stress. However, previous studies devoted to the effect of a variation in the interphase thickness (either C or BN) on the resulting mechanical behavior of CMCs have evidenced a tendency towards an increase in the interfacial shear stress with a decrease in the interphase thickness (14, 23). In fact, the so-called ACK approach has been developed for unidirectionnal composites undergoing matrix microcracking inside each fiber tow. In the present case of unbalanced p-1D materials, it has been previously seen (21) that the resulting microstructure was pretty much alike a 0°/90° crossply laminate having nearly 100%

of matrix content in the transverse plies. As a consequence, matrix cracks developed almost only in the matrix-rich 90° plies. Their onset is thus likely to obey Weibull statistics, that is to say to be sensitive to the volume under tension. Under such conditions, the premature deviation from linearity exhibited by material A would simply reflect an averagely higher matrix content in the 90° plies than material B and C (i.e. 62 % and 57 %, respectively).

4.2.3 - The non-linear domain

Beyond the elastic part, the non-linear domain of the stress-strain curve in which damage takes place and propagates is largely governed by the intensity of the fiber/matrix interfacial bonding. This interfacial bonding should be weak enough so that the energy dissipative mechanisms which contribute to avoid a catastrophic failure (i.e. debonding and/or sliding) can take place. Conversely, a too weak interface decreases the efficiency of the load-transfer conditions, which results in a decrease of the stress at first damage and an increase of the saturation crack spacing value as well as of the average pull-out length. The three materials exhibit **a plateau-like stress-strain curve** beyond the knee and subsequent stiffening for material B and C. Material A failed prematurely before this third domain in which the load is entirely transferred to the fibers. Such a plateau-like feature seems to indicate that, for the three materials, matrix microcracking might have been developed within a narrow stress range, which is representative of **somewhat weak fiber/matrix load-transfer** conditions. However, and as already mentioned, matrix cracks developed essentially in the matrix-rich 90° plies. In other words, and most likely because of the particular laminated structure of the materials, the second mode of matrix multiple cracking in the 0° plies (starting from the tunnelling microcracks generated in the 90° plies) (33) did not take place. This assumption is well consistent with the feature developed by the loading/unloading cycles interposed during the tensile tests. As a matter of fact, the quasi-absence of hysteresis loops in the loading/unloading cycles may be related to either negligible or irreversible frictions (28, 34). The very low values of residual strains account for

the hypothesis of negligible friction and therefore limited fiber/matrix interactions. Thus, direct relations between the intensity of interfacial bonding, the average pull-out length and saturation crack spacing are likely to no longer apply. However, the higher average pull-out length exhibited by material B may indicate that, contrary to the two other materials, the 90° cracks somewhat extended in the 0° plies. Besides, the strain crossover observed between unloading and reloading has already been reported in cross ply laminates (35) and should indicate the onset of static fatigue (i.e. slow crack growth) upon cycling.

The onset and the extension of damage into the materials may be quantitatively represented by their continuous variations in longitudinal stiffness (36), according to the following equation :

$$D = 1 - \frac{E}{E^0} \quad (2)$$

where D represents the damage parameter ($0 \leq D \leq 1$; $D = 0$ for the undamaged material and $D = 1$ when rupture occurs),

E^0 is the initial Young's modulus,

E is the secant modulus (i.e. the ratio of the instantaneous stress to the instantaneous strain, for the material tensile behavior may be described as damageable-elastic).

This unidirectional representation of damage is usually related to the induced changes in the elastic strain energy (36), W, defined as follows :

$$W = \frac{\sigma^2}{2 E^0 (1-D)} \quad (3)$$

The evolution of the damage parameter D as a function of the elastic strain energy W is plotted in Figure 8 for the three as-pressed materials. For material A and contrary to the two other materials, rupture occurred prematurely before any saturation step was reached, since no plateau may be observed. However, approximately the same level of damage is achieved for the three materials. Besides, the slope of the linear part, which defines a

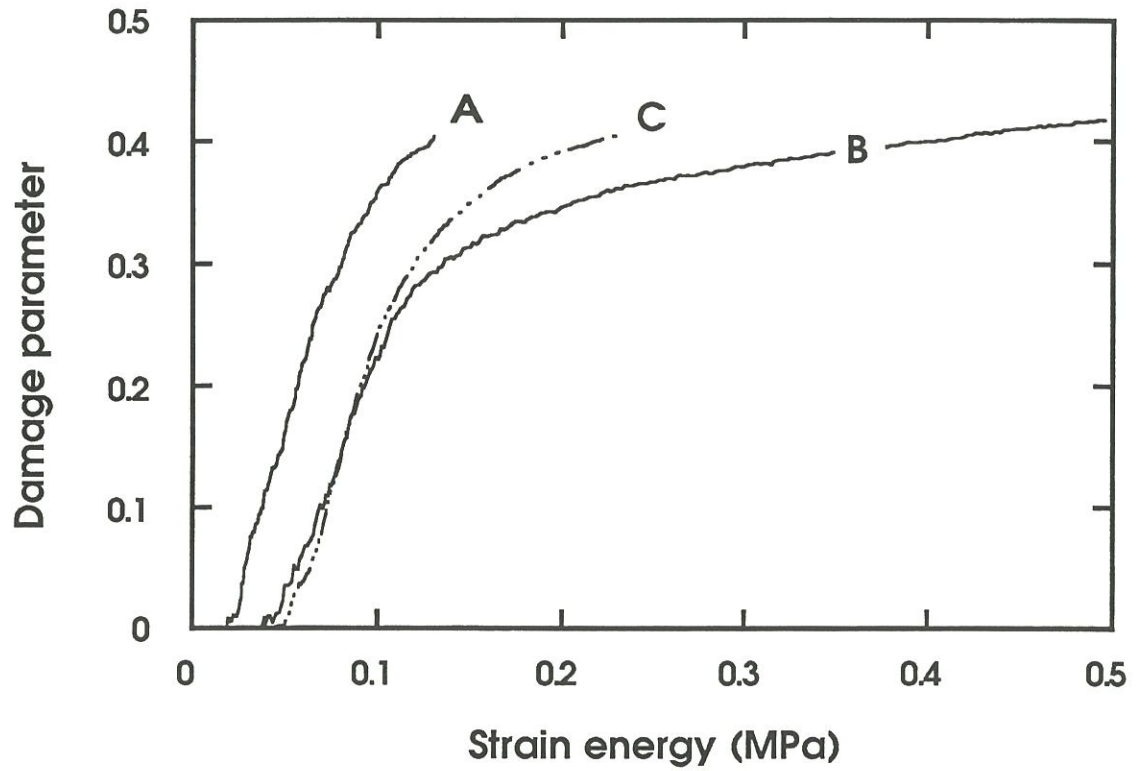


Figure 8- Variations of the damage parameter D as a function of the elastic strain energy W for the three as-pressed p-1D Nicalon/ BN/ MAS-based composites.

damage resistance increase rate, $\Delta W/\Delta D$, appears to be independant from the BN interphase thickness. Varying the thickness of the interphase is a mean of modifying the frictional forces and thus the degree of bonding. As a matter of fact, the compressive stresses acting on the fiber which are responsible for the frictional forces are essentially related to the thermal expansion mismatch between the fiber and the matrix. The compliant BN interphase, through its ability to largely deform elastically and thus to accomodate the residual radial thermal stresses, is therefore susceptible to alter the stresses at the interface. It clearly appears from the above observations that the effect of the variation in the BN interphase thickness on the damage mechanisms, if present, is largely hidden by the particular structure of the materials.

4.2.4 - The rupture behavior

If the mechanisms governing the propagation of damage are largely similar for the three materials, stress and strain-to-rupture values are, on the other hand, substantially different : material C failed prematurely as compared to material B whereas rupture took place before the third domain for material A. However, even for material B which exhibits the highest rupture values, strains-to-rupture seem to be surprisingly low for materials presenting a plateau-like behavior, i.e. in which the load is rapidly entirely carried by the fibers. As a matter of fact, for such behaving materials, predictions from the rule-of-mixture are rather accurate and strains of at least 0.6-0.8% should be expected.

These results tend to establish that fibers might have been somewhat damaged during either (or both) the interphase or the matrix processing steps.

Tensile tests performed on BN-coated fibers have revealed a significant loss of strength for the thickest interphase, which might indicate that material C was already weakened during the BN processing (see Table II). Conversely, the thinner BN coatings used for materials A and B did not lead to a degradation of the fiber strength more important

than the one induced by the BN-processing temperature of 1000°C (i.e. 20-30% strength loss is currently expected for the Nicalon fiber after exposure at 1000°C (30)). In this case, fibers might have been more significantly damaged during the matrix processing steps, as discussed below. However, some important differences between tests performed on single coated fibers and the behavior of these fibers inside a composite should be pointed out : (i) the matrix processing step was performed at 1200°C, which may induce a more important degradation of the fibers than at 1000°C, as illustrated by the negative effects of ceraming treatments and (ii) the mechanical problem is different since the presence of matrix cracks in the matrix lead to stress concentrations in the fibers bundles at the crack tips, which may render the composite much more sensitive to a slight decrease in fiber strength. This effect is illustrated by the SEM micrographs taken from fracture surfaces, showing brittle failures due to local overstresses usually in the external parts of the bundles.

This last consideration appears of particular importance for material A when considering previous observations made by TEM in part 2 on the microstructure of the interfacial zones (22). A complex interfacial sequence was observed with two distinct (at least for materials B and C) layers underlying the BN interphase : a very thin carbon-rich layer (~ 5 nm), on the fiber side and a larger layer (20-40 nm) determined essentially as an SiO₂ + C mixture, on the BN side. This latter layer appeared to be more irregular and even discontinuous for material A. Besides and above all, while the basal planes (002) of the BN interphase are locally orientated parallel to the fiber surface for materials B and C, this feature was rarely observed for material A. In this latter case, basal planes (002) were very often associated edge to edge normal to the fiber surface. This feature is rather detrimental to microcracks mode I/II deviation, especially when considering that failure occurred preferentially at the very beginning of the BN interphase, on the fiber side, as determined in part 2 by AES analyses performed on the fracture surfaces (22). Thus, contrary to materials B and C, the too small thickness of the BN interphase associated to the detrimental orientation of the basal planes do not allow sufficient crack blunting and/or

deviation. This explain why the load bearing capacity of the fibers are prematurely overpassed as compared to the two other composites. Moreover, the observed discontinuities in the sublayers as well as in BN interphase thickness may also account for the high dispersion of the stress and strain-to-rupture values.

Finally, diffusion of aluminum and magnesium was also found to occur for all the materials from the matrix and through the BN interphase into the oxygen-rich sublayer and into the fiber surface up to 70-100 nm in depth (22). This diffusion may result in some degradation of the in-situ fiber strength and explain why the strain-to-rupture is in any case never higher than 0.35%.

4.3 - Oxidation resistance

Nicalon/glass-ceramic composites usually experience significant degradation of their mechanical properties after exposure in oxidizing environment at temperatures ranging from 600 to 1200°C (9-12). The origin of this embrittlement has been always associated with oxidation of the C-rich interfacial layer present in as-processed specimens, and its gradual replacement by a strong bonded silica layer at the interface (2-3, 9, 12-13). Cracks generated upon stressing provide an easy and fast route for ingress of the oxidizing atmosphere inwards from the specimen surfaces so that environmental effects dominate at fiber/matrix interfaces (10-12). However, oxidation along the fibers from cut ends which intersect the machined specimen side inwards (so-called "pipe-line" oxidation), as well as oxygen transport through the matrix, also take place in unstressed conditions during long-term (i.e. well beyond the short duration of a mechanical test) thermal ageing in air (2-3, 9). After only some ten hours static exposure at 800°C in air, a carbon interphase is replaced by silica with a large increase in the fiber/matrix interfacial sliding resistance as a result (9).

In the present case of composites processed with a BN interphase a "pipe-line" oxidation was not likely to occur, the oxidation product remaining in a condensed state (i.e. B_2O_3 up to $1000^\circ C$).

As a consequence, materials predamaged and subsequently aged at $1000^\circ C$ during 100 hours in air did not reveal any difference between the outer and the inner parts of the specimen section. Besides, the observed loss of strength of about 20 % (at the most) resulting from these treatments was found to be independent from the ageing atmosphere (i.e. air or argon). If considering in addition the low residual strains obtained upon unloading as well as possible premature creep of the matrix, it is very likely that diffusion of oxygen through the matrix cracks was quite limited and therefore that this loss of strength/elongation was essentially related to a temperature effect (i.e. an embrittlement of the fibers by their thermal degradation or by diffusion of the matrix cations). As a matter of fact, results from EELS analysis performed on samples aged at $1000^\circ C$ (22) suggested that the metallic elements which had diffused at the fiber surface during hot-pressing had migrated deeper in the fiber core, which could have affected their mechanical properties. Such a reduction in fiber strength after exposure in air has already been reported by Lowden *et al.* for their Nicalon/BN/SiC composites (20).

The observed excellent bending resistance at $600^\circ C$ in air may appear evident at first sight when considering that the BN interphase is not supposed to suffer from oxidation below $800^\circ C$. However, the simultaneous presence of a carbon layer in the interfacial area could have been substantially detrimental as it has already been reported for Nicalon/LAS composites during similar thermomechanical ageing (11). Yet, microcrack deviation in the interfacial region (i.e. at BN/matrix or BN/fiber interface) was found to occur mainly in the vicinity of the interface between BN and its sublayer (on the BN side) so that this C-rich layer was not in direct contact with air. Besides, the TEM study reported in part 2 (22), revealed that the very thin C-rich sublayer of about 5 nm in thickness was still present in aged specimens.

This C-sublayer was certainly too thin to allow the occurrence of the "pipe-line" oxidation effect from machined surfaces.

At 800°C, materials survived the 230 hours of thermomechanical ageing, whatever the initial BN interphase thickness (i.e. material B or C). At this temperature, BN starts to oxidize, but with probably low kinetics. Besides, it could be assumed that the gaseous oxidative attack remained localized in the external parts of tows, since the amount of matrix cracks presents inside the tows was found to be very low. Because of the compressed aspect of the tows, fibers are most often stucked together through the BN interphase. If, in the case of a carbon interphase, these connections favour oxygen penetration in the bulk of the samples, this is unlikely to occur in the present case of a BN interphase when considering once again the nature of its oxidation behavior. However, debonding generated from the fibers in the external part of the tows may propagate through the tows because of these interconnections. These interfacial partial debonding may thus constitute a diffusion path for oxygen towards the bulk of the tows.

The comparison with previous works (3, 9, 11) emphasizes the ability of the BN interphase to replace successfully the carbon interphase, at least in the 600-800°C range. Bender *et al.* had also evidenced the advantage of a BN interphase (0.1 to 0.2 μm thick) in improving oxidation resistance at 800°C for their Nicalon fiber - reinforced zirconia titanate matrix composites (19). However, the BN interphase was totally oxidized after a brief exposure (~16hrs) at 1000°C (resulting in a brittle behavior). Conversely, Lowden *et al.* observed an improved short-term (24 hrs) oxidation resistance of their Nicalon/BN (0.2 to 0.6 μm)/SiC composites at 1000°C (20). By comparison, flexural thermomechanical ageing performed between 600°C and 900°C in air on Si-C-O Nicalon/LAS composites (with the classical in-situ formed carbon interphase) had resulted in significant composite degradation during the test time (~50 hrs) even by loading below the proportional limit.

5 - SUMMARY AND CONCLUSION

The present study divided in three parts was aimed at establishing the efficiency of boron nitride as a coupling interphase in a Nicalon fibers/ MAS-based oxide matrix composite system for applications at intermediate temperatures under oxidizing atmospheres. Detailed investigations of processing, microstructure and interfacial area were reported in the first two papers. In this last and present contribution, the room temperature tensile properties and the oxidation resistance were addressed. The following conclusions may be drawn:

1. The composite fabricated with uncoated fibers exhibits a brittle behavior, related to a rather strong interfacial bonding. In contrast, a transition to a non catastrophic damage-bearing tensile behavior is observed with BN-coated fibers.

2. The pseudo-1D woven structure of the reinforcement results in an important non-uniformity in fiber distribution accounting for the early appearance of matrix cracks in the 90° matrix-rich plies. These 90° matrix cracks barely extended to the 0° plies to form tunnelling microcracks, such that the mechanical behavior is apparently governed more by the fiber tows than by the individual fibers, especially for the material with the thicker interphase.

3. The effect of the BN interphase thickness on the damage mechanisms/consequences (i.e. pull-out length, crack density ...), if present, is largely hidden by the laminate-like structure of the materials. However, noticeable differences are observed in terms of rupture behavior. The composite processed with the intermediate BN interphase thickness (0.2 μm) exhibits the best overall mechanical properties. For the material having the smallest interphase thickness (less than 0.1 μm), fibers are more sensitive to the stress concentration effect of the cracks generated in the 90° plies as a result of the too thin interphase as well as of its poor quality. Fibers are already damaged by the deposition conditions in the material with the larger interphase (0.6 μm).

4. The efficiency of BN as a coupling interphase remains effective under an oxidizing atmosphere at least up to 800-900°C. BN appears to be a good alternative to carbon for applications in a temperature domain ranging up to 1000°C.

Additional work remains to be done in order to (i) improve the microstructure of the composite and promote a more uniform distribution of fibers throughout the material (ii) to limit the diffusion of matrix species into the fibers and (iii) to fully crystallize the matrix (and thus to increase its high temperature stability).

ACKNOWLEDGEMENTS.

This work was supported jointly by ADEME and Société Européenne de Propulsion through a grant given to NR. The authors wish to acknowledge the contribution of B. Humez (LCTS) and F. Labarrière (SEP) in performing the tensile tests as well as the help and advices of Dr. J.M. Jouin (SEP) for thermomechanical ageing. They are also thankful to R. Naslain, A. Guette and L. Guillaumat (LCTS) for valuable discussions.

REFERENCES

- (1) - B. BENDER, D. SHADWELL, C. BULIK, L. INCORVATI and D. LEWIS III, "Effect of fiber coatings and composite processing on properties of zirconia-based matrix SiC fiber composites", *Ceram. Bull.*, 65 (2), 363-369 (1986).
- (2) - D.H. GRANDE, J.F. MANDEL and K.C.C. HONG, "Fibre-matrix bond strength studies of glass, ceramic, and metal matrix composites", *J.Mater.Sci.*, 23, 311-328, (1988).
- (3) - J.J. BRENNAN, "Interfacial chemistry and bonding in fiber-reinforced glass and glass-ceramic matrix composites", *Mater.Sci.Res.*, 21 (Ceramic Microstructures'86), 387-399, (1986).

- (4) - H.C. CAO, E. BISCHOFF, O. SBAIZERO, M. RUHLE, A.G. EVANS, D.B. MARSHALL and J.J. BRENNAN, "Effect of interfaces on the properties of fiber reinforced ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 73 (6), 1691-1699, (1990).
- (5) - D.B. MARSHALL and A.G. EVANS, "Failure mechanisms in ceramic-fiber/ceramic matrix composites", J. Am. Ceram. Soc., 68 (5), 225-231, (1985).
- (6)- M.D. THOULESS and A.G. EVANS, "Effect of pull-out on the mechanical properties of ceramic matrix composites", Acta. Metall., 36 (3), 517-522, (1988).
- (7) - J.G. THEBAULT, "Fabrication process of a composite material with a refractory reinforcement and a ceramic matrix and structure elaborated with such a process", Fr Patent 2 567 874A1, July20, (1984).
- (8) - A.J. CAPUTO, D.P.STINTON, R.A.LOWDEN and T.M. BESMANN, "Fiber-reinforced SiC composites with improved mechanical properties", Ceram. Bull., 66 (2), 268-272, (1987).
- (9) - E. BISCHOFF, M. RUHLE, O. SBAIZERO and A.G. EVANS, "Microstructural studies of the interfacial zone of a SiC-fiber-reinforced lithium aluminum silicate glass-ceramic", J.Am.Ceram.Soc., 72 (5), 741-745, (1989).
- (10) - T. MAH, M.G. MENDIRATTA, A.P.KATZ, R.RUH and K.S. MAZDIYASNI, "High-temperature mechanical behavior of fiber-reinforced glass-ceramic-matrix composites", J.Am.Ceram.Soc., 68 (9), C-248-251, (1985).
- (11) - K.M. PREWO, "Fatigue and stress rupture of silicon carbide fibre-reinforced glass-ceramics", J.Mater.Sci., 22, pp 2695-2701, (1987).
- (12) - R.L. STEWART, K. CHYUNG, M.P. TAYLOR and R.F. COOPER, "Fracture of SiC fiber/glass-ceramic composites as a function of temperature", pp 33-51, in *Fracture mechanics of Ceramics*, Vol. 7, Edited by R.C. BRADT, A.G. EVANS, D.P.H. HASSELMAN and F.F. LANGE, Plenum Press, New York, (1986).

- (13) - L. FILIPUZZI, G. CAMUS, J.THEBAULT and R.NASLAIN, "Effect of high temperature ageing treatments on the mechanical behaviour of unidirectional SiC/SiC fibrous composites": Proc. 11th Risø Intern. Symp. on Metallurgy and Materials Science, pp 283-289, J.J. BENTZEN, J.B. SØRENSEN, N. CHRISTANSEN, A. HORSEWELL and B. RALPH Eds, Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark, (1990).
- (14) - S. PROUHET, G. CAMUS, C. LABRUGERE, A. GUETTE and E. MARTIN, "Mechanical characterization of SiC(ex-PCS) fiber / SiC (CVI) matrix composites with a BN interphase", J.Am.Ceram.Soc, accepted.
- (15) - R.A. LOWDEN and K.L. MORE, "The effect of fiber coatings on interfacial shear strength and the mechanical behavior of ceramic composites", Mater.Res.Soc.Symp.Proc., 170, 205-214, (1990).
- (16) - R.W. RICE, "BN coating of ceramic fibers for ceramic fiber composites", U.S. Patent 4,642,271, Feb.10, (1987).
- (17) - R.N. SINGH, "Role of fiber-matrix interfacial shear stress on the toughness of reinforced oxide matrix composites.", Mater.Res.Soc.Symp.Proc., 120, pp 259-264, (1988).
- (18) - B. BENDER, T.L. JESSEN and D. LEWIS III, "Interfacial microstructure and mechanical properties of SiC/ZrTiO₄ composites hot-pressed in CO", Ceram.Eng.Sci.Proc., 11(7-8), 964-973, (1990).
- (19) - B.A. BENDER, T.L. JESSEN, R.P. INGEL and D. LEWIS III, "High temperature exposure of BN-coated polymer-derived SiC fiber/ZrTiO₄ composites", Proc.16th Annual Conf. Comp. and Adv. Ceram. Mater., Cocoa Beach, January 1992, in Ceram.Eng. Sci. Proc., 13 (9-10), 889-896, (1992).
- (20) - R.A. LOWDEN, K.L. MORE, O.J. SCHWARZ and N.L. VAUGHN, "Improved fiber-matrix interlayers for Nicalon/SiC composites", in High Temperature Ceramic Matrix Composites , R. Naslain, J. Lamon and D. Doumeingts Eds, 345-352, Woodhead Publishing Ltd, Abington Cambridge (UK), (1993).
- (21) - N. RICCA, A. GUETTE, R. PAILLER and R. NASLAIN, "Nicalon / BN / MAS-matrix composites prepared according to a sol-gel route - 1 - Processing.", to be published.

- (22) - N. RICCA, A. GUETTE, R. NASLAIN, V. SERIN, J. SEVELY and M. CHAMBON, "Nicalon / BN / MAS-matrix composites prepared according to a sol-gel route. Part 2 - Microstructural characterization of the fiber/matrix interfacial zone", to be published.
- (23) - R. A. LOWDEN, "Fiber coatings and the mechanical properties of fiber-reinforced ceramic composites", pp 619-630, Ceramic Transactions Vol.19, Advanced Composite Materials, Edited by M.D. Sacks, The American Ceramic Society Inc., Westerville, Ohio, (1991).
- (24) - H. HANNACHE, J.M. QUENISSET, R. NASLAIN and L. HERAUD, "Composite materials made from a porous 2D-carbon-carbon preform densified with boron nitride by chemical vapor infiltration", J.Mater.Sci., 19, 202-212 (1984).
- (25) - J.F. VILLENEUVE, D. MOCAER, R. PAILLER, R. NASLAIN and P. OLRÉY, "Tensile testing at high temperatures of ex-PCS Si-C-O and ex-PCSZ Si-C-N single filaments", J. Mater. Sci., 28, 1227-1236, (1993).
- (26) - W. WEIBULL, "A statistical theory of the strength of materials", Royal Swedish Academy of Eng.Sci. Proc., 151, 1-45, (1939).
- (27) - N. LISSART and J. LAMON, "Analyse statistique multimodale de la rupture des fibres de carbure de silicium" (in French), Proc. of JNC8, (O. Allix, J.P. Favre and P. Ladeveze Eds), 16-18 novembre 1992, Palaiseau (AMAC, Paris), 5-16, (1992).
- (28) - M. BOUQUET, J.M. BIRBIS and J.M. QUENISSET, "Toughness assessment of ceramic matrix composites", Comp.Sci.and Techn., 37, 267-278, (1990).
- (29) - T. MAH, N.L. HECHT, D.E. McCULLUM, J.R. HOENIGMAN, H.M. KIM, A.P. KATZ and H.A. LIPSITT, "Thermal stability of SiC fibres (Nicalon)", J.Mater.Sci., 19, 1191-1201, (1984).
- (30) - R. BODET, "Microstructural instability and the resultant strength of Si-C-O and Si-C-N-O based ceramic fibers", Master of Science, Pennsylvania State University, (1991).
- (31) - G.S. BIBBO, P.M. BENSON and C.G. PANTANO, "Effect of CO partial pressure on the high temperature decomposition of Nicalon fibre", J.Mater.Sci., 26, 5075-5080, (1991).

- (32) - J. AVESTON, G.A. COOPER and A. KELLY, "Single and multiple fracture", Proc.NPL Conf. on *The properties of fibre composites*, National Physical Laboratory, Guildford, UK, IPC Science and Technology Press Ltd, 15-26, (1971).
- (33) - D.S. BEYERLE, S.M. SPEARING and A.G. EVANS, "Damage mechanisms and the mechanical properties of a laminated 0/90 ceramic/matrix composite", *J.Am.Ceram.Soc.*, 75 (12), 3321-3330, (1992).
- (34) - M. BOUQUET, J.M. BIRBIS, J.M. QUENISSET and R. NASLAIN "Mechanical behavior study of ceramic matrix composites with a view to toughness characterization", pp 248-259, Proc. of ICCM6-ECCM2, F.L. Matthews et al. Eds, Elsevier Applied Science, London and New York, (1987).
- (35) - S. W. WANG and A. PARVIZI-MAJIDI, "Experimental characterization of the tensile behaviour of Nicalon fibre-reinforced calcium aluminosilicate composites", *J. Mater. Sci.*, 27, 5483-5496, (1992).
- (36) - J. LEMAITRE and J.L. CHABOCHE, "Phenomenological aspect of damage induced fracture", (in french) *J. Méca. Appl.*, 2, 167-189, (1978).

SYNTHESE ET CONCLUSIONS

Ce travail s'inscrivait dans le cadre plus général des études conduites au Laboratoire des Composites Thermostructuraux (LCTS) visant à établir les corrélations entre élaboration, microstructure, comportement mécanique et effet de l'environnement dans les matériaux composites fibreux à matrice céramique (CMCs). Il concerne plus spécifiquement, les études qui cherchent à identifier l'incidence du matériau d'interphase sur les propriétés finales de ces composites.

De nombreuses études ont été consacrées **aux aspects chimiques du couplage fibre/matrice** (noté F/M). Elles ont particulièrement conduit à attribuer le comportement non-fragile des CMCs à l'existence d'une **couche interfaciale de carbone** (désignée sous le terme d'interphase) qui est, soit formée in-situ au cours de l'élaboration (cas où des fibres à base de SiC (ex-PCS)⁽¹⁾ sont associées à une matrice vitreuse ou vitrocéramique), soit vapodéposée (pyrocarbone) sur les fibres, avant mise en place de la matrice, dans d'autres systèmes (cas des composites SiC (ex-PCS) / SiC (CVI), par exemple). Mais la présence, bénéfique à température ambiante, de l'interphase de carbone devient un handicap dès que ces matériaux sont utilisés à hautes températures **en atmosphère oxydante**, car un **comportement fragile** découle de sa consommation rapide par oxydation et de son remplacement par une couche de silice (ou de silicate) liant fortement fibres et matrice

Les CMCs, et en particulier ceux impliquant des fibres à base de SiC ex-PCS, étant destinés à des applications à moyennes et hautes températures en milieu oxydant, il apparaît essentiel, dans ces conditions d'utilisation, de préserver leur intégrité ainsi que

(1) type Nicalon de Nippon Carbon. Japon.

celle du matériau d'interphase dont la disparition ou la modification peut avoir des conséquences importantes sur la durée de vie des matériaux.

Les dépôts de surface destinés à protéger ces composites des agressions extérieures, sont des moyens peu fiables en raison de leur fissuration sous charge ou sous l'effet de contraintes internes ou de leur dégradation physico-chimique par réaction avec le composite ou avec l'atmosphère. La **substitution de l'interphase de carbone** par un matériau moins vulnérable vis-à-vis de l'oxydation, mais aussi efficace sur le plan mécanique, est donc apparue comme la seule approche effective. C'est ainsi que le **nitride de bore** vapedéposé est apparu comme un matériau d'interphase de substitution évident, de par ses analogies structurales avec le pyrocarbone, d'une part, et de par sa meilleure résistance à l'oxydation (l'oxyde B_2O_3 formé à partir de $800^\circ C$ environ, reste à l'état condensé jusque vers $1000^\circ C$), d'autre part. Au LCTS, le nitride de bore déposé à partir du système BF_3-NH_3 a été ainsi utilisé avec succès comme interphase, à température ambiante, dans des composites SiC/SiC (O. Dugne et S. Prouhet). Mais jusqu'à récemment, peu d'informations étaient disponibles sur l'amélioration apportée par l'interphase de BN au plan de la tenue à l'oxydation sous charge du composite, d'une part, et sur l'évolution à l'échelle nanométrique de la zone F/M lors de maintiens prolongés en atmosphère oxydante, d'autre part.

L'objectif de notre étude était de vérifier la **compatibilité de l'interphase de nitride de bore avec un environnement oxydant**, à savoir une matrice oxyde de type vitrocéramique (MAS) mise en oeuvre par voie liquide et/ou une atmosphère gazeuse oxydante (l'air) à moyenne température (i.e. $600-1000^\circ C$).

Le mémoire a été articulé **autour de trois chapitres** constituant les trois projets de publication adressés à une revue scientifique à diffusion internationale. Pour cette raison, le corps du mémoire a été rédigé en anglais. Il s'appuie sur une caractérisation chimique,

microstructurale et mécanique de **composites pseudo-unidirectionnels SiC (ex-PCS)/ BN/ MAS** que nous avons élaborés au LCTS.

La caractérisation physicochimique a fait appel aux moyens modernes, notamment à pouvoir de résolution spatiale élevé: la diffraction des rayons X (DRX) pour l'identification des phases cristallines présentes dans la matrice; les microscopies optique et électroniques (à balayage (MEB) et, pour l'examen de la région interfaciale à l'échelle submicronique, en transmission (MET)) et des techniques d'analyses par spectroscopie (microsonde à spectrométrie de rayons X, spectroscopie des électrons Auger (SEA) et spectroscopie des pertes d'énergie électronique (SPEE) couplée au MET). Le comportement mécanique à température ambiante des matériaux bruts ou vieillis a été étudié sur la base d'essais de traction et la durée de vie des matériaux dans l'air à moyenne température a été évaluée lors de maintiens prolongés sous charge constante appliquée en flexion. Une corrélation entre les résultats mécaniques et la nature de la région interfaciale a été tentée.

Dans un premier temps, des échantillons pseudo-unidirectionnels de composite SiC (Nicalon)/ BN/ MAS ont été élaborés. Leur préparation est présentée dans le **premier chapitre**. Les **fibres Nicalon à base de SiC** employées sont issues d'un précurseur organosilicié (le polycarbosilane) et contiennent une quantité non négligeable d'oxygène (d'où leur notation **Si-C-O**). L'**interphase de nitrure de bore** a été déposée par infiltration chimique en phase vapeur isotherme/isobare (I-CVI) à partir du système $\text{BF}_3\text{-NH}_3$, selon le procédé d'abord développé par Hannache pour infiltrer des préformes carbonées puis appliqué par Dugne et Prouhet à des préformes de fibres Si-C-O (ETAPE I).

Le choix de la matrice oxyde et de son mode d'élaboration s'est efforcé de prendre en compte la finalité de l'étude. Une matrice de nature chimiquement complexe a été jugée intéressante pour évaluer la compatibilité de l'interphase de BN avec un milieu potentiellement agressif et son rôle de barrière de diffusion (notamment vis-à-vis de cations

alcalins et/ou alcalinoterreux susceptibles de dégrader la fibre). Le choix s'est porté sur une **matrice silicatée** du système ternaire **MgO-Al₂O₃-SiO₂ (MAS)**, dans le but initial de cristalliser majoritairement **la cordiérite α** (5SiO₂, 2Al₂O₃, 2MgO) pour minimiser les contraintes résiduelles d'origine thermique à l'interface. En effet, le coefficient de dilatation de la cordiérite α stoechiométrique (2 à 2,5 10⁻⁶°C⁻¹) étant plus faible que celui de la fibre Nicalon (3 10⁻⁶°C⁻¹), l'interface F/M doit se trouver après élaboration et retour à l'ambiante, dans un état de faible tension radiale (situation devant promouvoir le rôle de fusible de l'interface). Par ailleurs, ce choix s'avérait intéressant dans la mesure où peu d'études avaient été consacrées à la cordiérite en tant que matrice dans un composite fibreux, la bibliographie étant surtout documentée sur les matrices vitrocéramiques de type spodumène β (Li₂O-Al₂O₃-SiO₂) ou anorthite (CaO-Al₂O₃-SiO₂). Le choix du **précurseur chimique de la matrice**, s'est arrêté après des essais préliminaires, sur un mélange de deux suspensions colloïdales aqueuses (silice et alumine) et de sels (nitrate de magnésium) solubles dans l'eau. La voie **hydrosol** est apparue plus souple de mise en oeuvre que la voie sol-gel utilisant des alcoolates métalliques et, grâce à un précurseur liquide plus concentré, a permis de limiter le nombre de cycles imprégnation-séchage. Le sol de base a été réalisé dans les proportions stoechiométriques de la cordiérite.

Pour faciliter les manipulations, notamment lors des imprégnations dans le sol, une architecture tissée a été préférée pour le renfort fibreux. Des **tissus** non-équilibrés (dits **pseudo-1D**), en ce sens qu'ils comportent 85% des fibres suivant la trame et seulement 15% suivant la chaîne, ont été utilisés en pensant alors que le comportement mécanique des composites dans cette direction se rapprocherait de celui de composites véritablement unidirectionnels (1D), i.e. avec 100% des fibres suivant une seule direction.

Les matériaux composites ont été densifiés par **compression à chaud** après imprégnations et calcination (ETAPE II). Les conditions d'élaboration (température finale, durée du palier et pression), tout en minimisant l'endommagement des fibres, doivent permettre une densification complète. La rampe de montée en température, après l'étape

de calcination, s'est avérée un paramètre d'élaboration important, puisqu'en-deçà de 15°C/min, le ramollissement de la matrice de MAS pur n'est pas observé, avec pour résultat une forte porosité résiduelle s'accompagnant d'une très mauvaise infiltration des torons de fibres. En chauffant plus rapidement jusqu'au palier final (i.e. à 15-20°C/min.), des matériaux mieux densifiés sont obtenus (la cristallisation de la matrice est probablement retardée pour des raisons de cinétique).

Cependant, lorsque la matrice est une composition de type MAS pur, elle présente, après élaboration, un réseau de fissuration important qui rend le matériau impropre à une utilisation en atmosphère oxydante. L'emploi d'un **dopant B₂O₃** (ajouté à une concentration de 10% sous forme de tétraborate d'ammonium) connu pour élargir le domaine de température entre transition vitreuse et début de cristallisation supprime cet inconvénient en diminuant la viscosité de la matrice à la température de pressage et en favorisant une meilleure homogénéité dans la répartition des oxydes constitutifs de la matrice. Bien que le ramollissement de la matrice soit enregistré en-dessous de 1000°C, une température finale de 1200°C est nécessaire pour fabriquer des composites quasiment exempts de porosité.

Les conditions de pressage à chaud retenues sont: une pression de 15 MPa appliquée dès 900°C et un palier final d'une durée de 30 min. à 1200°C. L'anhydride borique s'avère une aide de fabrication efficace, mais en contre partie, la matrice conserve, après compression à chaud, une phase vitreuse résiduelle qui abaisse la réflectivité du matériau. La **phase cristalline majoritaire** identifiée, après compression à chaud à 1200°C, par diffraction des rayons X, est une phase de type **mullite** bien que la composition de la matrice soit centrée sur celle de la cordiérite stoechiométrique. Le rôle probable de l'anhydride borique dans la cristallisation préférentielle de la mullite a été mis en évidence dans une étude comparative de la cristallisation (en l'absence de fibres et de pression) de poudres de MAS pur et de MAS-dopé au bore. Les poudres, obtenues par calcination des gels à 600°C, ont été analysées par DRX après des recuits d'une heure à une température

comprise entre 800 et 1300°C (rampe: 5°C/min.). Le processus de cristallisation débute, dans les deux cas, par l'apparition d'une phase de type spinelle mais il se distingue ensuite essentiellement par la présence de mullite, dès 900°C, dans le cas des poudres dopées au bore. La **cordiérite α** , qui commence à se former dès 1000°C (alors que dans les poudres de MAS pur, elle n'apparaît qu'après recuit à 1300°C), devient la **phase majoritaire dès 1200°C** mais **coexiste** toujours **avec la mullite**, même à 1300°C. De la même façon, des recuits à 1200°C (de 1 à 100 heures) des composites à matrice MAS-dopé convertissent progressivement le mélange mullite-phase vitreuse en cordiérite α sans parvenir toutefois à une transformation complète.

Les observations microstructurales réalisées en microscopie optique sur des coupes transversales de composites densifiés à 1200°C, témoignent de la **bonne imprégnation de la matrice dans les torons** de fibres, mais aussi d'une distribution assez hétérogène des fibres dans la section, avec pour conséquence une alternance de zones riches en fibres et de zones riches en matrice, donnant au matériau un aspect stratifié. L'architecture fibreuse tissée pseudo-1D, empêchant l'ouverture des torons lors du ramollissement de la matrice, est très probablement à l'origine de cette répartition fibre-matrice non uniforme, et s'avère donc peu adaptée à l'élaboration de composites par compression à chaud. Cette structure d'apparence stratifiée s'est malheureusement révélée limitante ensuite pour l'étude mécanique.

Quatre types de matériaux ont été élaborés. L'un (noté S) ne comporte pas d'interphase de BN et sert de matériau témoin. Les trois autres se distinguent par l'épaisseur variable de leur interphase de nitrure de bore (0,1 μm au plus pour le matériau A, 0,2 μm environ pour le matériau B et 0,5-0,6 μm pour le matériau C). Nous avons choisi pour cette étude, de conserver les matériaux composites dans leur état **brut-de-pressage** en dépit d'une cristallisation inachevée de la matrice (celle-ci étant un mélange de mullite et d'une

phase vitreuse résiduelle et non de la cordiérite α). En effet, un recuit (5 h à 1200°C ou 1 h à 1300°C) destiné à promouvoir la cristallisation de la cordiérite α , s'est avéré néfaste au plan de la tenue mécanique (particulièrement à 1300°C). Cette décision ne paraissait pas pénalisante par rapport à l'objectif fixé, i.e. établir la faisabilité du nitrure de bore comme interphase dans un composite à matrice silicatée pouvant être utilisé en atmosphère gazeuse oxydante à moyenne température, et le système chimique restait le même que la matrice soit parfaitement cristallisée ou non. Toutefois, il est possible que l'état de contraintes résiduelles au niveau de l'interface F/M (et donc l'aptitude de l'interface à jouer le rôle de fusible) ait été modifié par suite d'un coefficient de dilatation différent au niveau de la matrice.

L'investigation à l'échelle nanométrique de la région interfaciale F/M dans les composites bruts d'élaboration et vieillis sous air a fait l'objet du **second chapitre** et les résultats de la caractérisation mécanique sont rassemblés dans le **troisième chapitre**.

La compréhension du rôle joué par l'interphase dans le comportement mécanique du composite, donc des mécanismes de déviation de fissure au niveau du maillon faible (l'une des interfaces ou le matériau d'interphase proprement dit), nécessite en effet une bonne connaissance de la microstructure de l'interphase et de la nature de ses interfaces avec la matrice, d'une part, et la fibre, d'autre part. Par ailleurs, en interposant entre la fibre et la matrice un matériau d'interphase (ici BN), une protection des fibres, donc une limitation des interdiffusions fibre-matrice, sont recherchées. Une analyse chimique de l'interphase BN et des régions voisines s'est donc aussi avérée nécessaire, pour évaluer l'effet barrière de l'interphase.

Des outils d'observation et d'analyse à haut pouvoir de résolution spatiale sont seuls adaptés à la caractérisation de la région interfaciale. Cette partie repose donc sur des observations en microscopie électronique en transmission (MET) couplée à des analyses

finies en spectroscopie de pertes d'énergie électronique (SPEE) ainsi que sur des analyses en spectroscopie des électrons Auger (SEA). Elle a fait appel à une double collaboration extérieure, avec d'une part, le CUMEMSE (Université de Bordeaux I; M. Chambon en TEM, M. Lahaye en SEA) et d'autre part, le CEMES-LOE (CNRS de Toulouse; V. Serin pour la SPEE), ces techniques n'étant alors pas disponibles au LCTS.

L'observation au MEB, en mode rétrodiffusé, de sections polies de composites Si-C-O/ BN/ MAS-B₂O₃, après compression à chaud, laissait déjà présager que l'interphase de BN n'était pas consommée au cours de l'étape de compression à chaud (étape II). Les images MET et les analyses SPEE et SEA confirment la présence de l'interphase de BN et sa compatibilité chimique avec la matrice silicatée. La transition franche entre l'interphase de nitrure de bore et la matrice indique l'**absence de réactions chimiques notables à l'interface matrice/BN** (aucune couche intermédiaire, ni nanoprecipités, ni décohésion et ni nanoporosités).

L'utilisation du BN comme interphase dans les composites Si-C-O/ MAS conduit, comme dans les composites SiC/ BN/ SiC, à un comportement en traction **non linéaire - non fragile**, dit "**endommageable**", associé à des faciès de rupture relativement "fibreuse" et ce, pour les trois types de matériaux (i.e. A, B et C à épaisseur croissante de BN). Les trois types de composite présentent une courbe contrainte-déformation de type "à plateau", qui suggère un développement rapide de l'endommagement (c'est-à-dire dans une plage de contraintes étroite) et traduit un transfert de charges F/M plutôt faible.

En revanche, le matériau témoin S qui ne comporte pas d'interphase de nitrure de bore, présente un comportement linéaire-fragile (rupture à 90 MPa et 0.065% de déformation), typique d'une céramique monolithique. Ce résultat, associé à un faciès de rupture relativement plat, a été relié à une liaison F/M trop forte due à la quasi-absence d'interphase de carbone formée in-situ (compte-tenu des conditions de pressage

relativement douces par rapport à celles communément utilisées pour ce type de composites).

Dans les matériaux A, B et C comportant une interphase de BN d'épaisseur croissante, le maillon fragile (i.e. le fusible) de la séquence interfaciale permettant la décohésion fibre/matrice (i.e. la déviation en mode II d'une fissure se propageant en mode I à partir de la matrice) a été déterminé à partir des profils SEA obtenus sur des fibres extraites et des empreintes de fibres laissées dans la matrice (faciès de rupture en traction). Il a été localisé à proximité de l'interface BN/ fibre.

Sur la base des caractérisations en MET/SPEE de la région interfaciale, l'**interface BN/fibre** se présente plus précisément comme une **zone transitoire bi-couche**. La fibre est bordée d'un très fin liseré essentiellement constitué de carbone à texture graphitique et dont l'épaisseur n'excède pas 10 nm (typiquement 5 nm). Ce liseré est séparé de l'interphase de BN par une sous-couche amorphe de 20 à 40 nm d'épaisseur (avec des élargissements locaux à 50-70nm). Cette sous-couche riche en silice contient également une quantité non négligeable de carbone. La région interfaciale F/M au sein des composites A, B et C, ne se résume donc pas à la seule interphase de nitrure de bore mais se présente comme une **séquence interfaciale plus complexe**: matrice MAS-B₂O₃ / BN (sous-couche 1) / (SiO₂ + C) (sous-couche 2) / liseré C (sous-couche 3) / fibre Si-C-O. Un fin liseré de carbone tout à fait similaire à cette sous-couche 3 a été identifié également à l'interface F/M dans le composite S (sans interphase BN).

La déviation des fissures matricielles se produit à l'interface BN/sous-couche 2 ou même dans l'interphase de BN à proximité de cette interface, alors que la très fine sous-couche 3 graphitique qui borde la fibre, ne participe apparemment pas au mécanisme de déviation des fissures. Ce résultat est d'ailleurs en accord avec le comportement fragile observé pour le matériau S. Dans ce matériau, le trop mince liseré interfacial riche en carbone observé au MET ne constitue donc apparemment pas un maillon suffisamment faible et ne joue pas le rôle de fusible. Les conditions d'élaboration (i.e. nature du système

chimique pour la matrice et température finale de pressage à chaud) imposent donc le dépôt délibéré d'une interphase, pour que l' "effet composite" se manifeste.

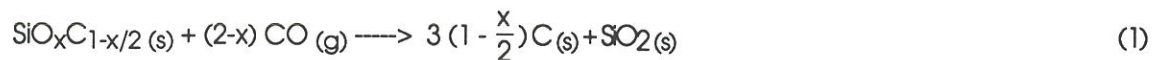
La présence de cette bi-couche à l'interface fibre / BN est la conséquence du cycle complet d'élaboration. La comparaison des composites comportant une interphase BN avec, d'une part, le matériau S (sans interphase BN), et d'autre part, des fibres revêtues de leur interphase (avant l'étape II), permet de suggérer que la formation de la bi-couche pourrait se décomposer en deux étapes liées à chacune des deux étapes du cycle d'élaboration: la sous-couche 2 se formerait au cours de l'infiltration du nitrure de bore, alors que la sous-couche 3 semble être le résultat d'interactions chimiques entre la fibre Si-C-O et la matrice silicatée au cours de l'étape II. En effet, une sous-couche intermédiaire entre la fibre et le dépôt de BN, similaire (nature chimique, épaisseur, contraste en MET) à la sous-couche 2 dans la séquence interfaciale du composite (B ou C), est déjà formée à la suite de l'étape I alors que le liseré de carbone n'est pas encore visible. La présence d'un liseré de carbone tout à fait similaire à la sous-couche 3, à l'interface F/M dans le composite S dépourvu d'interphase BN, confirme le rôle de l'étape II et/ou de la nature de la matrice dans sa formation.

En comparant les matériaux B et C (pour ce dernier, l'interphase de BN est trois fois plus épaisse), la nature et l'épaisseur de la bi-couche apparaissent indépendantes de l'épaisseur d'interphase BN (donc de la durée de l'étape I). Seul, le matériau A (avec la plus faible épaisseur de BN) présente une séquence sous-couche 2/ sous-couche 3 moins nette, avec des sous-couches moins bien différenciées, sans qu'aucune explication ne soit trouvée.

Un mécanisme de formation de la couche 2 (un mélange $\text{SiO}_2 + \text{C}$, principalement) a alors été proposé. La sous-couche 2 pourrait vraisemblablement se former dans les tout premiers instants de l'étape I, par décomposition en extrême surface de fibre de la phase oxycarbure métastable $\text{SiO}_x\text{C}_{1-x/2}$ de la fibre Nicalon, couplée à une oxydation par des

espèces chimiques (e.g. CO, CO₂ ou H₂O) présentes dans l'atmosphère résiduelle du four au tout début de l'étape d'infiltration de BN.

Il apparaît par exemple que la décomposition de la phase oxycarbure peut conduire à un **résidu solide SiO₂+C** si l'atmosphère gazeuse environnante contient **suffisamment de CO**. Ainsi, la couche 2 pourrait se construire **schématiquement** selon la réaction:



Sa croissance en surface de fibre se produirait alors tant que la fibre "verrait" l'atmosphère du four puis se ralentirait de façon significative dès que la surface de la fibre serait recouverte d'un dépôt continu de BN (puisque son épaisseur ne paraît pas dépendre de la durée d'infiltration). Par ailleurs, pendant la phase initiale de nucléation du dépôt, il est probable que des germes isolés de BN se forment, laissant entre eux des portions de fibre nues (encore en contact avec l'atmosphère du four), où la croissance de la couche 2 se poursuivrait. Ce mécanisme expliquerait alors aussi les variations locales d'épaisseur observées.

Néanmoins, la confrontation du bilan de la réaction (1) (sous-couche 2 plus riche en carbone qu'en silice aux résultats expérimentaux (sous-couche 2 riche en silice), suggère que la formation de cette sous-couche est en réalité plus complexe et pourrait faire intervenir d'autres espèces oxydantes (qui consommeraient en grande partie le carbone).

Le **fin liseré de carbone** qui borde la surface de la fibre est une caractéristique commune aux composites, qu'ils comportent ou non une interphase de BN. Le développement in-situ au cours de l'élaboration, d'une couche interfaciale de carbone est un phénomène classique dans les composites à matrice vitrocéramique base silice associée à des fibres à base de SiC; sa présence n'était donc pas inattendue dans le matériau S. Il est désormais admis qu'il se formerait selon la réaction d'oxydation par diffusion à l'état solide:



Les résultats des analyses SPEE sont en accord avec un tel mécanisme. Avec (composites B, C) ou sans (composite S) interphase BN, la fibre est au voisinage de sa surface, enrichie en oxygène et appauvrie en silicium (et également en carbone mais dans une moindre mesure) par rapport à sa composition à coeur. Parallèlement, la matrice à proximité de l'interface, est nettement enrichie en silicium. Les compositions atomiques (en %) dérivées des données SPEE, de part et d'autre de l'interface F/M, sont en accord avec (i) une diffusion vers l'interface F/M de silicium et de carbone (dans un rapport voisin de 1) en provenance de la fibre et d'oxygène en provenance de la matrice et (ii) une "accumulation" de la silice formée selon la réaction (2) dans la matrice au voisinage de l'interface.

L'extrême finesse de la sous-couche 3 (son épaisseur est inférieure à 10 nm alors que dans la plupart des composites fibres Nicalon/ matrice vitrocéramique, elle est comprise entre 20 et 200 nm) est probablement liée à la fois au processus d'élaboration et à la nature chimique de la matrice: la température d'élaboration, l'activité de l'oxygène dans la matrice et le caractère acido-basique de la matrice sont des facteurs qui gouvernent la force motrice de la réaction (2). Dans la présente étude, ils sont défavorables à la réaction (2): (i) les conditions de pressage à chaud sont relativement modérées (1/2 heure à 1200°C au lieu de 1300°C ou plus), (ii) la quantité d'oxygène dissoute dans le précurseur de matrice est probablement plus faible que celle piégée dans une matrice verre traditionnelle (i.e. au cours de la fusion du verre précurseur) et (iii) la matrice, contenant du magnésium et du bore, est faiblement basique, par rapport à des matrices LAS (contenant du lithium) ou BAS (contenant du baryum).

L'**interphase de BN** a été caractérisée au sein des composites (bruts-de-pressage et vieillis) mais aussi telle qu'elle se présente à la fin de l'étape I, avant imprégnation dans l'hydrosol précurseur de la matrice. Les nombreux **défauts** qu'elle comporte, sont en

grande partie inhérents à l'étape I de CVI. **Au plan structural**, elle présente les caractéristiques typiques d'un nitrure de bore déposé par CVD à relativement basse température : elle est constituée d'un BN turbostratique et nanoporeux, l'étape II ou les divers vieillissements ne modifiant pas cette microtexture. Ce résultat n'est toutefois pas surprenant dans la mesure où le processus de "graphitisation" du BN turbostratique ne débute que vers 1800°C. Les nanocristaux de BN, orientés de façon aléatoire à coeur, tendent à s'orienter localement au voisinage de la sous-couche 2, à peu près parallèlement à l'interface F/M, ce qui justifie la position du maillon faible. **Au plan chimique**, l'interphase n'est ni stoechiométrique (avec un léger excès en bore: $1,05 < B/N < 1,2$, vraisemblablement lié au fait qu'une partie de l'azote est remplacée par l'oxygène), ni pure. Elle contient des impuretés, de l'oxygène et du carbone pour l'essentiel, et également du silicium en faibles quantités. Cette pollution est en partie due à l'étape I de CVI. Néanmoins, les niveaux de contamination par l'oxygène et le carbone relativement faibles (~ 5 % at. et 3-4 % at. respectivement) dans le BN tel que déposé, sont plus élevés après compression à chaud. Le milieu oxydant que constituent la matrice silicatée et son précurseur hydrosol justifie l'augmentation de la concentration d'oxygène dans BN. L'incertitude quant à la localisation de ces impuretés dans la structure de BN demeure. L'oxygène peut être engagé en partie dans des entités ternaires BN_xO_y , comme O. Dugne l'avait proposé, mais la présence de silice n'est pas exclue. La non-stoechiométrie, déjà signalée dans des composites Nicalon/ BN/ SiC (CVI) (O. Dugne), pourrait être reliée à la présence de ces impuretés.

L'épaisseur de BN ne paraît pas influencer sur les interdiffusions F/M. Ainsi, les éléments métalliques de la matrice, Al et Mg, ont été détectés dans la fibre jusqu'à 70-100 nm de sa surface aussi bien dans le matériau S dépourvu d'interphase que dans les matériaux B et C (pour C, l'épaisseur de BN est trois fois celle de B).

De même, la variation d'épaisseur de BN (de moins de 0,1 μm à environ 0,6 μm) semble avoir une faible incidence sur le comportement mécanique et sur les

conséquences de l'endommagement (limite d'élasticité, longueur d'extraction de fibres, densité de fissures.....).

Un effet de l'épaisseur de BN, s'il existe dans ces matériaux, n'est toutefois pas mis en évidence de façon très nette, soit en raison de la relativement faible variation d'épaisseur d'interphase, soit plus probablement parce qu'il est largement masqué par la structure d'apparence stratifiée des composites. Ces matériaux peuvent être représentés par une structure stratifiée à plis croisés $0^\circ/90^\circ$ particulière: (i) les fibres y sont concentrées dans les strates longitudinales et (ii) les strates transverses y ont un taux de matrice de l'ordre de 100%. La multi-fissuration de la matrice se développe presque uniquement dans ces zones de matrice et s'étend très faiblement dans les strates à 0° riches en fibres. Les cycles charge/ décharge en cours d'essai de traction confortent ces résultats. L'absence de boucle d'hystéresis et les très faibles valeurs de déformations résiduelles indiquent des frottements négligeables et par conséquent, des interactions fibre/matrice limitées. Le comportement mécanique de ces composites p-1D Si-C-O/ BN/ MAS(-dopé B_2O_3) élaborés par pressage à chaud, apparaît alors davantage gouverné par **les torons de fibres** que par les filaments individuels, et ce particulièrement lorsque l'épaisseur d'interphase devient forte (cas des matériaux de type C).

Ce n'est qu'**en terme de rupture** que l'influence de l'épaisseur de BN se manifeste effectivement, bien que les différences de niveau de rupture soient liées davantage aux conséquences du processus de dépôt qu'à l'épaisseur de BN elle-même. Parmi les trois matériaux testés, les *matériaux de type B* présentent le meilleur comportement avec une rupture survenant à 275 MPa et 0.36% de déformation. La rupture prématurée (i.e. par comparaison aux matériaux B) en début de troisième domaine de la courbe σ - ϵ (i.e. lorsque les fibres supportent seules les efforts), enregistrée pour les *matériaux de type C* dont l'épaisseur d'interphase BN est la plus forte, serait liée en fait à une importante dégradation subie par les fibres lors de l'infiltration de l'interphase comme le suggèrent les essais de microtraction sur filaments Si-C-O munis de leur interphase de BN (après l'étape I).

Les *matériaux de type A* dont l'épaisseur d'interphase BN est la plus faible, sont les plus sensibles aux effets d'entaille (de concentration de contraintes) provoqués par les fissures matricielles, en raison d'une interphase trop fine et de médiocre qualité (cf observations en MET). La rupture se produit alors dans le domaine d'endommagement, avant que les fibres ne supportent seules les efforts, et la dispersion des résultats est plus importante pour ce type de matériaux. Dans le meilleur des cas, la déformation à rupture est de 0,35% (matériau B) ce qui reste toutefois faible pour un composite qui présente une courbe σ - ϵ de type à plateau. La diffusion en surface de fibre d'éléments de la matrice, Al et Mg, au cours de l'élaboration du composite pourrait avoir affecté la résistance des fibres et n'est sans doute pas étrangère à ce résultat.

La **résistance à l'oxydation** des composites Si-C-O/ BN/ MAS, dont les surfaces ne sont pas protégées, a été évaluée sur des matériaux de type B et C, de deux manières: (i) à l'aide de vieillissements statiques (sans application de charge) suivis d'essais de traction à température ambiante et (ii) par vieillissements sous charge constante.

Des éprouvettes ont été vieillies dans l'air à 1000°C, pendant 100 heures (durée d'exposition classique d'après la bibliographie). Elles ont été préalablement endommagées en traction de façon à créer des fissures constituant un chemin d'accès éventuel pour l'atmosphère oxydante. Néanmoins, compte-tenu des faibles déformations résiduelles et de la probable refermeture des fissures à 1000°C, par relaxation des contraintes résiduelles d'origine thermique ou par cicatrisation partielle par la phase vitreuse résiduelle, ces fissures ont sans doute une efficacité limitée par rapport à celles maintenues ouvertes par l'application d'une charge constante pendant le vieillissement. Pour découpler l'effet de l'environnement et celui de la température, un vieillissement similaire sous argon a été conduit pour le matériau B. La chute de résistance à rupture est d'au plus 20%. Elle semble indépendante de l'atmosphère de vieillissement mais plutôt liée

à un effet de température qui affecte les fibres. Cette dégradation des fibres se traduit sur le faciès de rupture par une réduction du déchaussement, particulièrement dans le cas du matériau B, puisque le matériau C initial présentait déjà un déchaussement de fibres limité.

La durée de vie dans l'air sous une charge constante (appliquée en flexion 4-points, contrainte équivalente de 150 MPa supérieure à la limite élastique) a été déterminée à 600, 800 et 900°C, pour les matériaux B et C. La charge appliquée permettait de créer des fissures et surtout à les maintenir ouvertes pendant le vieillissement, de façon à favoriser l'accès de l'atmosphère gazeuse oxydante au coeur du matériau. Les éprouvettes n'ont pas cassé après une exposition de 150 heures à 600 et 900°C (ou 230 heures à 800°C). Néanmoins, à l'issue du vieillissement à 900°C la déformation rémanente des éprouvettes indiquait le ramollissement de la matrice par fluage et donc la probable cicatrisation des fissures.

Les vieillissements de longue durée (100 à 200 heures) à l'air ne modifient pas l'interphase BN de façon significative. En revanche, les fibres Nicalon sont oxydées en surface sur une épaisseur de 60-80 nm, en particulier à 800°C (230 heures) où les éprouvettes étaient maintenues sous charge (favorisant l'accès de l'oxygène à coeur).

La tenue de ces matériaux à l'air et à température modérée s'explique par: (i) la relative résistance à l'oxydation du nitrure de bore (par rapport au carbone) puisqu' il ne commence à s'oxyder qu'à partir de 800°C et (ii) la quasi-absence de sous-couche de carbone à l'interface F/BN (alors qu'une sous-couche de carbone de 50 à 150 nm d'épaisseur avait été observée dans des composites Nicalon/ BN/ SiC-CVI (Dugne et Prouhet)) ou dans des composites à matrice vitrocéramique de type LAS élaborés à haute température (Brennan)).

L'interphase BN apparaît donc **compatible** avec un environnement oxydant: Elle n'est pas consommée par réaction avec la matrice silicatée et/ou les fibres, en dépit de sa faible épaisseur (dans le cas du matériau B), au cours de l'étape de mise en forme du composite par compression à chaud à 1200°C, ni après vieillissement sous air, à des

températures certes modérées (800 et 1000°C) mais pendant 100 à 200 heures. Néanmoins et de façon évidente, l'interphase BN n'empêche pas les interdiffusions fibre - matrice compte tenu des forts gradients de concentration dans la région interfaciale. La formation du liseré de carbone selon la réaction (2), comme dans le matériau S, l'accroissement des teneurs en carbone et en oxygène dans BN après l'étape II et la présence des éléments métalliques de la matrice, Al et Mg, dans la sous-couche 2 et en surface de fibre, témoignent de ces phénomènes de diffusion pendant la compression à chaud. Cependant, l'absence dans tous les cas de ces éléments dans le BN (i.e. au-dessous du seuil de 0,1 % at. de détection en SPEE) suggère que leur pénétration dans le BN ait pu se faire au cours de l'imprégnation dans l'hydrosol et leur diffusion vers la fibre pendant l'étape de pressage à chaud. Ils ont d'ailleurs été détectés jusqu'à 70-100 nm de profondeur dans la fibre, aussi bien dans le matériau S sans interphase que dans les matériaux B et C indépendamment de l'épaisseur de BN. En outre, les divers vieillissements prolongés qui ont été effectués ne paraissent pas favoriser la diffusion de ces éléments. L'interphase BN, en dépit de sa structure nanoporeuse, pourrait donc constituer une interphase acceptable pour les applications des composites SiC (Nicalon)/ matrice vitrocéramique base silice à moyenne température (600-1000°C) à l'air. Le remplacement de l'interphase de carbone formée in-situ par une interphase de nitrure de bore délibérément déposée sur les fibres avant la mise en place de la matrice paraît donc un moyen d'étendre le domaine d'emploi des composites à matrice vitrocéramique.

ANNEXES

LE NITRURE DE BORE : PROPRIETES ET COMPORTEMENT A L'OXYDATION.

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

A1. 1 - Généralités. Analogie avec le carbone.

Le niture de bore est un important matériau sur le plan technologique, qui a trouvé depuis une quarantaine d'années de nombreuses applications industrielles. Ses analogies structurales avec les différentes variétés cristallines du carbone, ainsi que ses propriétés physiques attrayantes ont suscité un intérêt considérable tant théorique que technologique. La préparation (*) et l'étude des propriétés du niture de bore hexagonal a donc constitué un sujet de recherche essentiel à partir des années 50.

La **variété hexagonale** (BN-hex) qui possède une **structure lamellaire très anisotrope et très proche de celle du graphite**, d'où la similitude de certaines propriétés, est la plus ancienne variété du niture de bore identifiée. Comme le graphite, le niture de bore hexagonal est caractérisé (1-6) par un comportement **autolubrifiant** et des **propriétés physiques anisotropes** (dilatation thermique, conductivité thermique, constante diélectrique...). Par rapport à la plupart des céramiques, sa conductivité thermique est très élevée, particulièrement dans le plan des feuillets, et augmente avec la température contrairement au graphite. Il offre une bonne résistance aux chocs thermiques en accord avec son faible module d'élasticité et son faible coefficient de dilatation thermique (parallèlement au plan des feuillets hexagonaux). Sa structure feuilletée lui confère une

(*) Il est classiquement synthétisé à 900°C par action de l'ammoniaque sur l'oxyde de bore. La poudre obtenue est ensuite purifiée par lavages et par recuits sous N₂ à des températures proches de 1800°C. Des pièces massives, facilement usinables, sont fabriquées par pressage à chaud entre 1600 et 1800°C, à partir de poudres conservant des impuretés. Des films minces de BN sont aussi préparés par dépôt chimique en phase vapeur (BN pyrolytique).

grande facilité d'usinage. En dépit de sa souplesse, il présente une très bonne résistance à la rupture. Matériau **très réfractaire**, il reste stable jusqu'à 2000°C et plus dans des atmosphères neutres ou réductrices. A pression atmosphérique, il ne fond pas mais se sublime à environ 3000°C. En revanche, alors que le graphite est un bon conducteur électrique, BN-hex est l'un des meilleurs **isolants électriques** notamment à haute température. Par ailleurs BN-hex présente, comme d'autres nitrures (e.g. AlN et Si₃N₄) quoique à un degré moindre, **une bonne résistance aux corrosions chimiques** (notamment vis-à-vis de nombreux métaux fondus).

Ces différentes propriétés sont néanmoins dépendantes de l'histoire thermique du nitrure de bore, de son état de cristallisation, de sa porosité résiduelle et de sa teneur en impuretés, notamment en oxydes. En effet, quelle que soit sa méthode de préparation, le nitrure de bore contient toujours des **impuretés de B₂O₃** dont la teneur varie selon le procédé de synthèse, la température de synthèse et les traitements de purification appliqués. **Ainsi, le nitrure de bore est d'autant plus sensible à l'humidité que la teneur en oxyde de bore est importante** (6-7).

Cette combinaison exceptionnelle de propriétés justifie la gamme étendue des applications industrielles du nitrure bore: isolant électrique, matériau diélectrique, pièces réfractaires de fours, creusets, matériaux de structure pour réacteurs nucléaires, revêtements anti-adhésifs et/ou de protection contre les agressions chimiques de creusets et moules en graphite de pressage à chaud...

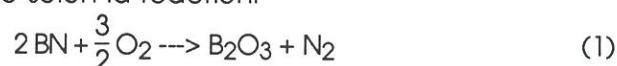
Le besoin de connaître la gamme de températures dans laquelle chaque application spécifique est envisageable a motivé les études sur le comportement à l'oxydation du nitrure de bore, dès le début des années 50 (8).

A1. 2 - Oxydation du nitrure de bore.

Des études assez complètes de l'oxydation du nitrure de bore, le plus souvent sous air (100kPa), ont été réalisées sur des poudres (4,7,8-10) ou sur des pièces obtenues par pressage à chaud (5-6) alors que l'oxydation du BN pyrolytique est moins connue (2,12-13).

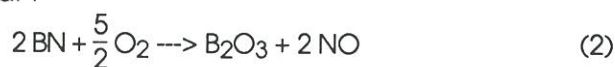
A1.2.1 - Réactions chimiques.

Le schéma d'oxydation du nitrure de bore le plus couramment admis conduit au dégagement d'azote selon la réaction:



Si cette oxydation conduit au dépôt d'une phase condensée protectrice (10), elle est dite "passive". Elle devient "active" lorsque l'oxyde de bore se volatilise.

Des analyses de produit gazeux dégagés au cours d'une oxydation par l'oxygène (100 kPa) d'un BN pyrolytique (12-13) ont indiqué que le dioxyde d'azote, et non l'azote, est le produit gazeux issu de la corrosion par l'oxygène. Les auteurs ont représenté le schéma d'oxydation du BN par :



suivi d'une recombinaison de la molécule de NO, peu stable:



On peut noter que ce mécanisme (2) + (2') consomme beaucoup plus d'oxygène que (1).

De plus, à partir de 1200°C, la dissociation partielle du dioxyde d'azote selon :



est prise en compte dans ce schéma.

Les auteurs justifient le dégagement préférentiel de NO₂ (ou NO) en considérant la structure électronique de l'azote au sein de la structure BN, favorable grâce à une charge électronique négative excédentaire, à la formation d'une molécule "impaire" NO (avec un électron non apparié).

A1.2.2 - Cinétiques d'oxydation et paramètres influant sur l'oxydation.

Un avantage considérable du **nitride de bore** sur le graphite réside dans sa **meilleure résistance à l'oxydation** qui le rend plus approprié à des applications de longue durée, à haute température et sous air. En effet, alors que l'oxydation du carbone est rapide dès 500°C et conduit à l'élimination d'oxydes volatils, le nitride de bore ne s'oxyde qu'à partir de 800°C en donnant une phase condensée, B_2O_3 ($T_F \sim 450^\circ C$), qui atténue le processus d'oxydation. Dans toutes ces études, il est mis en évidence qu'à 800°C, l'oxydation du nitride de bore reste faible.

Le caractère protecteur du film de B_2O_3 formé vis-à-vis de la corrosion par l'oxygène a été mis en évidence en (9) et (10), sous air jusqu'à 1100°C. Les cinétiques d'oxydation sont déterminées en suivant les évolutions des gains de masse (X) en fonction du temps (t). Un régime linéaire - parabolique est mis en évidence, comme pour l'oxydation du silicium et du carbure de silicium.

Dans la première étape, l'oxydation est contrôlée par le régime de réactions de surface et se traduit par une cinétique linéaire représentée par l'équation $X = Kt$, où K est la constante de vitesse linéaire.

Dans la seconde étape, le processus d'oxydation est limité par la diffusion des espèces gazeuses, réactifs et produits, à travers une couche limite constituée du film de B_2O_3 liquide en formation. Ce second régime est caractérisé par une cinétique parabolique, $X^2 = Kt$, qui explique le ralentissement de l'oxydation.

Pour comparaison, l'oxydation du carbure de silicium conduit de façon analogue à la formation d'une couche de silice vitreuse passivante, mais dont la viscosité plus importante ($T_F(SiO_2) \sim 1700^\circ C$) s'oppose de façon plus efficace à la diffusion de l'oxygène.

De plus **au-delà de 1000°C**, la **volatilisation de l'oxyde de bore** est appréciable ce qui limite son utilisation protectrice à des températures ne dépassant pas 1000-1100°C. Ainsi dans l'étude rapportée en (10), l'efficacité du film de B_2O_3 en tant que barrière de diffusion

pour l'oxygène diminue lorsque la température augmente. D'une part, la diffusion de l'oxygène est activée par l'augmentation de température, et d'autre part, elle est favorisée par la diminution de la viscosité du film et la volatilisation de B_2O_3 quand la température croît. Selon le rapport des vitesses de formation et de volatilisation du film de B_2O_3 , des prises de masse (oxydation "passive") ou des pertes de masse (oxydation "active") sont observées. Dans le cas de l'oxydation "active" de BN, les cinétiques linéaires observées sont conformes à la volatilisation continue de B_2O_3 (12-13).

Néanmoins, il a été montré (2) qu'à 1400°C, un BN pyrolytique demeure plus résistant à l'oxydation qu'un pyrocarbone dans un rapport 100 (vitesses d'oxydation).

Divers facteurs influencent la résistance à l'oxydation du nitrure de bore. La pression partielle d'oxygène est un premier facteur évident. Si la plupart des études sont effectuées sous air à pression atmosphérique, pour reproduire des conditions réelles d'emploi, il a été observé que sous oxygène pur, l'oxydation quasi-complète du BN se produit dans un intervalle étroit de température (7). Une étude, sous très faible pression partielle d'oxygène, entre 1000 et 2000°C, du comportement de divers types de BN met en évidence des pertes de masse continues qui deviennent significatives à partir de 1750°C (11). La porosité favorise l'oxydation. Deux effets opposés de la **teneur initiale en B_2O_3** dans BN ont été rapportés (4,7). En (4), une poudre de BN contenant de l'oxygène montre une oxydation beaucoup plus lente qu'une poudre pure. Il est suggéré que la teneur en B_2O_3 non négligeable a un effet bénéfique sur la tenue à l'oxydation en la retardant. En revanche, l'étude (7) plus récente, montre que la teneur en B_2O_3 aggrave le processus d'oxydation, en avançant le début de l'oxydation et en accélérant la cinétique. Il a été enfin observé qu'un **ajout de silice protège efficacement le nitrure de bore contre l'oxydation** (6,10). Le début d'oxydation est déplacé à 900°C par un ajout de 5% en poids de silice et à 1000°C par un ajout de 30% (10).

Lavrenko *et al.* (12-13) ont étudié l'oxydation statique sous oxygène d'un BN pyrolytique, jusqu'à 1200°C et observent une oxydation notable (identifiée par un dégagement notable de NO₂) à 900°C. Des pertes de masse sont enregistrées avec des cinétiques de plus en plus rapides lorsque la température augmente, alors que sous air une prise de masse par dépôt de B₂O₃ condensé est mesurée. Ce comportement sous oxygène est comparé dans les mêmes conditions, avec celui d'un BN mieux "graphité" obtenu par métallurgie des poudres mais présentant une porosité ouverte beaucoup plus forte (13). Dans ce dernier cas, l'oxydation se traduit par des prises de masse, faibles jusqu'à 950°C et un intense processus d'oxydation se déroule à partir de 1000°C. Pour expliquer ces différences de comportement, la structure poreuse du second et la volatilisation de B₂O₃ pour le premier, ont été mises en cause.

En résumé, les diffusions des espèces gazeuses réactives ou résultats de la corrosion, les particularités structurales du BN et du film oxyde formé (ici B₂O₃), la teneur en oxygène initiale du BN, la viscosité et la volatilité du film de B₂O₃ et l'ajout de silice sont donc des facteurs qui influencent la résistance à l'oxydation.

Pour finir, il faut signaler le travail de H. Hannache sur la densification de préforme C/C poreuse par infiltration chimique en phase vapeur de BN (14). La tenue à l'oxydation dans l'air a été évaluée entre 500 et 1100°C, pour une durée de 4 H. De 600 à 900°C, les pertes de masses dues à l'oxydation du carbone à ces températures, indiquent que la protection de la préforme en carbone par BN est incomplète. A partir de 900°C, l'oxydation de BN sous forme de B₂O₃ condensé (prises de masse) permet de ralentir la diffusion de l'oxygène et de protéger en partie la préforme. Puis l'augmentation de masse se ralentit dans la gamme 1000-1100°C, pouvant résulter d'une volatilisation de l'oxyde. L'influence de l'accroissement du taux de densification sur la protection de la préforme a été observée et a permis

d'envisager, pour des matériaux présentant une porosité résiduelle négligeable, une bonne protection contre l'oxydation par le nitrure de bore, à des températures modérées.

REFERENCES

- 1 - K.M. TAYLOR, "Hot-pressed boron nitride", *Industrial and Engineering Chemistry*, 47 (12), 2506-2509 (1955).
- 2 - M. BASCHE et D. SCHIFF, "New pyrolytic boron nitride", *Material in design Engineering*, 78-81 (1964).
- 3 - A. LIPP, K.A. SCHWETZ et K.HUNOLD, "Hexagonal boron nitride: Fabrication, properties and applications. (state of the art)", *J.Europ.Ceram.Soc.*, 5, 3-9 (1989).
- 4 - T.A. INGLES et P. POPPER, "Boron nitride. Part 2", Note de recherche n°452 de British Ceramic Research Association, 1-20 (1959).
- 5 - K.M. TAYLOR, "Hot-pressed boron nitride", *Ind.and Eng. Chem.*, 47 (12), 2506-2509 (1955).
- 6 - Y. MURATA et B.R. MICCIOLI, "Thermal and dielectric properties of a boron nitride-silica composite", *Ceram.Bull.*, 49 (8), 718-723 (1970).
- 7 - L.G. PODOBEDA, A.K. TSAPUK et A.D. BURAVOV, "Oxidation of boron nitride under nonisothermal conditions", *Poroshkovaya Metallurgiya*, (9), 44-47 (1976). (traduction)
- 8 - I.L. ZAGYANSKII et G.V.SAMSONOV, *Zh.Prikl.Khim.*, 25, 557 (1952).
- 9 - N.G. COLES, D.R. GLASSON et S.A.A. JAYAWEERA, "Formation and reactivity of nitrides. III. Boron, aluminium and silicon nitrides", *J.Appl.Chem.*, 19, 178-181 (1969).

- 10 - A.K. TSAPUK, L.G. PODOBEDA et N.N. KOVALEVSKII, "Oxidation of materials based on boron nitride", *Poroshkovaya Metallurgiya*, (3), 51-54 (1978).(traduction)
- 11 - J.D. BUCKLEY, "Static oxidation and compatibility of boron nitride and boron nitride composite to 2000°C", *Ceram.Bull.*, 48 (7), 711-715 (1969).
- 12 - A.F.ALEXEEV, V.A. LAVRENKO, V.C. NECHPOR et P.H. FRANTSEVITCH, "L'oxydation du nitrure de bore pyrolytique à haute température", *Rapport de L'académie des Sciences d'URSS*, 238 (2), 370-373 (1978). (En russe).
- 13 - V.A. LAVRENKO et A.F.ALEXEEV, "High-temperature oxidation of boron nitride", *Ceram.Inter.*, 12, 25-31 (1986).
- 14 - H. HANNACHE, "CVD du nitrure et carbure de bore. Application aux matériaux composites céramique-céramique.", thèse de l'Université de Bordeaux I, n° 813, (1984).

GENERALITES SUR LA CORDIERITE

A2. 1 - CLASSIFICATION DES CORDIERITES.

A2. 1. 1 - Polymorphisme de la cordiérite.

1.1.1 - Historique (1).

Les premiers travaux dans le système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ ont permis d'identifier deux formes de la cordiérite : une variété stable à haute température, dite **cordiérite α** , et une variété de basse température, métastable, dite **cordiérite μ** .

Au cours des années 50, des études plus approfondies de ce système ternaire ont complété ces toutes premières informations. La cordiérite μ ne peut être obtenue que par dévitrification d'une poudre de verre très fine, (en général entre 800 et 900°C). La forme α , ou cordiérite naturelle, peut être synthétisée à l'état solide à partir d'oxydes purs entre 1300 et 1400°C ou bien par cristallisation d'un verre entre 1050 et 1450°C. De plus, l'existence d'une nouvelle forme, dite **cordiérite β** , stable à basse température, est également mise en évidence. Elle est synthétisée par voie hydrothermale en dessous de 830°C. Par chauffage sous air, les variétés β et μ se transforment en cordiérite α . Une première classification des cordiérites a été établie sur la base d'études de diffraction des rayons X. Les différentes formes sont distinguées par leur indice de distorsion Δ , qui traduit le degré d'ordre cationique ($\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$) (si $\Delta=0$, l'ordre est maximal). Selon cette première classification la cordiérite naturelle serait orthorombique et les deux phases synthétiques (μ et β) seraient hexagonales, les deux sous - réseaux cationiques étant supposés désordonnés dans les variétés hexagonales et ordonnés dans la cordiérite orthorombique.

En 1960, Schreyer et Schairer (2) mettent en évidence le désordre $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$ et proposent une nomenclature corrigée et moins confuse, mais toujours basée sur l'indice de

distorsion Δ . La cordiérite "haute", pour laquelle $\Delta = 0$, serait selon cette nouvelle nomenclature une phase hexagonale. L'écart maximal à la symétrie hexagonale est difficile à préciser et on fixe arbitrairement une limite ($\Delta = 0,2$) entre les cordiérites "intermédiaires" et "basses". Les cordiérites "basses" ($\Delta = 0,2$ à $0,3$) présenteraient un désordre des cations Al^{3+}/Si^{4+} par rapport à la symétrie hexagonale. Sur la base de cette classification, le terme de **cordiérite s'emploie indifféremment pour les cordiérites naturelles et synthétiques**. Ces travaux montrent, par ailleurs, que la cordiérite μ est la première phase qui se développe lorsqu'on dévitrifie de nombreuses compositions vitreuses du système MAS. Sa structure est celle du quartz- β (voir § 1.2).

Enfin, une nouvelle révision de la classification des cordiérites est effectuée par Gibbs en 1966 (3). Il observe pour la cordiérite "basse", un ordre total des cations Si^{4+} par rapport à Al^{3+} tandis que **la cordiérite "haute" montre, cette fois, un degré de désordre de 35%**. La symétrie hexagonale résulte dans ce cas d'un désordre des cations Si^{4+} et Al^{3+} dans le réseau et la symétrie orthorombique est la situation ordonnée. Gibbs en conclut que l'indice de distorsion Δ n'est pas un paramètre adéquat pour quantifier le degré d'ordre.

1.1.2 - Nomenclature actuelle.

La classification des cordiérites a donc été longue et difficile à établir (elle fait d'ailleurs encore l'objet de controverses). La nomenclature actuelle est celle donnée par l'ASTM pour la cordiérite stoechiométrique ($5 SiO_2, 2Al_2O_3, 2MgO$).

- **ASTM 13-294:** Cordiérite α

Phase haute température, de symétrie hexagonale

- **ASTM 14-249:** Cordiérite μ

Phase métastable avec la structure du quartz β , de symétrie hexagonale

- **ASTM 13-294:** Cordiérite β

Phase basse température, de symétrie orthorombique

A2. 1. 2 - Structure.

- Les **cordiérites** α et β ($Mg_2Al_3(Si_5AlO_{18})$) appartiennent à la famille des **cyclosilicates**. Elles sont **isostructurales du béryl** ($Al_2Be_3(Si_6O_{18})$) qui cristallise dans le **système hexagonal**. Cette structure résulte de l'**association d'anneaux hexagonaux**, empilés dans la direction de l'axe c et liés entre eux par un réseau d'octaèdres oxygénés d'aluminium et de tétraèdres oxygénés de béryllium; constitués des cations Si^{4+} en coordinance tétraédrique, ces anneaux hexagonaux sont de composition Si_6O_{18} .

Dans la cordiérite, chaque anneau hexagonal contient un atome d'aluminium (il lui correspond la formule Si_5AlO_{18}). Le magnésium est localisé dans les sites octaédriques, tandis que les ions **Al^{3+} et Si^{4+} occupent les sites tétraédriques**, de manière **ordonnée** dans la **cordiérite β** et **désordonnée** dans la **cordiérite α** . La Figure 1 est une représentation schématique du squelette de la structure de type béryl. Elle met en évidence l'existence de tunnels, créés par l'empilement des couches d'hexagones, dans lesquels se trouvent des cavités pseudo-sphériques (2 par maille, rayon: 0,22 nm) pouvant accueillir des cations alcalins ou alcalinoterreux ainsi que des molécules telles que H_2O ou CO_2 (4).

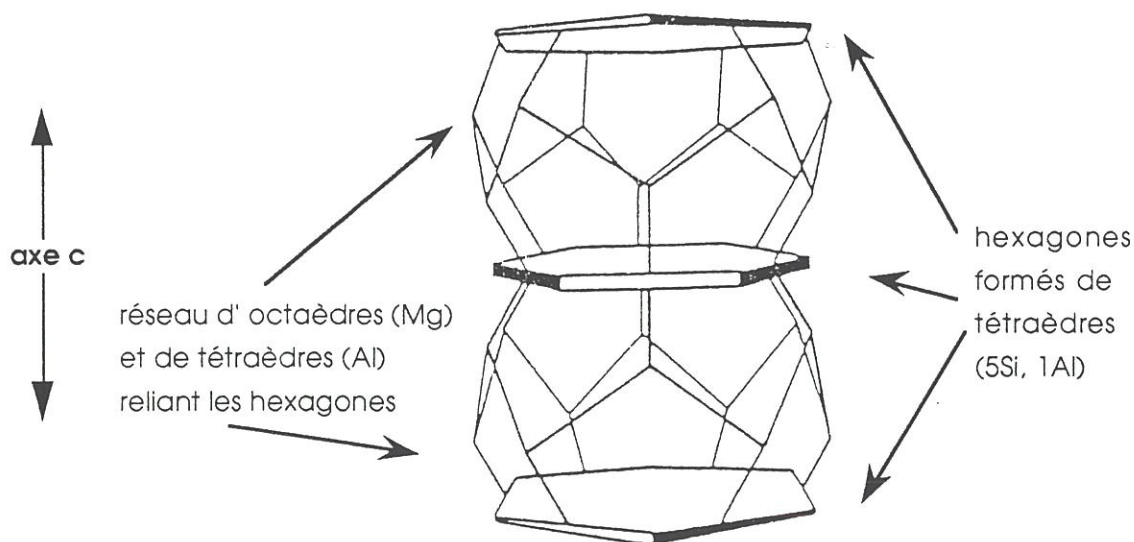


Figure 1 - Représentation du squelette de la structure de la cordiérite d'après (4). Ce modèle simple montre que le réseau des octaèdres oxygénés de Mg et des tétraèdres oxygénés de Al, qui relie les anneaux hexagonaux, ménage des tunnels, dans la direction de l'axe c.

- La structure de la **cordiérite** μ **est dérivée de celle du quartz** β . Des ions Al^{3+} viennent en coordinance tétraédrique se substituer à des ions Si^{4+} . Des ions Mg^{2+} , logés dans les sites interstitiels, assurent la neutralité électrique (effet de "stuffing").

A2. 2 - LE DIAGRAMME TERNAIRE MgO- Al_2O_3 - SiO_2 (MAS).

Le diagramme ternaire (Fig.2a) MAS est d'un intérêt considérable pour l'industrie céramique. Outre les oxydes primaires, la silice, l'alumine et le périclase, ce système comporte plusieurs composés binaires, qui correspondent aux trois systèmes binaires constituant les trois côtés du triangle. Ces composés binaires, i.e. le spinelle (MgO, Al_2O_3), la forstérite ($2MgO, SiO_2$), l'enstatite (MgO, SiO_2) et la mullite ($3Al_2O_3, 2SiO_2$) ont tous une fusion congruente, à l'exception de l'enstatite, et constituent la base de nombreux produits réfractaires. La **cordiérite** ($5SiO_2, 2Al_2O_3, 2MgO$) et la **sapphirine** ($4MgO, 5Al_2O_3, 2SiO_2$) sont les **deux composés ternaires du diagramme**. Malgré un caractère réfractaire plus faible que celui des autres oxydes de ce diagramme, la cordiérite a trouvé de nombreuses applications grâce à son faible coefficient de dilatation thermique ($\alpha = 2 \text{ à } 2.10^{-6} \text{ } ^\circ C^{-1}$). Comme la sapphirine, la cordiérite présente une **fusion non congruente**. A $1465^\circ C$, l'équilibre péritectique suivant se produit: Cordiérite \rightleftharpoons Liquide + Mullite (1).

L'agrandissement de la partie du diagramme entourant le domaine de cristallisation de la cordiérite (Fig.2b) permet de suivre plus aisément les chemins parcourus au refroidissement d'un liquide dont la composition est voisine de la cordiérite stoechiométrique. La composition stoechiométrique, représentée par b , est située dans le domaine de cristallisation de la mullite. Il est important de noter que le pôle b de la cordiérite est commun aux 6 triangles secondaires correspondant aux 6 points triples qui encadrent la zone de dépôt de la cordiérite. Il en résulte que tout écart à la stoechiométrie de la cordiérite conduit à des compositions dont la réfractarité est variable selon la position du point représentatif.

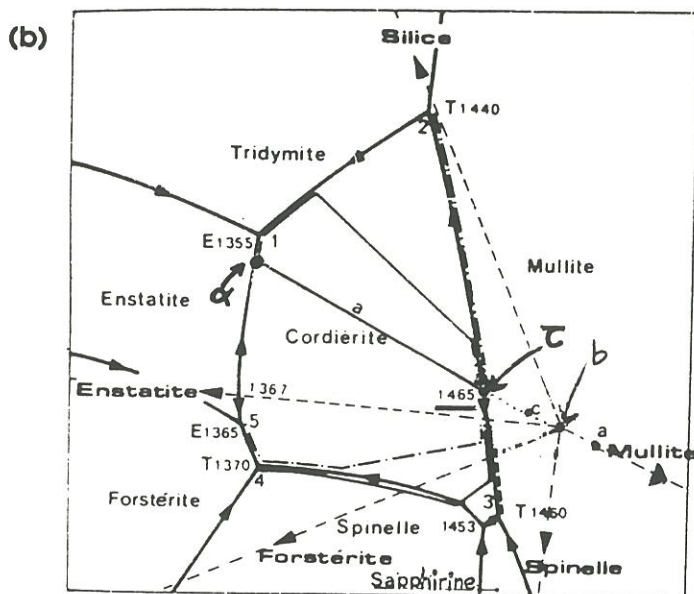
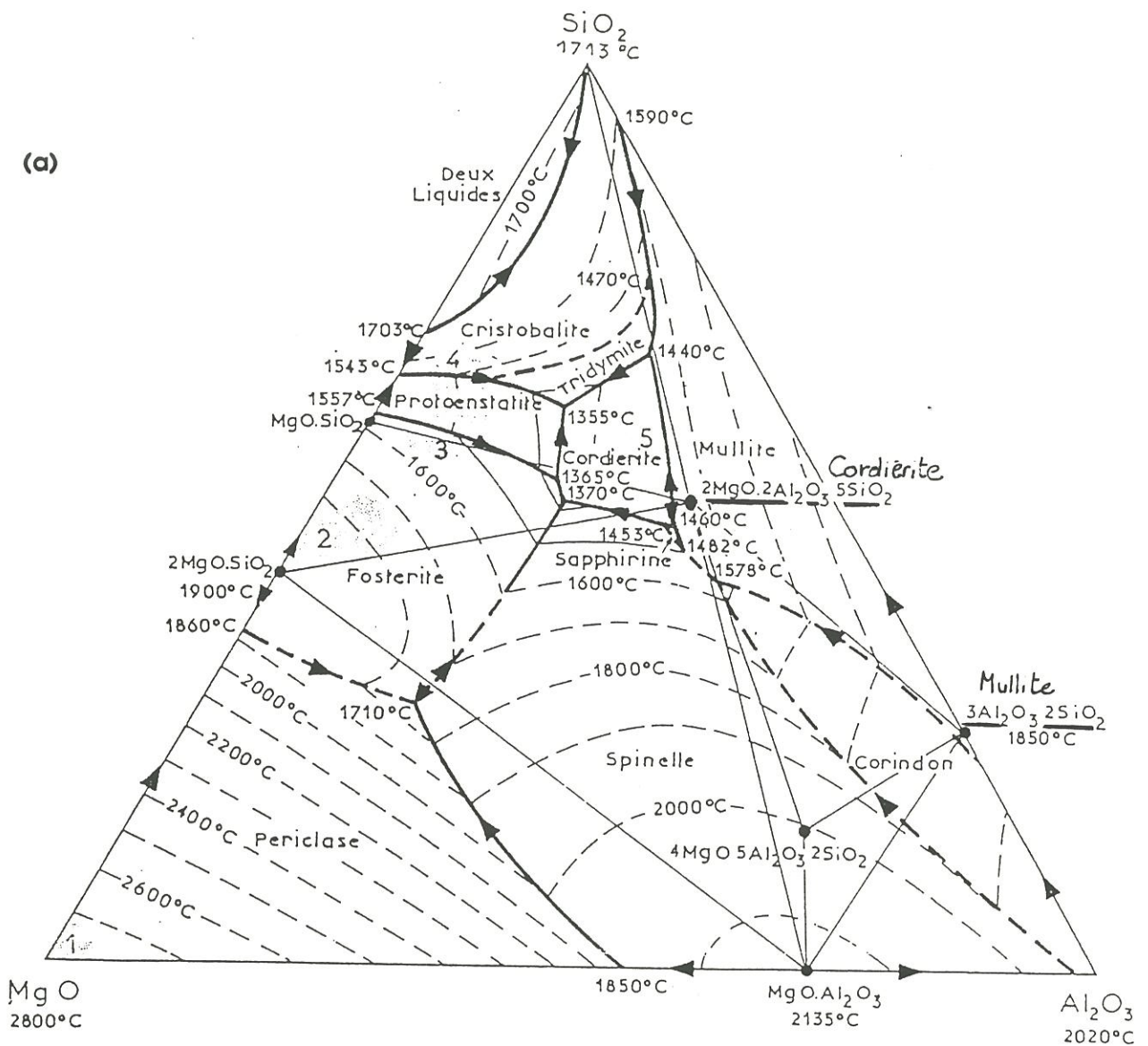
Si une composition fondue s'éloigne légèrement du pôle b , elle aura une allure de cristallisation très différente selon qu'elle se situe dans ou l'autre des triangles délimités par les droites de conjugaison qui rayonnent à partir du pôle b .

Au refroidissement, le liquide b secrète d'abord des cristaux de mullite. Alors que se dépose la mullite (système divariant), la composition du liquide évolue jusqu'au point τ (1465°C), marquant l'intersection entre la ligne de transition T_{1440} - T_{1460} et le prolongement de la droite de conjugaison mullite-cordiérite. Le liquide de composition τ (à 1465°C) consomme la mullite formée et secrète les cristaux de cordiérite selon (1) (système divariant). Le liquide disparaît en même temps que le dernier cristal de mullite au point τ où se termine le parcours de la composition b . Le système final est monophasé (cordiérite).

La composition c , légèrement moins riche en alumine que la cordiérite, est située sur le prolongement de la droite de conjugaison mullite-cordiérite entre b et τ . Jusqu'en τ le parcours est identique à celui de b . Après disparition complète de la mullite en τ , il restera du liquide en excès. Le système redevient donc bivariant et continue à évoluer jusqu'au point α , marquant l'intersection entre la ligne eutectique E_{1355} - E_{1365} et le prolongement de la droite de conjugaison mullite-cordiérite. De α à E_{1355} , le liquide secrète le binaire cordiérite-enstatite puis en E_{1355} , où s'achève la solidification à 1355°C, le ternaire cordiérite-enstatite-tridymite.

La composition a , légèrement plus riche en alumine que la cordiérite, est située sur la droite de conjugaison mullite-cordiérite, près de b . Le liquide τ s'épuise le premier et sa cristallisation en cordiérite selon (1), se termine sans avoir consommé tous les cristaux de mullite. Le système final est biphasé (cordiérite + mullite).

Donc tout mélange dont la composition en MgO , Al_2O_3 et SiO_2 est située entre les deux pôles du segment cordiérite-mullite, commence à fondre à 1465°C, alors que pour une composition située à l'extérieur du segment, sur le prolongement entre b et τ , la fusion commence dès 1355°C.



b : composition stoechiométrique
(pôle de la cordiérite).

a et c : écarts à la stoechiométrie

Le pôle b est le point de rencontre de
6 lignes de conjugaison, dont 5 sont
en pointillés ci-contre.

Figure 2 - Le système MgO-Al₂O₃-SiO₂. (a) Diagramme ternaire et (b) Formation de la cordiérite d'après Jouenne (5).

Références bibliographiques.

- (1) - A.G. GREGORY et T.J. VEASEY, "Review: The crystallization of cordierite glass",
J.Mater.Sci., 6,1312-1321, (1971).
- (2) - W. SCHREYER et J.F. SCHAIRER, J.Petrol., 2, 324, (1961).
- (3) - G.V. GIBBS, "The polymorphism of cordierite. I: The crystal structure of low cordierite",
Am.Mineral., 51 (7), 1068-1087, (1966).
- (4) - D.L. EVANS, G.R. FISCHER, J.E. GEIGER and F.W. MARTIN, "Thermal Expansions and
chemical modifications of cordierite", J.Amer.Ceram.Soc., 63, (11-12), 629-634, (1980).
- (5) C.A. JOUENNE, dans *Traité des Céramiques et Matériaux Minéraux*, pp 185-190, Editions
Septima, Paris, 1984.

EFFET SIMULE DE L'INTERPHASE BN SUR LES CONTRAINTES RESIDUELLES D'ORIGINE THERMIQUE.

Le comportement mécanique des CMCs est fortement dépendant de la qualité du transfert de charge entre les fibres (F) et la matrice (M). L'intensité du couplage F/M est déterminée par les interactions chimiques et/ou physiques (liées aux propriétés thermo-élastiques) entre les constituants, conséquences de l'élaboration à haute température (i.e. $T \geq 1000^{\circ}\text{C}$).

Si l'état de la liaison F/M est fonction de réactions chimiques qui se déroulent dans la zone interfaciale et qui modifient sa nature chimique, le couplage F/M est aussi fortement dépendant de la différence des coefficients d'expansion thermique (CET) entre la fibre et la matrice. Cette dilatation différentielle est à l'origine de contraintes mécaniques qui s'établissent au voisinage de l'interface lors du refroidissement du composite depuis sa température d'élaboration. Schématiquement, deux cas de figures peuvent alors être distingués (en considérant fibre et matrice isotropes pour simplifier):

(1) *Le CET des fibres est inférieur à celui de la matrice ($\alpha_m > \alpha_f$).*

A l'issue de l'élaboration et après refroidissement, la fibre se trouve être en compression radiale. Cet effet de freinage de la matrice autour des fibres, s'il améliore le transfert de charges, rend difficile néanmoins, le glissement F/M et le déchaussement des fibres après leur rupture.

La matrice, quant à elle, est le siège de contraintes de tension axiale qui, à l'extrême, peuvent conduire à sa fissuration dès la fin du processus d'élaboration.

(2) Le CET des fibres est supérieur à celui de la matrice ($\alpha_m < \alpha_f$).

L'interface, alors mise en tension radiale, est de type décohésive ce qui facilite l'extraction des fibres après leur rupture, mais peut en contrepartie conduire à un mauvais transfert de charge entre fibres et matrice (i.e. courbes de traction de type "à plateau").

Dans ce cas de figure, la matrice est mise en compression axiale. Ces contraintes de compression influencent favorablement la limite de début d'endommagement, en allongeant le domaine élastique linéaire dans la courbe contrainte-déformation.

L'interposition délibérée entre la fibre et la matrice d'un matériau d'interphase a pour finalité d'optimiser le couplage F/M. Sur le plan chimique, le matériau d'interphase doit permettre de contrôler l'adhésion F/M. Par ailleurs, comme ses propriétés thermo-élastiques sont différentes de celles des fibres et de la matrice, il affecte les contraintes résiduelles d'origine thermique (CRT) attendues pour un couple fibre/matrice. Ainsi un matériau d'interphase de faible rigidité, tel que le pyrocarbone et le pyro-BN, grâce à sa possibilité de déformation élastique importante et donc d'accommodation des contraintes résiduelles, est susceptible de modifier l'amplitude des CRT et donc l'intensité du couplage mécanique.

Le calcul des CRT peut être abordé par une méthode analytique, basée sur une modélisation géométrique simple du composite. Le système est alors représenté par un ensemble de cylindres coaxiaux soumis à des variations de température. Ce modèle est donc particulièrement adapté au cas du microcomposite (composite monofilamentaire constitué de trois cylindres, la fibre, son interphase et la gaine de matrice). En revanche, la surface extérieure étant considérée comme libre, les résultats peuvent s'avérer peu représentatifs du champ de contraintes régnant dans un composite massif où chaque entité élémentaire (fibre + interphase + matrice) est affectée par la rigidité globale de son environnement. Cet environnement peut être pris en compte en considérant une phase

supplémentaire dite "matériau homogénéisé". Un tel modèle à 4 cylindres a été proposé par Mikata *et al.* (2); il ne s'applique que si les éléments du composite sont supposés isotropes ou isotropes transverses (pour leur rigidité et leur CET), et permet de représenter, au mieux, le comportement d'un composite unidirectionnel..

L'outil de calcul développé par J.L. Bobet au LCTS (1), à partir du modèle de Mikata *et al.* (2), a été utilisé pour simuler l'influence de l'épaisseur de BN sur les CRT. Ainsi, dans le cas des composites SiC (Nicalon)/ BN/ SiC (cas où $\alpha_m > \alpha_f$ et $E_m > E_f$), l'accommodation des contraintes radiales de frettage grâce à l'augmentation de l'épaisseur de BN, avait été mise en évidence (3). Initialement en compression radiale, en l'absence d'interphase BN et pour de très faibles épaisseurs de BN (jusqu'à 0.15 μm environ), l'interface F/M passait progressivement en tension. Un état de tension radiale favorisant la décohésion de l'interface et tendant à affaiblir le transfert de charge, ces tendances simulées reflétaient bien les résultats des essais de traction réalisés avec diverses épaisseurs de BN (3).

Le même outil de calcul a été appliqué au cas des composites Nicalon/ vitrocéramique. La matrice vitrocéramique est cette fois moins rigide que la fibre Nicalon ($E_m \sim 100$ GPa et $E_f \sim 200$ GPa). A partir des résultats de ces calculs (basés sur le modèle à trois cylindres), nous nous sommes proposés de donner les tendances théoriques d'évolution des CRT dans deux situations de dilatation différentielle F/M:

$$(1) \alpha_m = 5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \quad (\text{du type matrice CAS anorthite ou mullite})$$

$$(2) \alpha_m = 2.5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \quad (\text{du type matrice MAS cordiérite } \alpha)$$

$$\text{et } \alpha_m = 1 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \quad (\text{du type matrice LAS spodumène } \beta)$$

Pour une épaisseur donnée (2 μm) de la gaine de matrice, les évolutions des CRT en fonction de l'épaisseur de BN sont tracées à la Figure 1, pour ces trois valeurs de α_m . La Fig.1a montre que les interfaces F/ BN et BN/ M sont en tension radiale dans les cas (2). Dans le cas (1) où $\alpha_m > \alpha_f$, les interfaces F/ BN et BN/ M sont d'abord en compression radiale,

pour de faibles épaisseurs de BN (l'amplitude des CRT étant toutefois faible), puis passent en tension à partir d'une épaisseur de 0,2 μm environ de BN, comme cela avait été observé pour des composites SiC/ BN/ SiC. Augmenter l'épaisseur de BN a pour effet de mettre les interfaces F/ BN et BN/ M de plus en plus en tension radiale, les variations de coefficient de dilatation thermique de la matrice ayant un effet très réduit. Selon les résultats de cette simulation, les différences de CTE entre fibre et matrice ont davantage d'effet sur les CRT axiales (Fig. 1b). Dans le cas (2), la matrice est en compression axiale et ce d'autant plus que l'épaisseur de BN est importante. En revanche, quand $\alpha_m > \alpha_f$ (cas (1)), la matrice est en tension (d'autant plus que l'épaisseur de BN est faible) tant que l'épaisseur de BN reste inférieure à 1 μm .

Références

- (1) - J.L. BOBET, "Sur l'emploi de MoSi₂ comme interphase dans les matériaux composites à matrice SiC élaborés par CVD/ CVI", Thèse n° 987, Université de Bordeaux I, 1993.
- (2) - Y. MIKATA and M. TAYA, "Stress field in a coated continuous fiber composite subjected to thermo-mechanical loadings", J. Comp. Mater., 19, 554-578, 1985.
- (3) - S. PROUHET, G. CAMUS, C. LABRUGERE, A. GUETTE and E. MARTIN, "Mechanical characterization of SiC (ex-PCS) fiber/ SiC (CVI) matrix composites with a BN interphase", J. Am. Ceram. Soc, sous presse.

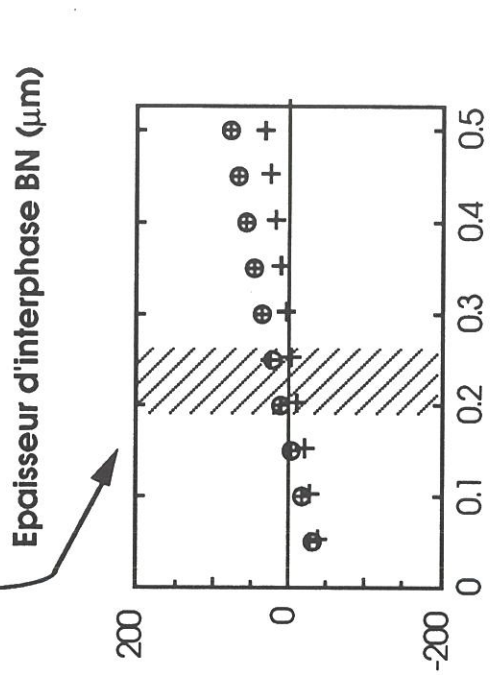
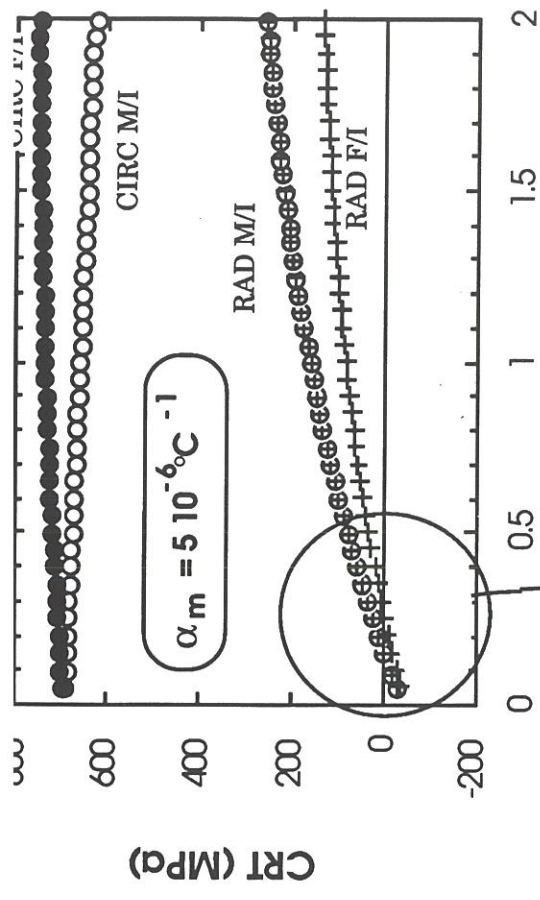
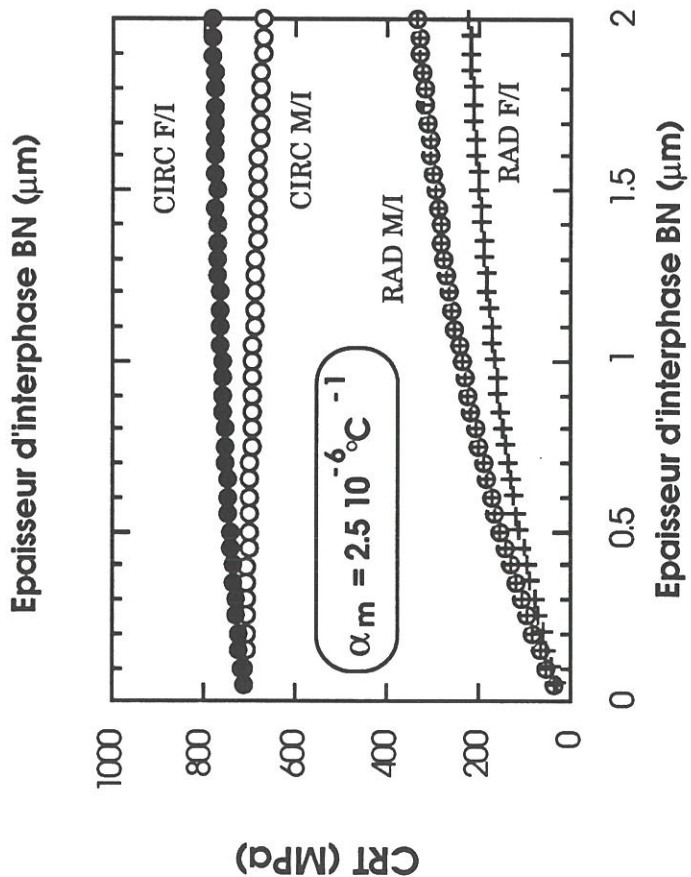
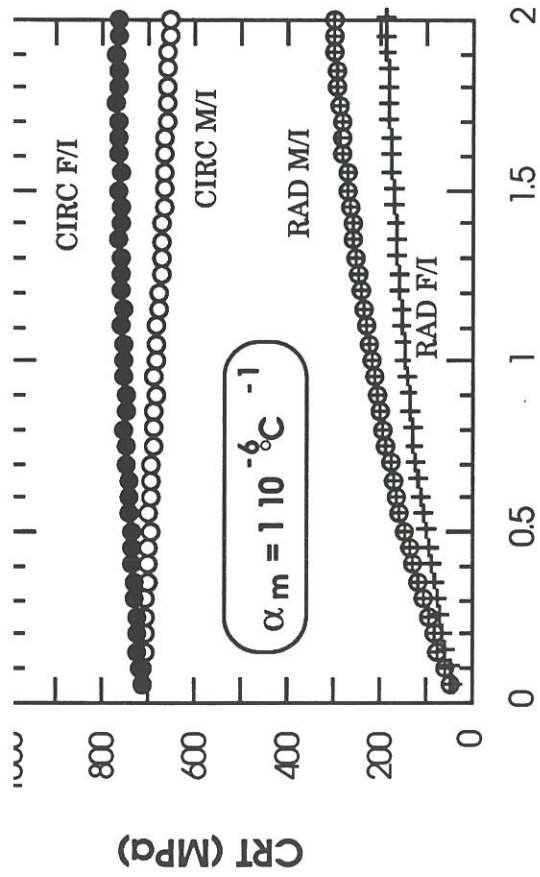


Figure 1 - Evolution des CRT avec l'épaisseur d'interphase BN pour trois valeurs de coefficients de dilatation thermique de la matrice (a) CRT radiales (RAD) et circumférentielles (CIRC) et (b) CRT axiales. (F: fibre; M: matrice; I: interphase BN).

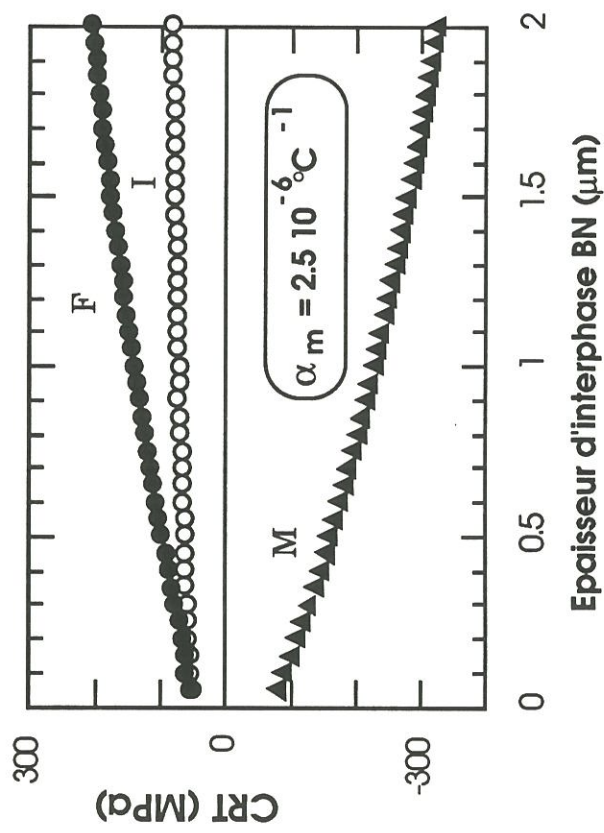
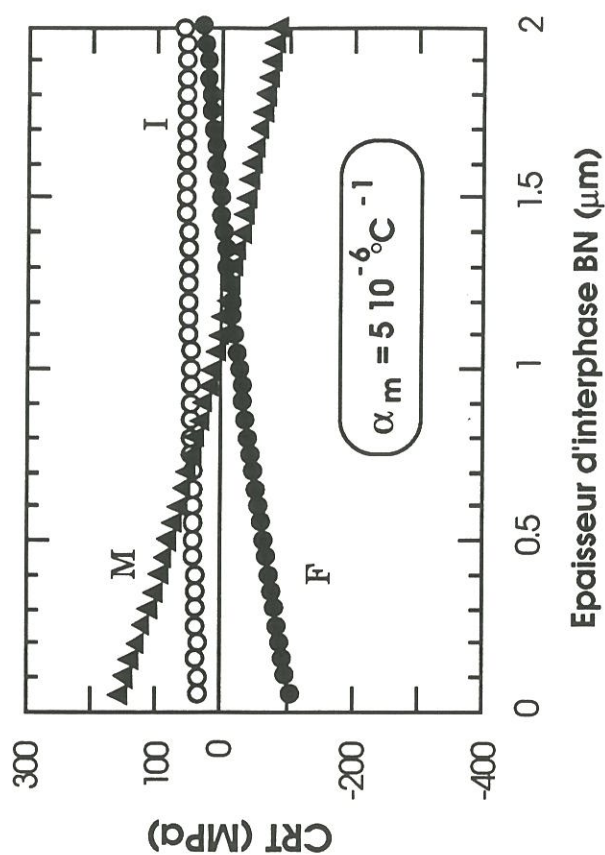
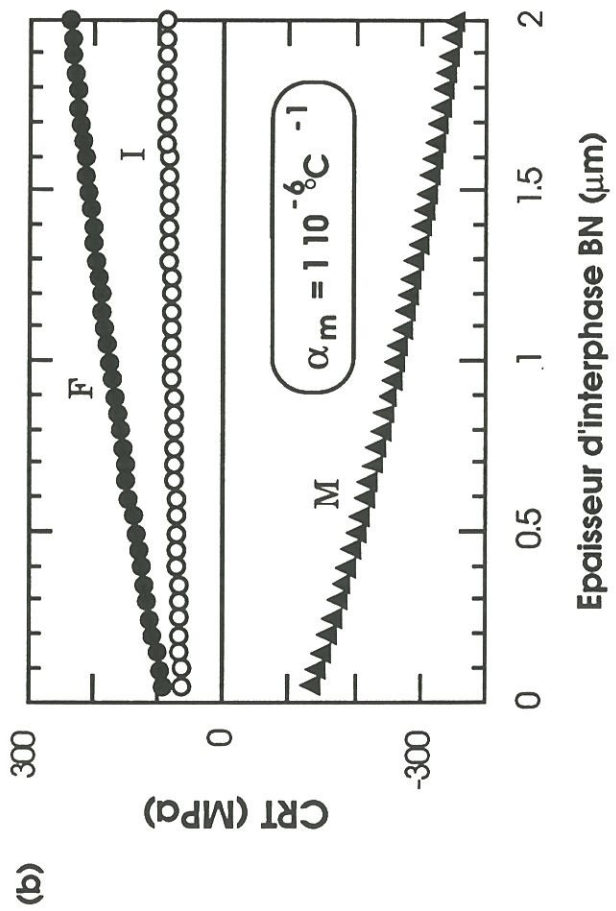


Figure 1 - Evolution des CRT avec l'épaisseur d'interphase BN pour trois valeurs de coefficients de dilatation thermique de la matrice (a) CRT radiales (RAD) et circonférentielles (CIRC) et (b) CRT axiales. (F: fibre; M: matrice; I: interphase BN)

RESUME

Le nitrure de bore a été proposé comme interphase dans les composites à matrice vitrocéramique base silice, en vue d'utiliser ces matériaux en atmosphère oxydante, à moyenne ou haute température. La matrice, qui est une composition du ternaire $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (MAS) dopée au bore, a été préparée à partir d'un précurseur hydrosol. Des composites pseudo-1D Si-C-O (Nicalon)/ BN/ MAS-(B) ont été élaborés selon un cycle imprégnations/ calcination/ compression à chaud. La région interfaciale fibre/matrice a été caractérisée aux plans chimiques et microstructuraux par TEM/EELS et AES. L'efficacité, dans ce système, de l'interphase BN sur le plan mécanique a été déterminée par des essais de traction, sur les matériaux initiaux ou vieillissés à l'air à 1000°C pendant 100 h. De plus, à 600, 800 ou 900°C , les composites maintenus sous charge à l'air résistent plus de 150 h. L'interphase BN apparaît donc compatible avec un environnement oxydant (i.e. la matrice et/ou l'air de 600 à 1000°C) et pourrait constituer, pour ce type de matériaux composites, une interphase acceptable pour des applications à moyenne température à l'air.

Mots-clefs : Composites - Matrice de type MAS - Pressage à chaud - Interphase BN - Fibres Si-C-O Nicalon - Caractérisation mécanique - Caractérisation physicochimique - Vieillissements thermiques à l'air

ABSTRACT

BN has been suggested as an interphase in silica-based glass-ceramic matrix composites with a view to use these materials in oxidizing atmospheres at medium or high temperatures. The matrix had a boron-doped MAS ($\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) composition and was prepared from an hydrosol precursor. Pseudo-1D composites were prepared according to a sol impregnations/ calcination/ hot-pressing route. Chemical and microstructural characterizations of the fiber/matrix interfacial area were conducted by mean of TEM/EELS and AES analyses. The efficiency of BN as a coupling interphase for this particular composite system was successfully demonstrated through tensile tests performed on either as-processed or aged specimens (100 hrs at 1000°C in air or under argon). In addition, composites maintained in air at 600°C , 800°C and 900°C while simultaneously loaded did not fail after 150 hrs or more. Thus, a BN interphase appeared to be compatible with an oxidizing environment (i.e. the oxide matrix and/or air from 600 to 1000°C) and should therefore successfully replace the usual carbon interphase at least for use at medium temperatures.

Key-words : Composites - MAS-based matrix - Hot-pressing - BN Interphase - Nicalon Si-C-O fibers - Mechanical characterization - XRD-EPMA-AES-EELS-TEM characterizations - Thermal ageings in air