



HAL
open science

Résistance à la corrosion des composites céramiques thermostructuraux

Jacques Thebault

► **To cite this version:**

Jacques Thebault. Résistance à la corrosion des composites céramiques thermostructuraux. Journal de Physique IV Proceedings, 1993, 03 (C9), pp.C9-831-C9-841. 10.1051/jp4:1993986 . jpa-00252428

HAL Id: jpa-00252428

<https://hal.science/jpa-00252428>

Submitted on 4 Feb 2008

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

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

Résistance à la corrosion des composites céramiques thermostructuraux (*)

Jacques Thebault

SEP, B.P. 37, 33165 Saint Medard en Jalles Cedex, France

Résumé. — Les composites à matrice céramique ont un fort potentiel d'utilisation grâce à leurs caractéristiques thermostructurales. Placés en ambiance agressive ils sont susceptibles d'être corrodés. On décrit différents cas de corrosion allant de l'autoprotection à la fragilisation en fonction de l'attaque sélective des constituants. L'étude de matériaux C-SiC et SiC-SiC placés en atmosphère oxydante permet de comprendre et de modéliser ces comportements en considérant la réactivité de la matrice, de la fibre et de l'interphase. Le niveau de performance et de connaissance actuel de ces matériaux permet de commencer à les utiliser dans des applications telles que les fusées, les turboréacteurs, les structures chaudes de l'avion spatial Hermes, etc.

Abstract. — Ceramic matrix composites have a high potential for application due to their attractive thermomechanical properties. Performing in a corrosive atmosphere they are subject to degradation. Different aspects of the corrosion, dealing with the self healing and the embrittlement related to a selective attack of the constituents are described. The study of C-SiC and SiC-SiC materials during ageing in an oxidative atmosphere allows to understand and modelize the observed behaviour, considering the reactivity of the matrix, the fiber and the interphase. The state of the art of these materials and the level of performance have today gained such a confidence that they can be selected for applications like rocket engines, advanced aircraft engines and the Hermes thermal protection system, ...

1. Introduction.

L'augmentation des rendements, l'amélioration des matériels et procédés existants, l'ouverture vers des applications nouvelles dans les domaines industriels, aéronautiques et spatiaux, passe bien souvent par des fonctionnements à des températures plus élevées.

Pour résister à ces niveaux de température, dans des conditions de plus en plus corrosives (air, humidité, gaz de combustion, etc.), on a depuis longtemps identifié l'intérêt des matériaux céramiques.

Cependant l'utilisation des céramiques n'a pas connu l'ampleur prévisible des applications thermostructurales possibles en raison de leur sensibilité à la propagation de fissures qui induit un manque de fiabilité vis-à-vis des chocs mécaniques ou thermiques. Une façon de fiabiliser ce type de matériau est de le "défragiliser" en passant au concept de composite thermostructural à matrice céramique (CMC).

Les constituants majeurs sont alors la matrice réfractaire et le renfort fibreux.

(*) Keynote lecture.

2. Spécificités de constitution des CMC thermostructuraux.

Les composites thermostructuraux à matrice céramique ont une triple filiation :

- aux céramiques monolithiques ils vont emprunter réfractarité et résistance à la corrosion ;
- aux composites structuraux ils vont emprunter le concept de renforcement fibreux, en particulier par des fibres longues ;
- aux composites carbone/carbone ils vont emprunter la performance en température tout en évitant leur oxydation très rapide.

Pour la matrice, toutes les céramiques monolithiques ainsi que leurs procédés d'élaboration sont envisageables : SiC, Si₃N₄, SiO₂, verres, etc. ; poudres, barbotines, frittage, CVI, sol-gel, etc. .

En ce qui concerne le renfort fibreux le choix est beaucoup plus limité et ce d'autant plus qu'on va vers des températures extrêmes. Au-dessus de 1000 °C le choix de fibres renforçantes disponibles sur le plan commercial, commence à être réduit (SiO₂, Al₂O₃, SiC, ...) et au-delà d'environ 1400 °C seules les fibres de carbone sont disponibles, avec malheureusement leur sensibilité à l'oxydation...

L'examen comparé des propriétés caractéristiques des constituants fait apparaître une spécificité de ces matériaux CMC, qui justifie le fait que certains auteurs les dénomment parfois composites "inverses" (voir Tab. I).

Tableau I.

COMPOSANTS		Résistance Traction (MPa)	Module Elastique (GPa)	Allongement à rupture (%)
FIBRES	SiC NICALON (NIPPON CARBON)	2 800	190	1,3
	C T300 (TORAY)	3 500	230	1,4
MATRICES	SiC	~ 500	~ 400	~ 0,02
	ORGANIQUE	~ 70	~ 2	≥ 3

Ce type de matériau est en effet caractérisé – et à l'inverse des composites structuraux à matrice organique (C-époxy par exemple) – par :

- un module d'élasticité de la matrice très supérieur à celui de la fibre renforçante ;
- un allongement à rupture de la fibre très supérieur à celui de la matrice.

Ceci se traduit par un comportement micromécanique très particulier qui a été décrit théoriquement par Aveston, Cooper et Kelly (théorie ACK) [1]. Dans certaines configurations ce comportement est celui d'un matériau alliant à la fois résistance et résilience [2, 3].

L'obtention de matériaux présentant ce type de comportement mécanique implique la maîtrise du transfert de charge entre la fibre et la matrice. Ceci est réalisé pratiquement en faisant intervenir à ce niveau un troisième constituant appelé interphase. Un CMC doit donc être décrit par ses trois composants majeurs qui sont la fibre, l'interphase et la matrice.

La stabilité de ces trois composants en atmosphère corrosive doit être prise en considération pour expliciter le mode de dégradation de ces matériaux.

D'autres éléments sont également caractéristiques de tels matériaux (par exemple la porosité) mais ils seront considérés à ce stade comme secondaires par rapport à ceux cités ci-dessus.

3. Comportement mécanique spécifique des CMC.

Le comportement mécanique spécifique à ce type de CMC peut être décrit simplement selon le modèle ACK (Fig. 1, courbe 2) [2].

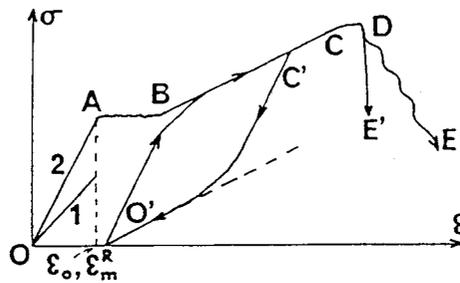


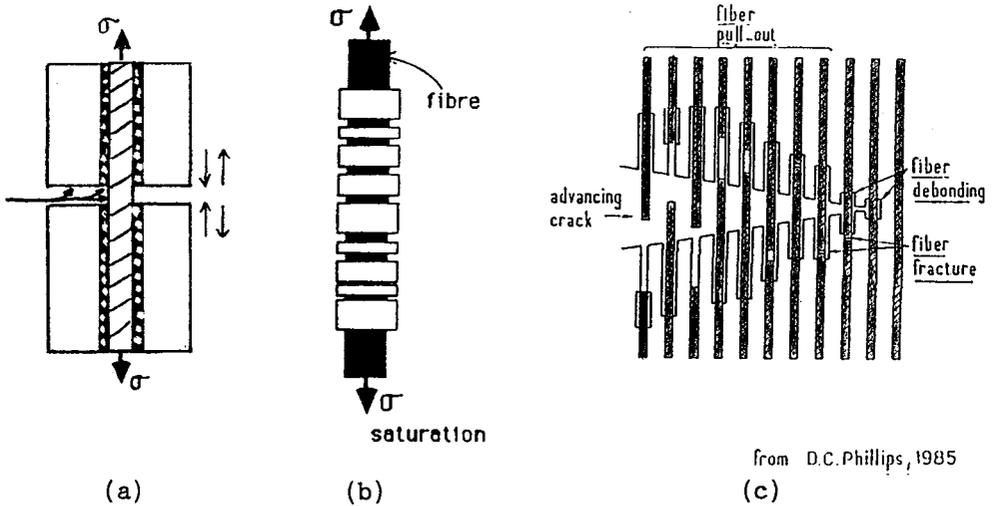
Fig. 1. — Courbe contrainte (en traction)-déformation.

Ce comportement est caractérisé par une première phase élastique (OA), suivie d'une phase originale de microfissuration matricielle (AB) sans destruction du matériau avec reprise progressive des efforts par les fibres (BC) (Figs. 2a et 2b). La ruine du matériau n'intervient que plus tard avec une forte absorption d'énergie par déchaussement des fibres (pull out) (Fig. 2c).

Les caractéristiques mécaniques obtenues – par exemple avec des matériaux C-SiC et SiC-SiC (Tab. II) [4] – sont élevées et associent résistance mécanique et résistance au choc et à la propagation de fissures dans un domaine de température étendu.

Tableau II.

PROPRIETES	MATERIAUX	CERASEP SiC-SiC	SEPCARB-INOX C-SiC
DENSITE		2,5	2
RESISTANCE EN TRACTION	(MPa)	280	350
ALLONGEMENT EN TRACTION	(%)	0,6	0,8
RESISTANCE EN COMPRESSION	(MPa)	600	360
MODULE D'ELASTICITE	(GPa)	220	75
"FACTEUR CRITIQUE DE CONTRAINTE" (MPa m) EN MODE DE MUTIFISSURES		27	29



from D.C. Phillips, 1985

Fig. 2. — Modèle de comportement mécanique.

La résistance à la fatigue de ce type de matériau CMC est également exceptionnelle. Le comportement sous ce type de sollicitation est particulier. L'examen de cycles charge-décharge (C'O'BC) (Fig. 1) montre que les conditions correspondent à un cyclage élastique d'un matériau à matrice multifissurée. La figure 2 schématise un CMC sous contrainte caractérisé par des fissures dont l'ouverture est variable en fonction des conditions d'utilisation (température, contraintes, etc.).

4. Comportement des CMC en atmosphère corrosive.

4.1 COMPORTEMENT GÉNÉRAL. — La spécificité de la corrosion des CMC (comme celle de certains C-C) va se trouver au niveau des fissures matricielles qui vont permettre à l'agent corrosif (gaz, liquide, ...) de pénétrer au sein du matériau et d'atteindre la fibre, l'interphase et la matrice (Fig. 2a).

Différentes configurations peuvent intervenir selon la nature des constituants et l'agent corrosif. Trois configurations à caractère général et particulièrement importantes peuvent être décrites.

4.1.1 *Attaque sélective de la matrice.* — La matrice est le premier constituant rencontré lors de la migration de l'agent corrosif. Dans le cas où la matrice n'est pas détruite mais où son attaque conduit à la génération d'une nouvelle phase (produit de corrosion) dont le volume est supérieur à celui de la matrice qui lui a donné naissance, alors le matériau s'autoprotège (Fig. 3a). En effet, suite à l'action de l'agent corrosif dans la fissure on va observer une fermeture suffisamment rapide de la fissure ce qui limitera (voire évitera) l'interaction de cet agent avec le cœur du matériau. Par suite ce dernier restera résistant et résilient.

Il s'agit donc d'une configuration particulièrement favorable qui sera recherchée.

4.1.2 *Attaque sélective de l'interphase.* — Nous décrivons un cas particulier dans lequel l'attaque sélective de l'interphase est caractérisée par sa disparition (exemple : gazéification) (Fig. 3b).

La fibre est partiellement déliée de la matrice et le transfert de charge ne peut plus être assuré que par le frottement entre la fibre et la matrice.

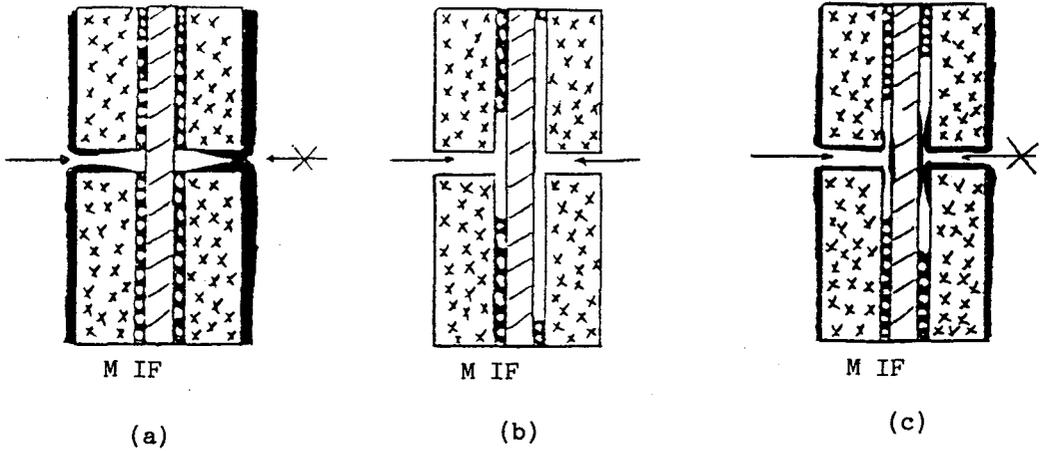


Fig. 3. — Modèle de comportement à l'oxydation.

On a alors modification locale du comportement micromécanique du matériau. Macroscopiquement les caractéristiques mécaniques du CMC diminuent mais le matériau conserve un comportement non fragile. Amené à rupture on observe des longueurs d'extraction de fibres (pull out) très élevées.

4.1.3 Attaque généralisée avec liaison fibre/matrice. — Dans cette configuration, la corrosion élimine le matériau d'interphase (comme dans le cas 4.1.2) mais les produits de corrosion issus de l'attaque de la fibre et/ou de la matrice ont un volume supérieur au constituant de départ. On va alors observer (Fig. 3c) une cicatrisation (Paragraphe 4.1.1) mais celle-ci va intervenir maintenant entre la fibre et la matrice.

Le processus du transfert de charge va être perturbé par la liaison forte à caractère fragile. Une telle corrosion conduit à un matériau qui n'a plus qu'une résistance limitée et qui n'est plus résilient. Il retrouve un comportement similaire à celui des céramiques monolithiques.

Nous avons décrit, ci-dessus, différents cas simples. La réalité observée sur pièces ou éprouvettes est souvent plus complexe, en particulier ces différents cas peuvent intervenir simultanément en différentes zones du matériau. Une des raisons de cette simultanéité des types de corrosion réside dans l'intervention de phénomènes diffusionnels impliquant la distance par rapport à la surface et la porosité du matériau.

4.2 EXEMPLES DE COMPORTEMENT DE CMC EN AMBIANCE CORROSIVE. — A partir des éléments décrits ci-dessus, on comprend que le comportement des CMC en ambiance corrosive puisse dépendre de nombreux paramètres tels que :

- composants du matériau ;
- mode d'élaboration ;
- ambiance corrosive ;
- sollicitations mécaniques ;
- temps, température, etc. .

Nous allons décrire, ci-après, deux exemples de comportement à titre d'illustration étant entendu que le même type d'analyse peut être extrapolé à d'autres CMC voisins, en particulier aux composites à matrice verre [5] ou vitrocéramique, aux composites carbone/carbone

protégés, etc...

Nous considérons des CMC à matrice SiC (obtenue par CVI) à interphase carbonée et placés en condition d'oxydation par l'oxygène. Dans ce type de CMC qui est le plus avancé d'un point de vue industriel, c'est bien évidemment les phases carbonées qui seront les plus sensibles à la corrosion oxydante. C'est pour cette raison que nous avons cherché à :

- mettre le moins de carbone possible ;
- mettre le carbone le plus loin possible des espèces oxydantes venant le corroder ;
- mettre le maximum de barrières entre ces espèces oxydantes et le carbone.

C'est cette démarche qui nous a conduit aux matériaux CMC de type SiC-SiC pour les températures jusqu'à 1200 °C et C-SiC (et non les C-C) pour les températures supérieures.

4.2.1 Oxydation d'un CMC type C-SiC. — Seuls les oxydes peuvent être stables en présence d'oxygène. Par suite, placé en atmosphère oxydante un CMC (non protégé) à renfort carbone, interphase carbone et matrice SiC va voir toutes ses phases réagir avec l'oxygène diffusant dans les fissures (Fig. 3a) :

- le SiC va s'oxyder en générant SiO₂ solide dont le volume est supérieur à celui du SiC qui l'a généré,
- les constituants carbonés (fibre + interphase) vont être attaqués et transformés en espèces volatiles (CO, CO₂).

Différents paramètres physiques et chimiques interviennent, en particulier la largeur des fissures va régir simultanément la cinétique d'oxydation (par diffusion) du carbone ainsi que la cinétique de fermeture de la fissure par autocicatrisation par SiO₂.

La compétition (cinétique) entre ces deux réactions va dépendre de divers facteurs dont la température.

La figure 4a [6] montre un type de comportement rencontré avec un tel matériau en ATG. On observe que la cinétique d'oxydation croît avec la température, atteint un maximum vers 800 °C puis diminue pour devenir très faible vers 1400 °C. Ce comportement s'explique si on considère que la cinétique d'oxydation du SiC (qui conduit à l'autocicatrisation des fissures) ne devient significative et suffisamment rapide que vers 1200 °C. Aux températures inférieures c'est l'oxydation du carbone (régie par la cinétique chimique ou le transport des espèces par diffusion) qui impose son comportement au matériau.

De nombreux paramètres sont susceptibles de modifier un tel comportement. L'étude de leur influence est grandement facilitée par l'établissement d'un modèle mathématique.

La figure 4b montre le résultat d'une telle simulation.

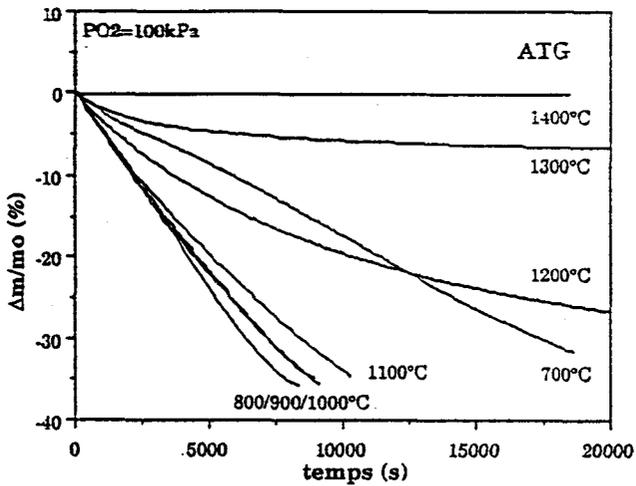
La comparaison des figures 4a et 4b met en évidence l'accord très satisfaisant qui peut être obtenu.

En conclusion de cet exemple on voit que ce type de matériau placé en atmosphère corrosive oxydante conservera d'autant mieux ses caractéristiques qu'il sera utilisé à plus haute température.

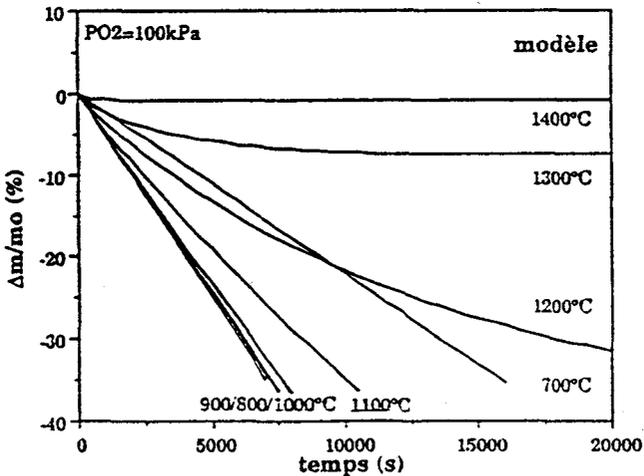
4.2.2 Oxydation du CMC type SiC-SiC. — Dans ce type de CMC le comportement individuel des phases sera semblable au cas précédent, à la différence que la fibre de SiC s'oxydera elle aussi en générant une couche de silice (Fig. 3c).

La figure 5a [7] montre les résultats obtenus par ATG sur ce type de matériau. La forme des courbes obtenues peut être expliquée par :

- à moyenne température ($T < 1000$ °C) la cinétique de formation de silice à partir de SiC est trop lente pour être significative dans cette configuration. Dans ces conditions on a oxydation de l'interphase et déliaison fibre/matrice progressive jusqu'à disparition totale du carbone (Fig. 3b). Au stade ultime le matériau a une résistance mécanique qui a fortement diminué mais il conserve un comportement non fragile. L'examen fractographique



(a)



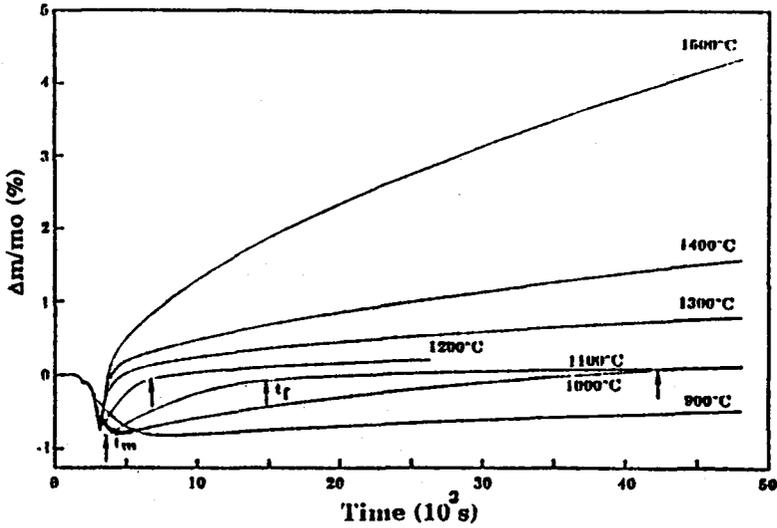
(b)

Fig. 4. — Perte de masse en fonction du temps et de la température pour un composite C/SiC.

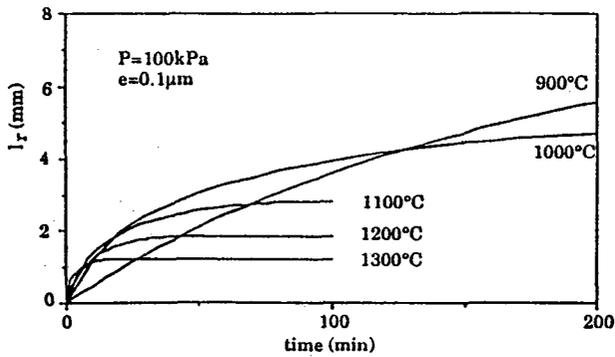
- (Fig. 6a) [8] met en évidence un fort déchaussement des fibres (pull out) ;
- à plus haute température ($T > 1000$ °C) la cinétique de formation de la silice n'est plus négligeable. La forme des courbes s'explique si on considère le modèle d'oxydation (Figs. 3b et 3c) avec compétition entre l'oxydation de l'interphase et la cicatrization par fermeture du pore annulaire. Lorsque la cicatrization est obtenue on n'observe plus que la prise de masse due à l'oxydation du SiC. Ce temps de fermeture (cf. Fig. 5a) intervient d'autant plus tôt que la température est plus élevée.

Comme dans le cas précédent une modélisation mathématique du comportement en atmosphère oxydante permet de prévoir l'influence de la variation de paramètres, par exemple l'influence de la température sur la longueur d'interphase consommée (Fig. 5b) [9].

Les phénomènes de déliaison puis de reliaison entre fibre et matrice modifient les car-



(a)



(b)

Fig. 5. — Perte de masse en fonction du temps et de la température pour un composite SiC/SiC.

actéristiques micromécaniques locales du matériau et par suite ses caractéristiques globales (Fig. 6b) [8, 10].

4.3 CMC PROTÉGÉS EN EXEMPLES D'APPLICATIONS. — En fonction des constituants et des conditions d'utilisation en atmosphères corrosives les matériaux CMC pourront être stables, s'autoprotéger ou être corrodés.

Dans ce dernier cas, on leur adjoint une protection contre la corrosion qui a pour rôle d'étendre le domaine d'autoprotection, en particulier vers les plus basses températures.

4.3.1 Utilisation des CMC dans les moteurs fusée à propergols. — Ce type d'application est caractérisé par des températures élevées, un choc thermique violent, une atmosphère corrosive de gaz de combustion (O_2 , CO , CO_2 , H_2O , ...) et des durées relativement courtes.

L'application de ces matériaux C-SiC et SiC-SiC à ce type de moteur fusée a été démontré, en particulier avec l'essai échelle 1 réalisé avec un divergent composite C-SiC monté sur le

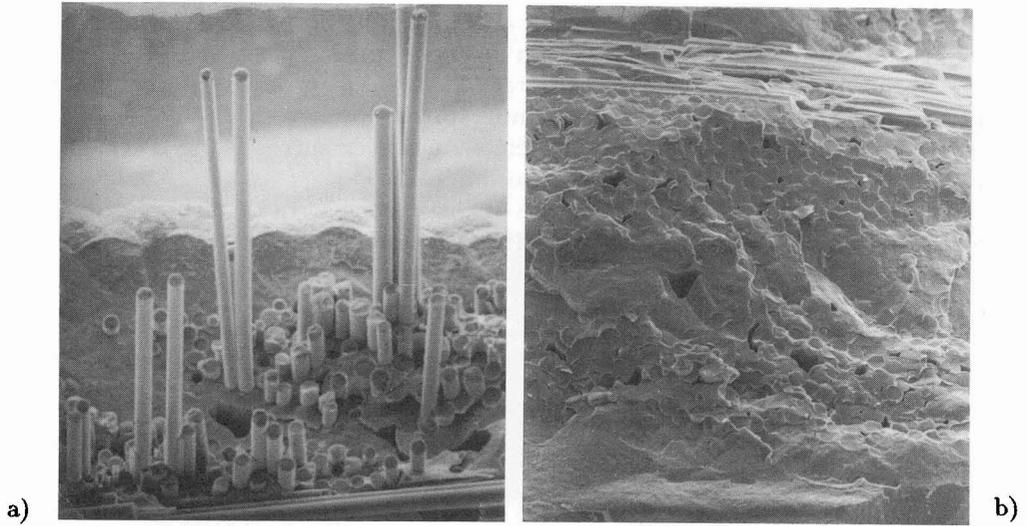


Fig. 6. — Faciès de rupture (a : non fragile ; b : fragile).

moteur HM7B ($H_2 + O_2$) du 3ème étage d'Ariane (Fig. 7). Le gain de poids par rapport à la pièce métallique est de 40%.



Fig. 7. — Divergent de moteur fusée en C/SiC (Programme Ariane).

Deux tirs successifs de 750 s et 900 s ont été effectués ; la température maximale de paroi a été de 1800 °C. A l'issue de ces essais la pièce ne présente qu'une perte de masse inférieure à 0,1% et est dans un état parfait qui lui permettrait de subir d'autres tirs.

4.3.2 *CMC pour pièces de moteurs aéronautiques.* — L'utilisation des CMC dans les turboréacteurs est motivée, d'une part par le gain de masse apporté par la substitution de CMC de faible densité ($d < 3$) aux alliages réfractaires ($d > 8$), et d'autre part par l'augmentation des rendements permis par l'utilisation de températures plus élevées.

Différentes pièces de démonstration ont été testées avec succès (cône d'échappement, anneau accroche-flamme, chambres de combustion, etc...).

Des pièces telles que les volets de guidage du flux gazeux en sortie de turboréacteur ont été retenues pour équiper le moteur SNECMA M88. Ce moteur est monté sur le nouvel avion Rafale de Dassault Aviation et les tests en vols actuellement réalisés dépassent 275 heures (Fig. 8).



Fig. 8. — Volets secondaires en C/SiC du Turboréacteur M88. (Programme Rafale).

4.3.3 *CMC pour applications spatiales.* — Les CMC sont susceptibles de nombreuses applications dans le domaine spatial. Un exemple d'utilisation est la protection thermique structurale de l'avion spatial Européen Hermes.

Pour cette application de grandes pièces thermostructurales devront être réalisées (elevons, winglets, etc...).

Un bord d'attaque en C-SiC simulant ce type d'application a été testé avec succès. Après 16 cycles nominaux à 1550 °C et deux cycles en conditions extrêmes à 1700 °C la perte de masse était inférieure à 2% et la perte de rigidité était inférieure à 18%.

Des tests sur structure représentative de plus grande taille (caisson de dérive) (Fig. 9) sont en cours.

5. Conclusion.

Placés en ambiance corrosive les matériaux CMC ont un comportement très spécifique qui est directement lié à leur constitution.

Les premiers résultats obtenus sur des pièces dans des conditions réelles d'utilisation montrent que ces matériaux satisfont déjà à des besoins extrêmes.

Les recherches effectuées ont permis de comprendre les modes d'endommagement de ces matériaux et d'identifier des voies d'amélioration. Les CMC de demain seront encore plus performants.

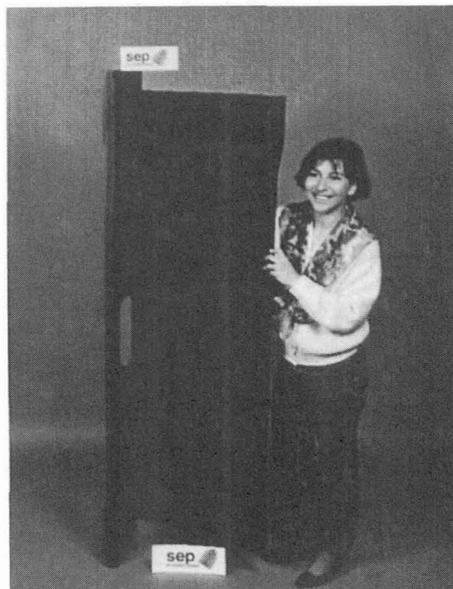


Fig. 9. — Caisson de dérive en C/SiC (Programme Hermes).

Bibliographie

- [1] AVESTON J., COOPER G.A., KELLY A. (IPC Science and Technology presse Ltd, London, 1971) p. 15-16.
- [2] ROUBY D., NAVARRE G., *Silic. ind.* **7/8** (1990) 201-216.
- [3] JOUIN J.M., HERAUD L., MALASSINE B., Int. Conf. on fracture 7 (Houston, U.S.A., March 1989).
- [4] PESTOURIE E., TAVEAU P., CHRISTIN F., 4th Int. Symp. Ceram. mat. and components for engines (Goteborg, Sweden, June 10-12, 1991).
- [5] PREWO K., JOHNSON B., STARRETT S., *J. Mater. Sci.* **24** (1989) 1373-1379.
- [6] LAMOUREUX F., CAMUS G., THEBAULT J., 5th European Conf. on comp. mat. (Bordeaux, France, April 7-10, 1992).
- [7] FILIPUZZI L.⁽¹⁾, CAMUS G., NASLAIN R., THEBAULT J., *J. Am. Ceram. Soc.* (in Press).
- [8] HUGER M., Thesis (1992).
- [9] FILIPUZZI L., NASLAIN R., *J. Am. Ceram. Soc.* (in Press).
- [10] FILIPUZZI L., CAMUS G., THEBAULT J., NASLAIN R., 11th RISO int. Symp. proceedings (Roskilde, Denmark, 1990).

⁽¹⁾ Thesis (1991).