Endommagement et microstructure de composites céramique-céramique sollicités thermiquement

P. Lamidieu, C. Gault

► To cite this version:

P. Lamidieu, C. Gault. Endommagement et microstructure de composites céramique-céramique sollicités thermiquement. *Revue de Physique Appliquée*, 1988, 23 (3), pp.201-211. 10.1051/rphysap:01988002303020100 . jpa-00245763

HAL Id: jpa-00245763

<https://hal.science/jpa-00245763>

Submitted on 1 Jan 1988

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.

Classification

Physics Abstracts

62.20D — 62.20M — 81.20N — 81.40

Endommagement et microstructure de composites céramique-céramique sollicités thermiquement

P. Lamidieu et C. Gault

UA CNRS 320, ENSCI, 47 avenue A. Thomas, 87065 Limoges, France

(Reçu le 5 mai 1987, accepté le 3 juillet 1987)

Résumé. — La caractérisation du comportement de composites céramique-céramique soumis à des sollicitations thermiques a été effectuée à partir de deux techniques non destructives : mesure des modules d'élasticité moyens par échographie ultrasonore haute température, et contrôle par spectroscopie ultrasonore *in situ* de l'endommagement en fatigue thermique. Après une description des ensembles expérimentaux spécifiquement mis au point pour l'étude de ces matériaux, des résultats sont donnés pour deux composites à base de fibres longues SiC : l'un à matrice SiC réalisé en tissage 2D, l'autre à matrice SiO₂ réalisé en tissage 3D. Les variations de module d'élasticité en fonction de la température (jusqu'à 1 400 °C en atmosphère oxydante), et des paramètres d'évaluation de l'endommagement en fatigue thermique, ont été corrélées avec les évolutions de microstructure et de changement de phase de la matrice et de la fibre.

Abstract. — The behaviour of ceramic-ceramic composites submitted to thermal solicitations has been studied using two non destructive techniques : measurements of the mean elastic moduli by an ultrasonic pulse-echo method at high temperature, and *in situ* testing of the thermal fatigue damage by ultrasonic spectroscopy. The paper firstly deals with the experimental methods, specifically developed for ceramic composite operations. Then two SiC fiber reinforced composites have been studied : one with a 2D fiber arrangement and a SiC matrix, the other with a 3D fiber arrangement and a SiO₂ matrix. The observed variations of elastic moduli with temperature (up to 1 400 °C in an oxidizing atmosphere) and of the parameters used for thermal fatigue characterization, have been related to microstructural evolutions and phase transformations occurring in the matrix and the fiber.

1. Introduction.

Par rapport aux céramiques monolithiques à usages thermo-mécaniques, les composites fibreux à matrice céramique présentent les avantages de pouvoir subir des déformations importantes à la rupture et de posséder une ténacité élevée tout en restant de bons réfractaires.

Ces atouts sont cependant accompagnés d'un certain nombre d'inconvénients : coût d'élaboration, sensibilité au vieillissement (particulièrement en milieu corrosif), réponse complexe aux sollicitations mécaniques et thermiques.

La promotion de ces matériaux passe donc par l'amélioration de la connaissance de leur comportement permettant de prévoir leur tenue en service. Cependant, si de nombreux travaux sont consacrés à la rupture à température ambiante et à la recherche des mécanismes qui la gouvernent, l'effet des hautes températures est souvent mal connu bien qu'il

s'agisse du domaine d'application potentiel principal de ces matériaux.

Plusieurs facteurs peuvent modifier le comportement mécanique et la durée de vie d'une pièce en composite céramique-céramique à haute température :

- évolution microstructurale provenant de la formation de nouvelles phases dans la matrice, la fibre, ou à l'interface fibre-matrice ;

- endommagement sous l'effet de contraintes d'interface dues aux différences de coefficient de dilatation et de module d'élasticité entre fibre et matrice ;

- endommagement dû aux contraintes thermiques lors de variations brutales de température (chocs thermiques, fatigue thermique).

Le contrôle non destructif par des méthodes acoustiques peut constituer un moyen élégant et économique d'étude de ces modifications [1]. Cet

article est consacré à la caractérisation de la microstructure et de l'endommagement de composites céramique-céramique fibreux par des techniques d'échographie et de spectroscopie ultrasonore spécialement mises au point pour le contrôle *in situ* pendant des sollicitations thermiques (vieillissements isothermes, cyclages lents, fatigue thermique à gradients imposés).

2. Matériaux.

Deux matériaux renforcés par des fibres longues de carbure de silicium (*) ont été étudiés.

— Un composite 2D à matrice non oxyde SiC réalisé par la SEP (**).

Il est constitué de filaments SiC associés en torons tissés suivant deux directions x , y de l'espace. Les tissus sont empilés suivant une direction z perpendiculaire (Fig. 1). La densification de la préforme est assurée par une matrice SiC déposée par CVI. Le tableau I résume les caractéristiques géométriques, mécaniques et thermiques de ce composite.

Fig. 1. — Tissage 2D.

[2D reinforcement.]

— Un composite 3D à matrice oxyde SiO_2 réalisé par l'Aérospatiale (***) à partir de fibres SiC également, mais dont les torons sont groupés en faisceaux et tissés suivant trois directions perpendiculaires de l'espace x , y , z (Fig. 2). La matrice SiO_2 est obtenue par imprégnation de la préforme par un procédé sol-gel. Les caractéristiques géométriques, mécaniques et thermiques sont données dans le tableau I.

La fibre SiC est constituée de microcristaux à l'état brut [2]. Des diagrammes de diffraction X ont

Fig. 2. — Tissage 3D.

[3D reinforcement.]

montré que la matrice du 2D est constituée de cristaux de SiC, alors que celle du 3D est formée de silice vitreuse.

3. Techniques expérimentales.

3.1 MESURE DU MODULE D'YOUNG MOYEN. — Les composites fibreux, quel que soit le mode de tissage, sont des matériaux anisotropes. Leur comportement élastique est donc caractérisé par des coefficients élastiques C_{ij} dont le nombre dépend du type d'anisotropie (5 pour un composite unidirectionnel). L'évaluation des C_{ij} pourrait théoriquement être faite à partir de la mesure des vitesses de différents modes ultrasonores se propageant suivant des axes convenablement choisis [3]. Cependant les techniques d'échographie ultrasonore haute fréquence (quelques dizaines de mégahertz) utilisées dans les milieux anisotropes homogènes comme les monocristaux ne peuvent se transposer aux composites fibreux. En effet pour que le milieu soit considéré comme macroscopiquement homogène, la longueur d'onde des ultrasons doit être très supérieure à la taille moyenne des hétérogénéités, ce qui implique l'utilisation de basses fréquences suivant la condition :

$$\nu \ll \frac{V}{d} \quad (1)$$

où ν est la fréquence, V la vitesse de propagation d'un mode donné, d le diamètre moyen de hétérogénéités.

Cette condition pour une vitesse de 5 000 m/s et un diamètre de toron de l'ordre de 2 mm, impose une fréquence inférieure à 1 MHz.

Le grand volume des échantillons requis pour déterminer les C_{ij} à de telles fréquences est incompatible avec la fabrication des composites céramique, c'est pourquoi nous avons mis au point une technique basse fréquence opérant en mode « barre longue » dans des éprouvettes parallélépipédiques (de dimen-

(*) Nippon Carbon Co.

(**) SEP, Division Propulsion à Poudres et Composites, Le Haillan, BP 37, 33165 Saint-Médard-en-Jalles, France.

(***) Aérospatiale, Division Systèmes Balistiques et Spaciaux, BP 11, 33165 Saint-Médard-en-Jalles, France.

Tableau I.

Matériau	SiC-SiC	SiC-SiO ₂
Nature de la fibre	Nicalon NLM 202	Nicalon NLP 101
Diamètre des filaments	13 µm	13 µm
Tissage	2 D torons 0,25 × 1,3 mm ²	3 D faisceaux de torons 0,5 × 0,25 mm ² (x, y) 1,5 × 1,5 mm ² (z)
Pas de tissage	0,3 mm (z)	2 mm (x, y) 1 mm (z)
Concentration volumique des fibres C _f	35 %	40 %
Porosité totale P	15 %	25 %
Masse volumique apparente (kg.m ⁻³)	2 530 ± 100	1 730 ± 100
Module d'Young de la fibre (filament) E _f (GPa)	200	150
Module d'Young de la matrice E _m (GPa)	350	70
Coefficient de dilatation linéaire (10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	4 (x, y)	3,1 (x, y) 4,3 (z)
Conductivité thermique K (W.K ⁻¹ .m ⁻¹)	25 (x, y) 5 (z)	0,7 (z)

sion $a^2 \times l$) et conduisant à la détermination du module d'Young moyen E_n du composite dans la direction n .

La propagation d'une onde longitudinale en mode « barre longue » a lieu lorsque la dimension latérale de l'échantillon est faible par rapport à la longueur d'onde, alors que l'échantillon est infini longitudinalement, ce qui implique :

$$\frac{V}{l} \ll \nu \ll \frac{V}{a}.$$

(2)

Les conditions (1) et (2), sachant que a doit être très supérieur au diamètre des torons pour que l'échantillon soit homogène macroscopiquement, ont conduit à choisir une géométrie de barreau : $a = 10$ mm, $l = 100$ mm, et une fréquence $f = 90$ KHz.

Le transducteur est magnétostrictif ; un guide d'onde réfractaire en alumine assure la liaison entre la tige magnétostrictive du transducteur et l'échantillon placé dans un four. La figure 3 montre le principe de la ligne ultrasonore décrite ailleurs [4].

La vitesse de propagation V est obtenue à partir du temps τ mesuré entre deux échos, réfléchis

Fig. 3. — Ligne ultrasonore : (1) transducteur, (2) tige ferromagnétique, (3) guide d'onde Al₂O₃ usiné à $\frac{\lambda}{4}$, (4) échantillon.

[Ultrasonic line : (1) transducer, (2) ferromagnetic rod, (3) $\frac{\lambda}{4}$ Al₂O₃ wave-guide, (4) specimen.]

respectivement à l'interface guide-échantillon et à l'extrémité de l'échantillon, par un dispositif piloté par un micro-ordinateur qui assure le dépouillement des résultats (correction de variation de longueur de l'échantillon avec la température) [5]. La figure 4 présente le schéma de cet ensemble.

Le module d'Young moyen dans la direction n est donné par [5] :

$$E_n = \rho V^2 = \rho \frac{4 l^2}{\tau^2}$$

(3)

où ρ est la masse volumique.

Fig. 4. — Schéma synoptique de l'ensemble de mesure de E à haute température.

[Bloc diagram of the E high temperature measurement apparatus.]

3.2 CONTRÔLE DE L'ENDOMMAGEMENT EN FATIGUE THERMIQUE. — Les composites étudiés visent deux objectifs industriels.

— Les applications spatiales où ces matériaux doivent résister à des températures comprises entre 1 200 °C et 1 500 °C et rester réutilisables après plusieurs cyclages en température. Le suivi des variations de module d'Young par la méthode décrite ci-dessus concerne ce premier champ d'application.

— L'utilisation dans les moteurs thermiques terrestres où les températures atteintes sont plus modestes (< 1 000 °C) mais où les matériaux doivent subir sans dommage un grand nombre de cycles chauffage-refroidissement. Les risques de rupture proviennent alors de la propagation des fissures sous l'effet des gradients thermiques périodiques imposés à la pièce (fatigue thermique) [6].

L'étude de la résistance à la fatigue thermique est le plus souvent réalisée à partir de la mesure de la variation d'un paramètre (résistance à la rupture, atténuation ultrasonore, densité de fissure observée par ressuage) après sollicitations [7, 8]. Ces procédures ne sont pas satisfaisantes dans le cas des composites à matrice céramique pour plusieurs raisons.

— Les mesures de rupture ou de ténacité, si elles présentent un intérêt technologique majeur, sont destructives donc coûteuses pour des matériaux à fort prix de revient.

— Le ressuage, technique simple et efficace pour des céramiques monolithiques denses ne s'applique pas aux matériaux poreux.

— Les mesures non destructives d'atténuation d'ondes acoustiques ne sont pas suffisamment sensibles dans des matériaux possédant un fond continu

d'amortissement élevé. En outre la dispersion de mesures effectuées après plusieurs couplages successifs transducteur-échantillon, est importante. Une mesure *in situ* sur le dispositif de fatigue thermique doit alors être envisagée.

Le montage mis au point pour tester les composites à matrice céramique en fatigue thermique [9] permet d'effectuer des cycles chauffage-refroidissement sur la face supérieure d'une éprouvette cylindrique (épaisseur 15 mm, diamètre 30 mm), la face inférieure étant maintenue à température constante par contact avec un bain d'huile silicone thermostaté. Le chauffage est radiatif (four mobile de 5 KW), et le refroidissement convectif (jet d'air comprimé) (Fig. 5a).

En outre le bain sert de milieu de propagation pour le contrôle par ultrasons, le transducteur étant placé au fond de la cuve et refroidi par une circulation d'eau. La fréquence de contrôle est 1 MHz, compromis entre la nécessité d'une fréquence basse pour obtenir un signal d'un niveau suffisant après propagation à travers l'éprouvette et la directivité du faisceau qui exige une fréquence élevée.

Les nombreuses interfaces (torons/matrice, pores) donnent lieu à des phénomènes de réflexions multiples analogues à ce qui est observé dans un polycristal à gros grains rendant inexploitable directement le signal temporel [10]. L'analyse spectrale peut seule permettre de caractériser la propagation de l'onde ultrasonore à travers le matériau par la fonction de transfert :

$$F(\nu) = \frac{|s(\nu)|}{|s_0(\nu)|} \quad (4)$$

Fig. 5. — Principe du banc de fatigue thermique. a) Schéma d'ensemble. b) Principe du contrôle ultrasonore : (1) échantillon, (2) cuve, (3) transducteur, (4) émetteur-récepteur US, (5) oscilloscope numérique, (6) retard, (7) micro-ordinateur, (8) moniteur, (9) table traçante, (10) unité-de disquette.

[Thermal fatigue experimental set. a) Functional diagram. b) Ultrasonic testing principle : (1) sample, (2) tank, (3) transducer, (4) US pulser-receiver, (5) digital oscilloscope, (6) delay, (7) computer, (8) monitor, (9) plotter, (10) drive.]

où $|s_0(\nu)|$ et $|s(\nu)|$ sont respectivement les modules des spectres de fréquence du signal sans échantillon (réfléchi à l'interface huile/air) et avec échantillon (Fig. 6).

$F(\nu)$ présente des minimums à certaines fréquences caractéristiques (raies). Pour des matériaux monolithiques (Fig. 6d) la position et l'amplitude de ces raies sont corrélées simplement à la vitesse de propagation et à l'atténuation de l'onde ultrasonore dans le matériau [11]. Les composites présentent des raies élargies provenant des réflexions multiples aux interfaces (Fig. 6e). Toute dégradation contribuant à modifier le nombre ou le type de ces interfaces (création de fissures, décohésion fibre/matrice, etc.) entraîne une modification de ces raies.

Le schéma de principe de l'ensemble de mesure, décrit ailleurs (9) est donné sur la figure 5b.

L'ensemble est piloté par un micro-ordinateur qui gère le déplacement du four et du système de refroidissement à partir des températures maximale T_M et minimale T_m de la face supérieure programmées pour un cycle thermique.

Le signal ultrasonore est échantillonné par un oscilloscope à mémoire numérique et stocké dans la

Fig. 6. — Spectroscopie ultrasonore (unités arbitraires) : (a) spectre de référence (sans échantillon), (b) spectre d'un échantillon céramique monolithique, (c) spectre d'un composite céramique, (d) fonction de transfert associée à (b), (e) fonction de transfert associée à (c).

[Ultrasonic spectroscopy (arbitrary units), (a) reference frequency spectrum (without sample), (b) spectrum with a monolithic ceramic, (c) spectrum with a composite ceramic, (d) transfer function associated with (b), (e) transfer function associated with (c).]

mémoire du micro-ordinateur à intervalle de temps régulier en cours de cycle. Un programme de FFT permet ensuite de calculer le module des spectres de fréquence des signaux $|s(\nu)|$. La fonction de transfert F est calculée par la relation (4) à partir du spectre du signal de référence $|s_0(\nu)|$ préalablement stocké.

Les caractéristiques thermiques de l'ensemble sont les suivantes :

* $300^\circ\text{C} < T_M < 1\,200^\circ\text{C}$, suivant la conductivité thermique, l'émissivité du matériau, et la température du four ($< 1\,500^\circ\text{C}$).

* Température de la face inférieure $150^\circ\text{C} \leq T_0 \leq 250^\circ\text{C}$.

* Vitesse maximale de chauffage : $50^\circ\text{C s}^{-1} < \frac{\Delta T}{\Delta t} < 100^\circ\text{C.s}^{-1}$ suivant le matériau.

4. Résultats.

4.1 COMPOSITE 2D SiC-SiC.

4.1.1 Module d'Young suivant les directions x , y . — La mesure du module d'Young a été effectuée à température ambiante sur des éprouvettes parallèles.

pipédiques d'axes correspondant aux directions équivalentes x ou y du tissu 2D (Fig. 1). La valeur moyenne obtenue est :

$$E_{x,y} = 260 \text{ GPa}.$$

Une dispersion des résultats d'environ 10 % a été constatée provenant de la variation de porosité d'un échantillon à l'autre inhérente au procédé d'élaboration.

Cette valeur est sensiblement inférieure à celle d'un composite dense (297 GPa) déduite d'une loi des mélanges de type Voigt [12] supposant la continuité des déformations entre fibre et matrice, calculée à partir des données du tableau I. Cette différence est attribuable à la liaison fibre-matrice et à l'effet de porosité.

4.1.2 Cyclages lents de SiC-SiC. — La figure 7 montre la variation relative $\frac{E}{E_0}$ du module d'Young

suivant x ou y par rapport à sa valeur E_0 à 20 °C à l'état brut, au cours d'un cycle de température 20 °C $\leftrightarrow$ 1 400 °C effectué à vitesse constante 60 °C/h.

Fig. 7. — $\frac{E}{E_0} = f(T)$ dans SiC-SiC à 60 °C/h. (○) 1^{er} cycle, (●) 2^e cycle, (+) 3^e cycle.

[$\frac{E}{E_0} = f(T)$ for SiC-SiC at 60 °C/h, (○) 1st cycle, (●) 2nd cycle, (+) 3rd cycle.]

La courbe $\frac{E}{E_0} = f(T)$ décroît régulièrement de 20 °C à 750 °C traduisant une absence d'évolution de la microstructure du matériau dans ce domaine [4].

Pour des températures supérieures, trois effets sont observés :

- 1) Pour 750 °C < T < 930 °C E diminue de 10 %.
- 2) Pour 930 °C < T < 1 250 °C E augmente de 5 %.
- 3) Pour 1 250 °C < T < 1 400 °C E diminue.

Lors de la descente en température, E décroît légèrement jusqu'à 1 200 °C, puis augmente faiblement et régulièrement jusqu'à 20 °C. Le retour à

température ambiante fait apparaître un affaiblissement du module d'Young de 20 % par rapport à E_0 .

Deux nouveaux cycles 20 °C $\leftrightarrow$ 1 400 °C effectués dans les mêmes conditions sur la même éprouvette montrent que les courbes $\frac{E}{E_0} = f(T)$ sont devenues

sensiblement linéaires et réversibles.

Pour étudier l'influence de la vitesse de montée en température un cycle 20 °C $\leftrightarrow$ 1 400 °C a été effectué à 300 °C/h sur une autre éprouvette (Fig. 8). La courbe montre une excellente reproductibilité de la diminution initiale. On observe encore les effets de module 1, 2, 3 avec un décalage vers les hautes températures et un adoucissement de 1 et 2.

Fig. 8. — $\frac{E}{E_0} = f(T)$ dans SiC-SiC à 300 °C/h. (○) 1^{er} cycle, (●) 2^e cycle, (+) 3^e cycle.

[$\frac{E}{E_0} = f(T)$ for SiC-SiC at 300 °C/h. (○) 1st cycle, (●) 2nd cycle, (+) 3rd cycle.]

Pour préciser les cinétiques des mécanismes responsables des effets 1 et 2 des vieillissements isothermes ont été effectués à 730 °C et 850 °C après montée à 300 °C/h (Fig. 9). Dans les deux cas une diminution initiale importante du module d'Young est observée qui atteint après 20 h : - 25 % à 730 °C

Fig. 9. — Vieillissements isothermes dans SiC-SiC après montée à 300 °C/h à 730 °C et 850 °C

[Isothermal ageings at 730 °C and 850 °C of SiC-SiC after heating at 300 °C/h.]

et -28% à 850°C ; par contre après 20 h, E augmente légèrement à 850°C alors qu'il diminue à nouveau jusqu'à -30% à 730°C .

Par ailleurs des essais d'analyse thermogravimétrique (ATG) réalisés entre 20°C et 800°C au cours d'un chauffage à 300°C/h sous balayage d'oxygène ont révélé une perte de masse de $0,6\%$ entre 660°C et 800°C . Il semble que cet effet puisse être attribué à l'élimination d'une couche d'adaptation fibre-matrice qui entraîne une décohésion expliquant la diminution du module d'élasticité apparent à partir de 700°C .

L'observation par microscopie optique d'échantillons vieillis 40 h à 850°C permet de distinguer en lumière polarisée un changement de coloration aux interfaces fibre-matrice pouvant être dû à la formation d'une couche d'oxyde SiO_2 liant la fibre à la matrice. L'amélioration de la liaison fibre-matrice se traduit logiquement par l'augmentation du module d'élasticité observé après 930°C en montée lente à 60°C/h , et après 20 h à 850°C en vieillissement isotherme.

La chute irréversible de E à partir de 1300°C peut avoir plusieurs causes :

a)

 ν, MHz

b)

 t, s

Fig. 10. — Fatigue thermique de SiC-SiC. a) Fonction de transfert (unités arbitraires) (1) à l'état brut, (2) après 1 cycle, (3) après 10 cycles, (4) après 100 cycles. b) Aspect des cycles thermiques, (1) température de la face supérieure, (2) température de la face inférieure.

[Thermal fatigue of SiC-SiC. a) Transfer function (arbitrary units) (1) as-received sample, (2) after one cycle, (3) after 10 cycles, (4) after 100 cycles. b) Thermal cycle temperatures, (1) on the upper side of the sample, (2) on the lower side of the sample.]

— microfissuration due aux contraintes d'interface fibre-matrice créées par la différence importante des coefficients de dilatation de la couche de liaison SiO_2 par rapport à ceux de la fibre et de la matrice ;

— diminution importante des propriétés mécaniques de la fibre aux températures supérieures à 1 200 °C [13]. Des vieillissements isothermes sont en cours pour tenter de préciser ces phénomènes.

4.1.3 Fatigue thermique de SiC-SiC. — Cette partie, concernant l'application « moteur thermique terrestre » dans un domaine de température inférieur à 1 000 °C, est en cours.

Compte tenu de la porosité ouverte élevée du matériau, les faces des éprouvettes en contact avec le bain d'huile ont dû être revêtues d'un mince film (épaisseur 0,1 mm) de résine silicone haute température pour éviter l'imprégnation de l'échantillon. Des enregistrements du signal ultrasonore à intervalle de temps régulier pendant un maintien de 48 h dans le bain thermostaté à 200 °C ont montré l'efficacité de ce procédé dont l'influence sur les paramètres de la fonction de transfert est négligeable [11]. La figure 10a montre que les raies caractéristiques de la fonction de transfert du composite ont une largeur importante et une amplitude faible. Elles peuvent s'expliquer par un modèle de réflecteurs plans représentant les interfaces matrice/fibre, la porosité ou les microfissures, dont on fait varier la nature (coefficients de réflexion) et la répartition suivant la morphologie du composite [11].

Les résultats acquis actuellement concernent 100 cycles thermiques effectués entre $T_m = 300$ °C et $T_M = 800$ °C par cumul de séries de 1, 4, 5, 10, 30, 50 cycles (Fig. 10b). Entre chaque série l'échantillon a été démonté pour observation par microscopie optique de la face sollicitée et vérification du revêtement.

Une diminution d'amplitude des raies est observée lors du premier cycle, traduisant une augmentation de l'atténuation globale du matériau. L'origine de cet effet, probablement lié à l'affaiblissement de la liaison fibre-matrice reste encore à préciser.

Ensuite, aucune modification notable des paramètres de la fonction de transfert n'apparaît ce qui semble indiquer que le matériau n'a pas subi de nouvelle transformation après 100 cycles. Ce résultat est logique au plan structural, compte tenu des cinétiques des mécanismes observés en cyclage lent dans ce domaine de température. En outre l'observation en microscopie optique n'a pas fait apparaître de dégradation notable en surface.

4.2 COMPOSITE 3D SiC-SiO₂.

4.2.1 Module d'Young suivant les directions x , y , z . — La répartition des fibres dans le composite 3D est telle que les directions x et y sont équivalentes, alors que la direction z présente un taux de fibre plus élevé (Fig. 2). La mesure à 20 °C du module

d'Young moyen sur des barreaux taillés suivant les directions x , y ou z fait apparaître une forte anisotropie :

$$E_{x,y} = 27 \text{ GPa}, \quad E_z = 43 \text{ GPa}.$$

La variation de masse volumique moyenne d'un échantillon à l'autre due à une répartition inhomogène de la porosité dans la matrice explique la dispersion très élevée (environ 20 %) des mesures de module d'Young dans une direction donnée.

Par application d'une loi de mélange de Voigt [12] la différence de module entre une direction x ou y et une direction z peut s'écrire approximativement [14] :

$$E_z - E_{x,y} \approx (C_z - C_{x,y}) (E_l - E_t) \quad (5)$$

où C_z et $C_{x,y}$ sont les concentrations de fibre dans les directions z et x ou y respectivement, E_l et E_t sont les modules d'Young longitudinaux et transversaux d'un faisceau de torons tels que $E_l \sim E_t$ et $E_l \ll E_t$.

Sachant que $C_z - C_{x,y} \sim 10$ %, la relation (5) suggère $E_l - E_t \sim 100$ GPa ce qui est vraisemblable.

4.2.2 Cyclages lents de SiC-SiO₂. — La figure 11 montre la variation relative de E_z par rapport au module E_0 à l'état brut à 20 °C au cours d'un cycle de température 20 °C $\leftrightarrow$ 1 350 °C effectué à 60 °C/h.

Fig. 11. — $\frac{E}{E_0} = f(T)$ dans SiC-SiO₂ à 60 °C/h (axe z). (○) 1^{er} cycle, (●) 2^e cycle.

[$\frac{E}{E_0} = f(T)$ for SiC-SiO₂ at 60 °C/h (z axis). (○) 1st cycle, (●) 2nd cycle.]

E est sensiblement constant jusqu'à 700 °C ; au-delà trois effets sont observés :

- 1) E augmente légèrement jusqu'à 870 °C où il atteint un maximum.
- 2) E diminue jusqu'à 1 000 °C.
- 3) E augmente pour $T > 1 000$ °C.

Lors de la descente en température les courbes ne sont pas réversibles et le module diminue régulièrement jusqu'à 250 °C avec une chute plus marquée entre 250 °C et 100 °C.

Des diagrammes de diffraction X effectués sur des échantillons prélevés sur le barreau avant et après cyclage thermique mettent en évidence la formation de cristobalite β au cours du traitement (Fig. 12).

Fig. 12. — Diagramme de diffraction X dans SiC-SiO₂, (1) état brut, (2) après traitement à 1 350 °C.

[X ray diffraction patterns for SiC-SiO₂, (1) as-received, (2) after heating at 1 350 °C.]

Cette cristallisation de la matrice est en partie responsable de l'augmentation de E constatée après 1 000 °C et de l'effet basse température entre 250 °C et 100 °C dû à la fissuration de la matrice lors de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ de la cristobalite qui s'accompagne d'une diminution de volume d'environ 3 %. La transformation $\alpha \rightarrow \beta$ est réversible, un deuxième cycle présente à nouveau cette anomalie à l'échauffement (Fig. 11). On observe également une hystérésis des courbes $\frac{E}{E_0} = f(T)$ caractéristique d'un matériau microfissuré [15].

Au retour à température ambiante après le deuxième cycle, le module E_z a perdu 35 % de sa valeur initiale, la quantité de cristobalite ayant augmenté provoquant une fissuration intense de la matrice (visible en MEB [14]). Ces mêmes clichés montrent une modification par frittage de la liaison fibre-matrice à l'intérieur des faisceaux de torons, qui contribue vraisemblablement à augmenter le modules à haute température.

L'effet 1 à partir de 700 °C est attribuable, comme dans le cas de SiC-SiC, à la formation sur la fibre d'une couche SiO₂ améliorant la liaison fibre-matrice.

La diminution de E entre 870 °C et 1 000 °C (effet 2) traduit la fissuration de la matrice dont le coefficient de dilatation est très inférieur à celui de la fibre.

Les courbes de la figure 13 montrent que ces effets sont plus marqués suivant la direction x ou y montrant ainsi l'anisotropie de la fissuration.

Des vieillissements isothermes après montée à 300 °C/h jusqu'à 800 °C [14] ont confirmé l'augmentation du module (environ 20 % après 3 h) due au renforcement de la liaison fibre-matrice par la formation d'une couche SiO₂.

Fig. 13. — $\frac{E}{E_0} = f(T)$ dans SiC-SiO₂ à 60 °C/h. (O) suivant axe z , (●) suivant axe x ou y .

[$\frac{E}{E_0} = f(T)$ for SiC-SiO₂ at 60 °C/h. (O) according to a z axis, (●) according to a x or y axis.]

4.2.3 Fatigue thermique de SiC-SiO₂. — La très faible conductivité thermique du matériau (cf. Tab. I) permet l'obtention de gradients thermiques élevés. La température maximale atteinte par la face chauffée a été 1 200 °C en 40 s, avec la face inférieure thermostatée à 200 °C.

Cependant pour rester dans le domaine des applications pour moteurs thermiques terrestres, les cycles de fatigue ont été effectués dans un premier temps avec $T_M = 1\,000$ °C et $T_m = 300$ °C par séries cumulées de 1, 4, 5, 10, 30, 50 cycles (Fig. 14b). Le processus opératoire était identique à celui décrit au paragraphe 4.1.3 pour SiC-SiC.

La figure 14a montre que la fonction de transfert présente des raies caractéristiques d'un composite, dont la forme varie peu avec le nombre de cycles, mais dont la position se déplace vers les basses fréquences dès les premiers cycles (Fig. 15). Ce déplacement peut s'interpréter [11] par l'augmentation du nombre d'interfaces réfléchissantes formées par l'apparition de microfissures. La faiblesse de cet effet montre que le volume endommagé est réduit ; il s'agit vraisemblablement d'un effet de surface analogue à l'effet 2 observé en cyclage lent.

L'examen en microscopie optique de la surface chauffée confirme l'existence de microfissures dans la matrice dès le premier cycle.

Après 100 cycles la spectroscopie ultrasonore ne révèle pas de nouvel endommagement notable, l'étude se poursuit par l'augmentation du nombre de cycles.

5. Conclusion.

L'utilisation de technique ultrasonores adaptées au contrôle des matériaux composites fibreux à matrice céramique permet le suivi de leur comportement lorsqu'ils sont soumis à des sollicitations thermiques cycliques.

Fig. 14. — Fatigue thermique de SiC-SiO₂. a) Fonction de transfert (unité arbitraire), (1) à l'état brut, (2) après 1 cycle, (3) après 10 cycles, (4) après 100 cycles. b) Aspect des cycles thermiques, (1) température de la face supérieure, (2) température de la face inférieure.

[Thermal fatigue of SiC-SiO₂. a) Transfer function (arbitrary units), (1) as-received sample, (2) after one cycle, (3) after 10 cycles, (4) after 100 cycles. b) Thermal cycle temperatures, (1) on the upper side of the sample, (2) on the lower side of the sample.]

Fig. 15. — SiC-SiO₂. Déplacements des raies ν_1 , ν_2 , ν_3 de la fonction de transfert en fonction du nombre de cycles N (300 °C-1 000 °C).

[SiC-SiO₂. Deviations of the ν_1 , ν_2 , ν_3 transfer function lines with the cycle number N (300 °C-1 000 °C).]

Deux domaines ont été explorés :

- cyclages lents (T maximale supérieure à 1 200 °C) pour des applications spécifiques du domaine spatial,
- fatigue thermique (T maximale inférieure à 1 000 °C) qui concerne l'utilisation dans les moteurs thermiques.

Le test de deux matériaux à fibre SiC, SiC-SiC en tissage 2D et SiC-SiO₂ en tissage 3D, à conduit aux conclusions essentielles suivantes :

- 1) Ces composites ne subissent pas de transformation notable susceptibles d'altérer leurs propriétés jusqu'à 700 °C dans l'air.

2) Les cyclages lents font apparaître des effets irréversibles pour $T > 700^{\circ}\text{C}$ dans les deux matériaux.

3) L'oxydation de la fibre à $T > 700^{\circ}\text{C}$ joue un rôle prépondérant dans le comportement thermomécanique du composite.

4) Le comportement en fatigue thermique dans le domaine usuel des moteurs semble prometteur, bien

que les résultats encore parcellaires impliquent une poursuite des études dans ce domaine.

Remerciements.

Les auteurs remercient le Centre National de la Recherche Scientifique pour le support financier de cette étude et les sociétés Aérospatiale et SEP pour la fourniture des éprouvettes.

Bibliographie

- [1] MATSUSHITA, K., KURATANI, S., OKAMOTO, T., SHIMADA, M., *J. Mater. Sci. Let.* **3** (1984) 345.
 - [2] GUIGON, M., OBERLIN, A., Rapport Contrat DRET n° 84-087 (1986).
 - [3] EVANS, A. G., *Phys. Rev. B.* **22** (1980) 1746.
 - [4] LAMIDIEU, P., GAULT, C., *Mater. Sci. Eng.* **77** (1986) L 11.
 - [5] GAULT, C., LAMIDIEU, P., PLATON, F., 6th international Conf. NDT Methods, Strasbourg, France proc. p. 85 (1986).
 - [6] SINGH, J. P., NIIHARA, K., HASSELMAN, D. P. H., *J. Mater. Sci.* **16** (1981) 2789.
 - [7] COPPACK, T. J., *Bull. Soc. Fr. Ceram.* **129** (1980) 39.
 - [8] LAMON, J., *J. Mater. Sci.* **16** (1981) 2119.
 - [9] LAMIDIEU, P., JACQUES, D., GAULT, C., COUDERT, J. F., Com. à « 2th Intern. Symp. Ceramic Mater. and Components for Engines », Lübeck-Travemünde, RFA (1986).
 - [10] SANIIE, J., BILGUTAY, N. M., *J. Acoust. Soc. Amer.* **80** (1986) 1816.
 - [11] LAMIDIEU, P., Thèse à paraître, Limoges (1987).
 - [12] TEWARY, V. K., *Mech. of Fibre Composites*, Chap. 3 (Wiley Eastern Ltd., New Delhi) 1978.
 - [13] SIMON, G., BUNSELL, A. R., *J. Mater. Sci.* **19** (1984) 3649.
 - [14] LAMIDIEU, P., GAULT, C., Com. à « Colloque International Composites Céramique-Céramiques », Mons, Belgique (1987).
 - [15] CASE, E. D., SMYTH, J. R., HUNTER, O., *Mater. Sci. Eng.* **51** (1981) 175.
-