

**Université de Limoges**

ED 609 - Sciences et Ingénierie des Matériaux, Mécanique, Énergétique (SIMME)

Laboratoire Institut de Recherche sur les Céramiques

Thèse pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université de Limoges**

Discipline / Spécialité : Matériaux céramiques et traitements de surface

Présentée et soutenue par

**Cassandra Piriou**

Le 7 novembre 2018

**Etude du comportement à l'oxydation de céramiques ultra-réfractaires à base de diborure d'hafnium (ou zirconium) et de carbure de silicium sous oxygène moléculaire et dissocié**

Thèse dirigée par **Sylvie FOUCAUD**

Co-encadrants : **Olivier RAPAUD et Ludovic CHARPENTIER**

**JURY :**

**Rapporteurs :**

**M. Francis REBILLAT** - Professeur, LCTS, Université de Bordeaux

**M. Michel VILASI** - Professeur, LCSM, Université de Lorraine

**Examineurs :**

**M. Jean-Marc HEINTZ** - Professeur, ICMCB, ENSCBP-Bordeaux INP

**Mme Marianne BALAT-PICHELIN** - Directrice de Recherche CNRS, PROMES, Odeillo

**M. Ludovic CHARPENTIER** - Chargé de Recherche CNRS, PROMES, Odeillo

**M. Olivier RAPAUD** - Maître de Conférences, IRCER, Université de Limoges

**Mme Sylvie FOUCAUD** - Professeure, IRCER, Université de Limoges





**Université de Limoges**

ED 609 - Sciences et Ingénierie des Matériaux, Mécanique, Énergétique (SIMME)

Laboratoire Institut de Recherche sur les Céramiques

Thèse pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université de Limoges**

Discipline / Spécialité : Matériaux céramiques et traitements de surface

Présentée et soutenue par

**Cassandra Piriou**

Le 7 novembre 2018

**Etude du comportement à l'oxydation de céramiques ultra-réfractaires à base de diborure d'hafnium (ou zirconium) et de carbure de silicium sous oxygène moléculaire et dissocié**

Thèse dirigée par **Sylvie FOUCAUD**

Co-encadrants : **Olivier RAPAUD et Ludovic CHARPENTIER**

**JURY :**

**Rapporteurs :**

**M. Francis REBILLAT** - Professeur, LCTS, Université de Bordeaux

**M. Michel VILASI** - Professeur, LCSM, Université de Lorraine

**Examineurs :**

**M. Jean-Marc HEINTZ** - Professeur, ICMCB, ENSCBP-Bordeaux INP

**Mme Marianne BALAT-PICHELIN** - Directrice de Recherche CNRS, PROMES, Odeillo

**M. Ludovic CHARPENTIER** - Chargé de Recherche CNRS, PROMES, Odeillo

**M. Olivier RAPAUD** - Maître de Conférences, IRCER, Université de Limoges

**Mme Sylvie FOUCAUD** - Professeure, IRCER, Université de Limoges







Les travaux de recherche qui font l'objet de ce mémoire ont été réalisés au sein de l'Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER, UMR CNRS 7315) à Limoges.

Tout d'abord, je tiens à remercier Messieurs Thierry Chartier et Philippe Thomas, directeurs de l'IRCER au cours des trois années de thèse de doctorat, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Je remercie Monsieur Jean-Marc Heintz, Professeur à l'ENSCBP-Bordeaux INP et directeur adjoint de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, d'avoir accepté de présider le jury de thèse.

Je tiens également à adresser mes sincères remerciements à Messieurs Francis Rebillat, Professeur à l'Université de Bordeaux, et Michel Vilasi, Professeur à l'Université de Lorraine, d'avoir jugé ces travaux de recherche en qualité de rapporteurs.

Je remercie Marianne Balat-Pichelin d'avoir accepté d'examiner ce travail et également d'avoir consacré une partie de son temps aux essais d'oxydations.

Ensuite, j'exprime mes chaleureux remerciements à Madame Sylvie Foucaud et Messieurs Olivier Rapaud et Ludovic Charpentier, pour la qualité de leur encadrement, leur disponibilité et leurs conseils avisés pendant ces trois années. Leur soutien indéfectible a permis de mener à bien ces travaux de recherche dans un environnement chaleureux.

Je remercie Monsieur Nicolas Pradeilles pour son encadrement en qualité de tuteur pédagogique dans le cadre de la mission d'enseignement effectuée au sein de l'Institut Universitaire de Technologie de Limoges. Un grand Merci également à Romain Lucas pour son aide et ses précieux conseils.

J'adresse mes profonds remerciements aux personnes qui m'ont aidé au cours de ces trois années : Maggy Colas et Julie Cornette pour leur aide précieuse en spectroscopie Raman ; Eric Bêche et Etienne Laborde pour leur travail et leurs conseils en XPS ; Marina Soustre et Solange Degot pour leur temps consacré aux analyses thermogravimétriques ; Marion Vandenhende pour sa disponibilité lors des essais SPS. Je tiens également à remercier à Emeline Renaudie, Pierre Carles, Eloïse Hyvernaud, Yann Launay, Patrice Duport et Richard Mayet pour leur aide au quotidien sur les différentes installations du laboratoire.

Je remercie ensuite tous mes collègues pour leur soutien et leur bonne humeur : Tiphaine B, Mariana M, Vincent L, Loïck B, Benjamin C, Lucas V, Camille P, Léna R, Mariana T, Séverin C, Adrien H, Remy B, Baptiste C, Benjamin T, Jérémy M, Marie A, Inaki C, Noberto L, Chantal D, Jean-René D, Sébastien C, Cyril C, Maxime B, David L, Tatiana T, Lizeth M, Amélie P, Rémi B, Romain T.

Enfin, je termine par remercier mes parents, mon frère Hugo et Florian pour leur soutien sans faille tout au long de ces trois années. Merci également au reste de ma famille et à amis d'avoir été toujours présents.





# Sommaire



<b>Sommaire</b> .....	<b>7</b>
<b>Introduction générale</b> .....	<b>13</b>
<b>Chapitre I : Synthèse bibliographique</b> .....	<b>17</b>
<b>1. Introduction</b> .....	<b>18</b>
<b>2. Conditions environnementales et solutions envisagées</b> .....	<b>18</b>
<b>2.1. Conditions environnementales</b> .....	<b>18</b>
<b>2.2. Propriétés requises pour un système de protection</b> .....	<b>20</b>
<b>2.3. Matériaux candidats pour de telles applications</b> .....	<b>22</b>
2.3.1. Matériaux utilisés actuellement .....	22
2.3.2. Les UHTCs .....	23
2.3.3. Les composites (Hf/Zr)B <sub>2</sub> -SiC .....	24
<b>3. Elaboration des composites (Hf/Zr)B<sub>2</sub>-SiC</b> .....	<b>27</b>
<b>3.1. Exigences pour la protection</b> .....	<b>27</b>
<b>3.2. Mise en forme des composites</b> .....	<b>28</b>
3.2.1. Effet des conditions de frittage .....	28
3.2.2. Effet des phases initiales.....	29
3.2.3. Mécanismes de densification.....	30
<b>4. Oxydation des composites (Hf/Zr)B<sub>2</sub>-SiC</b> .....	<b>31</b>
<b>4.1. Dispositifs utilisés pour l'oxydation</b> .....	<b>31</b>
<b>4.2. Comportement sous air des monolithes</b> .....	<b>32</b>
4.2.1. Oxydation de (Hf/Zr)B <sub>2</sub> .....	32
4.2.2. Oxydation de SiC.....	34
4.2.2.1. <i>Oxydation passive du SiC</i> .....	34
4.2.2.2. <i>Oxydation active du SiC et transitions</i> .....	35
4.2.2.3. <i>Diffusion de l'oxygène dans le réseau vitreux formé</i> .....	38
<b>4.3. Comportement sous air des composites (Hf/Zr)B<sub>2</sub>-SiC</b> .....	<b>39</b>
4.3.1. Structure de l'oxyde formé .....	40
4.3.1.1. <i>Sous oxygène moléculaire</i> .....	40
4.3.1.2. <i>Sous oxygène atomique</i> .....	48
4.3.2. Formation des différentes couches .....	50
4.3.2.1. <i>Formation et évolution du verre en surface</i> .....	50
4.3.2.2. <i>Formation de la couche déplétée</i> .....	51
<b>4.4. Suivis cinétiques des oxydations</b> .....	<b>53</b>
<b>5. Démarche scientifique</b> .....	<b>57</b>
<b>Chapitre II : Matières premières et techniques expérimentales</b> 61	
<b>1. Introduction</b> .....	<b>62</b>
<b>2. Techniques de caractérisation</b> .....	<b>62</b>
<b>2.1. Analyses élémentaires</b> .....	<b>62</b>
<b>2.2. Poussée d'Archimède</b> .....	<b>62</b>

2.3.	Diffraction des rayons X (DRX) .....	63
2.4.	Microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse dispersive en énergie (EDS) 64	
2.5.	Taille de grains .....	65
2.6.	Spectroscopie Raman.....	66
2.7.	Spectroscopie de photo-électrons (XPS) .....	70
3.	Elaboration des composites (Hf/Zr)B <sub>2</sub> -SiC .....	71
3.1.	Matières premières pulvérulentes .....	71
3.1.1.	HfB <sub>2</sub> .....	72
3.1.2.	ZrB <sub>2</sub> .....	73
3.1.3.	SiC .....	74
3.2.	Préparation des mélanges de poudres pour les composites (Hf/Zr)B <sub>2</sub> -SiC ..	75
3.2.1.	Broyage de HfB <sub>2</sub> .....	76
3.2.2.	Mélange des poudres .....	79
3.3.	Mise en forme des composites (Hf/Zr)B <sub>2</sub> -SiC.....	80
3.3.1.	Principe général du Spark Plasma Sintering (SPS) .....	80
3.3.2.	Présentation de la mise en forme par SPS .....	81
4.	Dispositifs d'oxydation des composites (Hf/Zr)B <sub>2</sub> -SiC.....	82
4.1.	Choix des dispositifs et des températures d'oxydation.....	82
4.2.	Oxydations au four solaire d'Odeillo .....	83
4.2.1.	Montage REHPTS (oxygène moléculaire) .....	84
4.2.2.	Montage MESOX (oxygène atomique).....	85
4.2.3.	Mesures d'émissivité .....	86
4.3.	Suivi du comportement des matériaux sous air (ATG).....	88

## Chapitre III : Elaboration des composites HfB<sub>2</sub>-SiC et ZrB<sub>2</sub>-SiC

.....	93	
1.	Introduction.....	94
2.	Mise en forme par Spark Plasma Sintering (SPS).....	94
2.1.	Optimisation des paramètres de frittage pour les oxydations ( $\Phi = 13$ mm) 95	
2.1.1.	Choix des conditions de frittage initiales .....	95
2.1.1.1.	Cas des matériaux à base de HfB <sub>2</sub> .....	95
2.1.1.2.	Cas des matériaux à base de ZrB <sub>2</sub> .....	100
2.1.2.	Influence de la composition et de la nature du borure.....	102
2.2.	Conditions de frittage pour les mesures d'émissivité ( $\Phi = 25$ mm) .....	103
3.	Caractérisations microstructurales des massifs.....	107
3.1.	Distribution des phases primaires et secondaires .....	107
3.1.1.	Cas des composites HfB <sub>2</sub> -SiC .....	108
3.1.2.	Cas des composites ZrB <sub>2</sub> -SiC.....	109
3.2.	Evolution des tailles de grains.....	110
4.	Conclusion .....	114

<b>Chapitre IV : Comportement des composites HfB<sub>2</sub>-SiC et ZrB<sub>2</sub>-SiC sous oxygène moléculaire.....</b>	<b>117</b>
<b>1. Introduction.....</b>	<b>118</b>
<b>2. Oxydation des composites HfB<sub>2</sub>-SiC et ZrB<sub>2</sub>-SiC au four solaire (REHPTS) .....</b>	<b>119</b>
2.1. Influence du système sur le comportement à l'oxydation : approche macroscopique.....	120
2.2. Influence de la composition sur le comportement à l'oxydation : approche microscopique.....	125
2.2.1. Comparaison des résultats obtenus par ATG et au REHPTS .....	125
2.2.2. Cinétiques d'oxydation de toutes les compositions du système HfB <sub>2</sub> -SiC	128
2.2.2.1. Isothermes à 1450 K et 1550 K.....	128
2.2.2.2. Isothermes à 1800 K .....	133
2.2.3. Cinétiques d'oxydation de toutes les compositions du système ZrB <sub>2</sub> -SiC.	135
2.2.3.1. Isothermes à 1450 K et 1550 K.....	136
2.2.3.2. Isothermes à 1800 K .....	138
<b>3. Etude du comportement sous oxygène moléculaire du composite H80S20.....</b>	<b>139</b>
3.1. Influence de la température jusqu'à 1900 K .....	140
3.1.1. Sur l'état des surfaces oxydées .....	140
3.1.2. Sur les sections oxydées .....	146
3.1.3. Sur les cinétiques d'oxydation.....	148
3.2. Mécanismes d'oxydation à 1850 K pendant un cycle simple .....	149
3.3. Comportement au cyclage à 1800 K et 1850 K.....	155
3.4. Mécanismes d'oxydation au cyclage à 1850 K .....	156
<b>4. Etude du comportement sous oxygène moléculaire du composite Z70S30 .....</b>	<b>159</b>
4.1. Influence de la température de 1450 K à 1800 K.....	160
4.1.1. Sur l'état des surfaces oxydées .....	160
4.1.2. Sur les cinétiques d'oxydation.....	163
4.2. Influence de la température de 1850 K à 2000 K.....	166
4.3. Mécanismes d'oxydation à 1800 K pendant un cycle simple .....	170
4.4. Comportement au cyclage à 1800 K.....	174
4.5. Mécanismes d'oxydation au cyclage à 1800 K .....	175
<b>5. Conclusion .....</b>	<b>177</b>
 <b>Chapitre V : Comportement des composites HfB<sub>2</sub>-SiC et ZrB<sub>2</sub>-SiC sous oxygène atomique.....</b>	 <b>183</b>
<b>1. Introduction.....</b>	<b>184</b>
<b>2. Oxydation des composites HfB<sub>2</sub>-SiC et ZrB<sub>2</sub>-SiC sous oxygène atomique (MESOX) .....</b>	<b>185</b>

2.1. Choix des compositions à étudier .....	185
2.2. Influence du système et de la composition sur le comportement à l'oxydation : approche macroscopique .....	186
<b>3. Etude du comportement du système HfB<sub>2</sub>-SiC sous oxygène atomique.....</b>	<b>188</b>
3.1. Influence de la température .....	188
3.1.1. Sur les surfaces oxydées .....	188
3.1.1.1. Cas du composite H80S20 .....	188
3.1.1.2. Cas du composite H70S30 .....	192
3.1.2. Sur les sections oxydées .....	194
3.2. Influence de la composition.....	199
<b>4. Etude du comportement du système ZrB<sub>2</sub>-SiC sous oxygène atomique.....</b>	<b>201</b>
4.1. Influence de la température .....	201
4.1.1. Sur les surfaces oxydées .....	202
4.1.1.1. Cas du composite Z80S20.....	202
4.1.1.2. Cas du composite Z70S30.....	204
4.1.2. Sur les sections oxydées .....	208
4.2. Influence de la composition.....	211
<b>5. Comparaison de la tenue à l'oxydation des deux systèmes sous oxygène atomique et moléculaire.....</b>	<b>213</b>
5.1. Cas du composite H80S20 .....	213
5.2. Cas du composite Z70S30.....	215
<b>6. Conclusion .....</b>	<b>218</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>221</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>227</b>
Annexe 1 .....	228
Annexe 2 .....	231
Annexe 3 .....	232
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>245</b>





# Introduction générale

Dans des domaines d'applications tels que l'aéronautique et l'aérospatial, les matériaux structuraux sont soumis à des conditions environnementales et de température très sévères. Plus précisément, dans le cas de l'aéronautique, certains éléments peuvent subir des températures allant jusqu'à 1700-1800 K, sous oxygène moléculaire et à pression atmosphérique. Concernant les applications aérospatiales, notamment les rentrées atmosphériques, les matériaux sont exposés à des conditions extrêmes s'apparentant à des élévations de températures pouvant atteindre 2400 K, à de faibles pressions partielles d'oxygène et à une atmosphère très réactive constituée principalement d'oxygène atomique. Dans ces deux cas, le défi consiste à améliorer les performances (durée de vie, résistance aux attaques chimiques, aux chocs thermiques et mécaniques) des matériaux actuellement utilisés, tels que les composites C/C et C/SiC. En effet, malgré leurs faibles densités et leurs ténacités élevées, ces derniers sont très sensibles à l'oxydation dès 673 K, et ce, en fonction de la pression partielle d'oxygène.

Depuis plusieurs dizaines d'années, les systèmes HfB<sub>2</sub>-SiC et ZrB<sub>2</sub>-SiC se sont avérés très prometteurs pour ces domaines d'application, notamment en tant que revêtement des composites C/C et C/SiC. En effet, lorsqu'elles sont soumises à un phénomène d'oxydation, les céramiques HfB<sub>2</sub>-SiC et ZrB<sub>2</sub>-SiC présentent la capacité de former un verre protecteur en surface, diminuant la diffusion de l'oxygène en profondeur. Cette couche couvrante permet de limiter la dégradation du matériau lors de son utilisation en condition extrême. Toutefois, le comportement à l'oxydation de ces composites dépend, non seulement, des caractéristiques du matériau initial (composition, microstructure, densité relative), mais également de la technique d'oxydation utilisée et des paramètres imposés (température, nature de l'atmosphère, temps de maintien, vitesses de montée et de descente en température, etc). Ces facteurs sont souvent à l'origine de désaccords entre les auteurs.

L'objectif de cette thèse réside dans l'étude du comportement à l'oxydation de différentes nuances de composites HfB<sub>2</sub>-SiC et ZrB<sub>2</sub>-SiC, homogènes en termes de microstructure et de densité relative, ces derniers étant soumis à des conditions sévères proches de celles atteintes dans les domaines de l'aéronautique et de l'aérospatial. Pour cela, l'élaboration de ces matériaux sera, tout d'abord, contrôlée depuis la sélection des poudres initiales jusqu'aux massifs obtenus. De plus, des dispositifs d'oxydation adaptés seront utilisés. Enfin, des techniques de caractérisation complémentaires seront employées pour étudier le comportement de ces systèmes et ainsi proposer des mécanismes d'oxydation.

Un premier chapitre, consacré à l'étude bibliographique des systèmes HfB<sub>2</sub>-SiC et ZrB<sub>2</sub>-SiC, mettra en exergue les études existantes et les verrous scientifiques associés à

l'élaboration des massifs ainsi qu'à leur oxydation. Face à ces problématiques, des solutions seront envisagées et présentées dans les quatre chapitres suivants.

Un second chapitre présentera les poudres de départ aux granulométries contrôlées ainsi que les dispositifs utilisés pour élaborer des matériaux homogènes. De plus, des moyens d'oxydation des échantillons seront mis en place pour traduire au mieux les conditions de fonctionnement des matériaux. Le choix des techniques de caractérisation employées pour les diverses études présentées dans ce manuscrit sera également justifié.

Un troisième chapitre abordera la mise en forme des composites  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$  et  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ . Afin de conduire à une étude précise de l'oxydation de ces matériaux, plusieurs compositions seront densifiées en faisant varier la quantité de SiC ajoutée aux diborures. Une optimisation des paramètres de frittage utilisés pour la densification de chaque nuance sera réalisée et détaillée, l'objectif étant de disposer de matériaux identiques en termes de densité relative et de microstructure. Cette étape d'optimisation a pour but d'éliminer la porosité et de limiter la croissance granulaire lors de la densification. Les disparités obtenues entre les deux systèmes et les différentes compositions seront confrontées et justifiées.

Des tests d'oxydation sous oxygène moléculaire, à pression atmosphérique et jusqu'à 2000 K, feront l'objet d'un quatrième chapitre. Ces essais permettront de s'approcher des conditions auxquelles sont soumis certains éléments constituant les chambres de combustion des moteurs dans l'aéronautique. Les résultats obtenus permettront de sélectionner la nuance présentant la meilleure résistance à l'oxydation pour chacun des systèmes et de déterminer sa température maximale d'utilisation. Enfin, à l'aide de plusieurs techniques de caractérisation complémentaires, des mécanismes d'oxydation seront proposés.

Le cinquième chapitre, quant à lui, sera dédié aux traitements de 1800 K à 2200 K, sous oxygène atomique et faibles pressions partielles d'oxygène. Ces essais, réalisés à l'aide d'un plasma, auront pour objectif de simuler les conditions de rentrée atmosphérique. La caractérisation des matériaux mettra en évidence la nuance optimale pour chacun des systèmes ainsi que sa température maximale d'utilisation.

Ce manuscrit se terminera par une conclusion générale qui reprendra les principaux résultats obtenus dans les différents chapitres. Enfin, des perspectives à ce travail seront proposées.



# Chapitre I : Synthèse bibliographique

## 1. Introduction

Ce premier chapitre a pour but de synthétiser, de manière aussi exhaustive que possible, les études présentes dans la littérature portant sur la protection des matériaux utilisés à des températures très élevées, notamment dans les applications aéronautiques et aérospatiales. Une première partie détaillera les conditions environnementales auxquelles sont soumis les véhicules et, à travers une présentation des diverses catégories de matériaux candidats, celle-ci ciblera et justifiera le choix des composites (Hf/Zr)B<sub>2</sub>-SiC. La deuxième section de cette synthèse bibliographique concernera leur mise en forme par différentes techniques. L'étude de ces matériaux fera l'objet d'une troisième partie, à travers le comportement sous air standard et dissocié des monolithes puis des composites. Enfin, les différents verrous scientifiques inhérents à chacune de ces étapes seront exposés et des solutions seront envisagées dans une dernière section consacrée à la démarche scientifique suivie dans ce manuscrit.

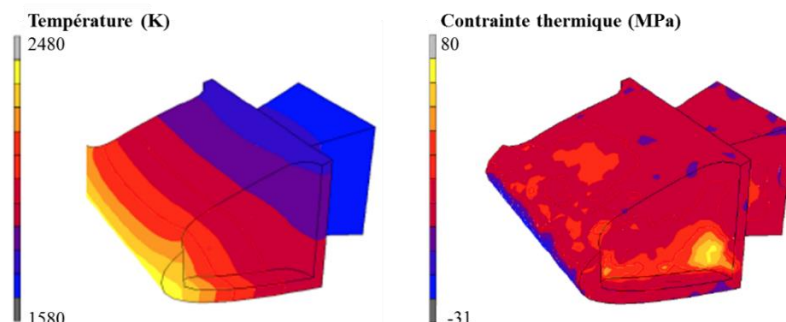
## 2. Conditions environnementales et solutions envisagées

### 2.1. Conditions environnementales

Parmi les applications à très haute température, l'aéronautique et l'aérospatial constituent deux larges domaines d'étude. Plus précisément, certaines pièces des véhicules utilisés pour l'aéronautique, notamment les éléments de chambre de combustion des moteurs, peuvent atteindre des températures de l'ordre de 1700-1800 K. Dans les conditions aéronautiques, les engins fonctionnent sous air et à pression atmosphérique. Une telle élévation de température dans l'atmosphère terrestre entraîne une consommation des matériaux par l'oxygène moléculaire. Il est donc nécessaire d'utiliser des matériaux ultra-réfractaires et résistants vis-à-vis de l'oxydation à pression atmosphérique.

Dans les applications aérospatiales, les véhicules hypersoniques sont soumis, durant leur utilisation, à des conditions environnementales très sévères de températures, d'atmosphères réactives et de contraintes mécaniques. Lors du décollage, la navette traverse l'atmosphère rapidement, après quelques minutes, et selon des vitesses suffisamment faibles pour ne pas générer une forte élévation de température. En revanche, les rentrées atmosphériques des engins spatiaux représentent un réel défi de par le maintien de l'intégrité de l'appareil et de sa résistance aux conditions extrêmes. En effet, les véhicules passent du vide spatial à l'atmosphère terrestre à des vitesses hypersoniques (Mach > 5, où Mach

correspond au rapport entre la vitesse du véhicule et la célérité du son dans l'air) et sont exposés à des échauffements convectifs extrêmes dus à l'onde de choc qui fait s'élever la densité, la pression, la température et l'enthalpie statique des gaz s'écoulant sur la surface, et ce, jusqu'à une dizaine de minutes, selon la taille et le poids du véhicule [1]. Plus précisément, l'onde de choc formée lors du passage du vide à l'air, et ce, à des vitesses hypersoniques, est liée à l'apparition de zones en surpression autour de la navette. Ce phénomène est responsable de l'élévation de température pouvant atteindre jusqu'à 2400 K au niveau du nez de l'engin et des bords d'attaque comme le montre la **Figure I - 1** [2]. Il peut également entraîner la dissociation des molécules d'oxygène en oxygène atomique très réactif. En effet, à des valeurs d'enthalpie suffisamment élevées, le gaz peut se dissocier et s'ioniser. Dans l'air, ce phénomène correspond à la dissociation des molécules de dioxygène ( $O_2$ ) et de diazote ( $N_2$ ) qui deviennent alors des atomes d'oxygène (O) et d'azote (N) très réactifs. De par leurs faibles énergies de liaisons,  $491 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour  $O_2$  contre  $944 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour  $N_2$ , les molécules de  $O_2$  se dissocient à plus faibles enthalpies que les molécules de  $N_2$ . La recombinaison exothermique de ces atomes à la surface peut contribuer à l'échauffement aérothermique enduré par un matériau. L'ensemble de ces phénomènes est assimilé à un plasma.



**Figure I - 1. Schémas représentant les gradients de températures et de contraintes thermiques d'un bord d'attaque de véhicule hypersonique [2].**

La température et les contraintes appliquées varient selon l'angle de pénétration dans l'atmosphère [3]. Ce dernier est généralement imposé autour de  $3^\circ$  par rapport à l'horizontale. Il doit être faible pour limiter les contraintes lors de l'entrée dans l'atmosphère, mais suffisamment grand pour que le véhicule franchisse cette zone et ne rebondisse pas dessus. Pour faciliter leur utilisation à des vitesses hypersoniques, les engins spatiaux doivent présenter des bords d'attaque pointus et être construits à partir de matériaux légers [4]. Ces caractéristiques facilitent leur maniabilité et leurs performances. Cependant, les pièces présentant des angles aigus sont soumises à des températures plus élevées (**Figure I - 1**), provoquant une plus grande vulnérabilité de ces matériaux lors de leur utilisation [1]. Ainsi,

il est nécessaire que ces composants soient résistants aux chocs thermiques et à la flexion [5]. Il est à noter que les véhicules hypersoniques sont conçus pour fonctionner dans des environnements de flux laminaires. Si l'écoulement devient turbulent, le chauffage convectif en surface peut augmenter considérablement [1].

## 2.2. Propriétés requises pour un système de protection

Les conditions environnementales décrites ci-dessus attestent de l'exposition sévère des moteurs utilisés dans l'aéronautique et des engins spatiaux lors des rentrées atmosphériques, nécessitant l'utilisation de matériaux capables d'y résister. Or, comme précisé précédemment, les véhicules doivent être fabriqués à partir de matériaux présentant, notamment, de bonnes propriétés mécaniques et chimiques. Actuellement, les composites carbone/carbone (C/C) sont utilisés principalement pour leur faible densité et leur ténacité élevées. De plus, à haute température, ces matériaux présentent un coefficient de dilatation thermique faible ainsi qu'une conductivité thermique et une résistance élevée aux chocs thermiques. Bien que les composites C/C soient stables jusqu'à 3200 K dans des atmosphères inertes et sous vide, dès 673 K sous atmosphère oxydante, ils sont sensibles à l'oxydation et cela se traduit par le dégagement de monoxyde de carbone ( $\text{CO}_{(g)}$ ) et/ou de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_{2(g)}$ ). Cette volatilisation d'espèces gazeuses provoque une augmentation de la porosité et donc une accélération de l'oxydation. Ainsi, les recherches actuelles portent sur la protection de ces composites à travers, notamment, le revêtement de leur surface par des matériaux ultra-réfractaires non-oxydes, tels que le carbure de silicium (SiC) ou encore le nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Toutefois, leur résistance à l'oxydation chute brutalement dès 1873 K et leur durée de vie dans des environnements sévères sont limitées [6].

Dans le domaine de l'aéronautique, l'intérêt réside donc dans l'élaboration de matériaux capables de résister à des températures pouvant atteindre 1700-1800 K sous air à pression atmosphérique. Dans le domaine aérospatial, le défi consiste, quant à lui, à améliorer les performances des matériaux structuraux en service à haute température (jusqu'à 2400 K) sous air dissocié hautement réactif pendant le temps d'une rentrée atmosphérique, à savoir une dizaine de minutes. Dans ces domaines d'application, ces matériaux doivent également être capables de résister à plusieurs fonctionnements successifs pendant une durée totale de 40 000 heures, dont plus de 20 000 heures d'exposition aux contraintes thermiques maximales [7]. Afin d'estimer la capacité des matériaux à remplir les exigences des applications hypersoniques, plusieurs aspects doivent être étudiés tels que les propriétés thermiques, mécaniques, surfaciques (rugosité de surface) ainsi que leur comportement à l'oxydation [6].



Parmi les propriétés thermiques pouvant définir un matériau, la conductivité thermique et le coefficient d'expansion thermique sont des paramètres clés, influençant le transfert de chaleur ainsi que les propriétés thermomécaniques. Une conductivité thermique élevée est nécessaire afin de libérer la chaleur emmagasinée sur une zone ponctuelle en la redirigeant vers une surface plus grande, d'où elle pourra être évacuée par rayonnement vers l'atmosphère [8]. Une conductivité thermique élevée permet également d'augmenter la résistance aux chocs thermiques en diminuant les gradients de température et les contraintes thermiques au sein du matériau [7]. La conductivité thermique d'un matériau dépend de nombreuses caractéristiques physico-chimiques (composition, microstructure, quantité de défauts et d'impuretés, résistance de contact entre les grains et la porosité) [1], il est donc difficile de connaître précisément ces valeurs. D'une manière générale, des conductivités thermiques supérieures à  $14,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (valeur de l'Inconel 617, des composites C/C revêtus SiC) sont attendues. Le coefficient d'expansion thermique, quant à lui, définit le phénomène de dilatation d'une espèce lorsque celle-ci est soumise à une variation de température. Dans les applications décrites ici, les matériaux structuraux sont soumis au phénomène d'oxydation, entraînant une modification de leur composition chimique. La différence de coefficients d'expansion thermique entre les phases initiales et les espèces formées peut entraîner une dégradation partielle ou totale du matériau. En résumé, les applications aéronautiques et aérospatiales requièrent l'utilisation de matériaux structuraux possédant une conductivité thermique élevée et une comptabilité des coefficients d'expansion thermique avec les produits formés lors de l'exposition à l'atmosphère.

Dans les applications citées, les propriétés mécaniques requises se caractérisent principalement par des ténacités (supérieure à  $20 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  [5]) et des résistances aux chocs thermiques élevées. Il est à noter que les propriétés thermiques et mécaniques sont complémentaires puisqu'une conductivité thermique et résistance élevées du matériau, couplées à un module d'Young et un coefficient d'expansion thermique faibles, augmentent la résistance aux chocs thermiques [5].

Par ailleurs, l'état de surface du matériau de départ est un paramètre clé durant le phénomène d'oxydation. En effet, la rugosité peut avoir un réel effet sur l'écoulement du fluide en modifiant l'écoulement laminaire en un écoulement turbulent, entraînant ainsi un chauffage convectif de surface considérable. D'une manière plus générale, les propriétés surfaciques dépendent fortement de l'élaboration du matériau. De plus, elles sont susceptibles de changer sous l'effet d'un flux à haute enthalpie puisque ce dernier peut provoquer des modifications de topologie de surface, de microstructure et de composition chimique dues à

des réactions d'oxydation, des processus de volatilisation et des changements de phase [1]. Bien que les propriétés thermiques, mécaniques et surfaciques soient des notions essentielles pour les applications aérospatiales, la résistance à l'oxydation reste prépondérante pour les matériaux structuraux. En effet, l'exposition à une atmosphère oxydante à très haute température (environ 1700-1800 K pour les applications aéronautiques et jusqu'à 2400 K pour les rentrées atmosphériques) requiert l'utilisation de matériaux, non seulement réfractaires, mais également les plus résistants possibles vis-à-vis de l'oxydation.

Finalement, les applications aéronautiques et hypersoniques engendrent des interactions complexes entre les matériaux et l'environnement aérothermodynamique. L'enjeu réside donc dans l'utilisation de matériaux ultra-réfractaires, résistants à l'oxydation et présentant de bonnes propriétés thermiques, mécaniques et surfaciques.

### 2.3. Matériaux candidats pour de telles applications

#### 2.3.1. Matériaux utilisés actuellement

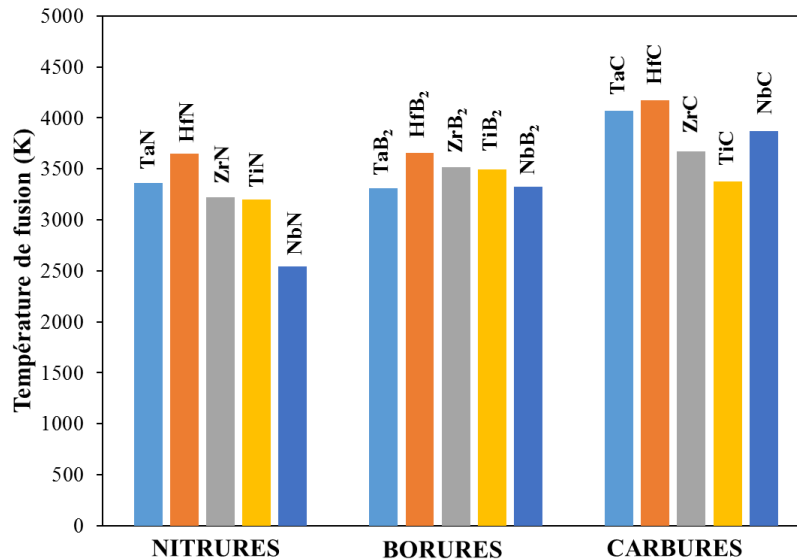
Actuellement, les matériaux structuraux utilisés dans des environnements oxydants à hautes températures se limitent principalement aux composites C/C. Leurs limitations, détaillées dans la partie 2.2, montrent l'intérêt de développer la recherche autour d'autres matériaux. Des dérivés, tels que les composites C/SiC et SiC/SiC, sont également employés, mais le fonctionnement des matériaux à base de silicium est limité à 1900 K, température à partir de laquelle la silice peut commencer à fondre et à se volatiliser sous forme de SiO gazeux [9]. Ces différents phénomènes d'oxydation du carbure de silicium seront discutés ultérieurement.

Depuis les années 60, les recherches se concentrent sur l'application d'une protection externe à ces composites afin d'améliorer leur durée de vie en service. Plusieurs études se sont concentrées sur certains métaux réfractaires [10] [11]. En effet, ils présentent des propriétés intéressantes à haute température, à savoir des résistances mécaniques, à l'usure et à la corrosion élevées. Le rhénium (Re), par exemple, est un candidat potentiel car il regroupe toutes ces propriétés [10]. Cependant, celui-ci possède une densité élevée, une faible résistance à l'oxydation à des températures élevées et sa mise en forme s'avère difficile à mettre en œuvre. Une étude a été présentée dans la littérature [11] sur des matériaux contenant du silicium (Si), de l'aluminium (Al) et du chrome (Cr). Par ailleurs, les recherches menées sur les siliciures n'ont pas été concluantes. Packer [11] a estimé la température maximale d'utilisation des revêtements à base de MoSi<sub>2</sub> trop basse (environ 2073 K) pour résister à des

environnements hypersoniques à pression atmosphérique. Des alliages Hf-20 %at. Ta possèdent, quant à eux, une bonne résistance à l'oxydation, mais le faible point de fusion de cette composition (2273 K) limite, tout de même, leur utilisation [12].

### 2.3.2. Les UHTCs

Face à ces limitations, l'utilisation des céramiques ultra-haute température (Ultra-High Temperature Ceramics, UHTCs) en tant que matériaux structuraux a pris tout son sens. En effet, de par leurs propriétés remarquables, les UHTCs, constitués des borures, carbures et nitrures ( $ZrB_2$ ,  $HfB_2$ ,  $ZrC$ ,  $HfC$ ,  $TaC$ ,  $HfN$ ), suscitent de plus en plus d'intérêt. Ces matériaux sont caractérisés par des températures de fusion (**Figure I - 2**) et des duretés élevées, une inertie chimique ainsi que de bonnes résistances à l'oxydation dans des environnements sévères [6]. Les études autour de cette famille de céramiques ont commencé dans les années 1950s dans des laboratoires russes et américains [13] [14].



**Figure I - 2. Températures de fusion des UHTCs.**

Les carbures réfractaires tels que HfC, ZrC et TaC sont présentés comme étant des candidats potentiels pour des applications structurales à hautes températures, grâce à leurs températures de fusion élevées. De plus, ils ne subissent pas de changement de phase à l'état solide, possèdent une excellente résistance aux chocs thermiques et une bonne tenue mécanique à haute température. Cependant, les carbures peuvent facilement absorber de grandes quantités d'oxygène dans leur matrice, faisant d'eux des matériaux sensibles à l'oxydation en-dessous de 2073 K [13]. De plus, la couche d'oxyde formée en surface au-dessus de 2073 K est poreuse, donc inefficace pour lutter contre l'oxydation. L'ajout de SiC à ces carbures n'a d'ailleurs pas permis de résoudre le problème d'oxydation rapide.

2.3.3. Les composites (Hf/Zr)B<sub>2</sub>-SiC

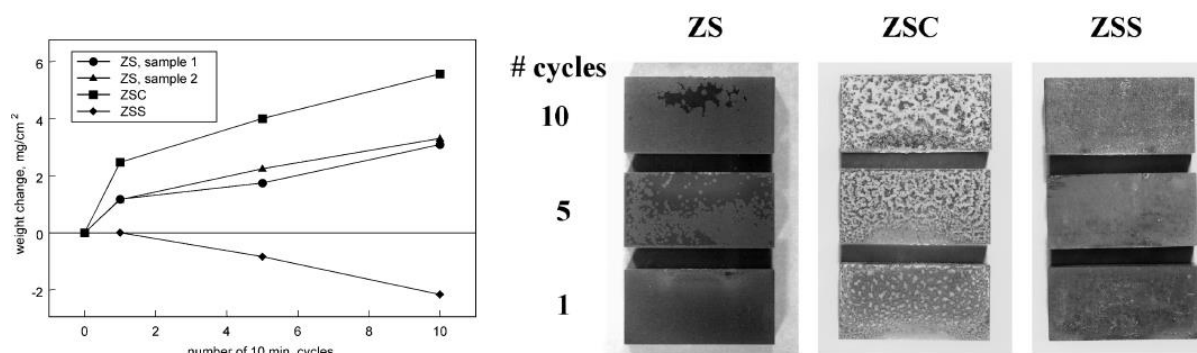
Les études menées depuis les années 1950s ont révélé que, parmi les UHTCs, les borures du groupe IVb sont les plus résistants à l'oxydation [15], plus particulièrement HfB<sub>2</sub> et ZrB<sub>2</sub>. Kaufman et Clougherty [16] ont d'ailleurs reporté l'influence du borure utilisé, et donc de l'oxyde formé, sur les températures d'oxydation, et affirmé que HfB<sub>2</sub> est plus résistant à l'oxydation que ZrB<sub>2</sub>. Les borures possèdent également des conductivités thermiques supérieures à celles des carbures et des nitrures. Couplées à un module d'Young élevé, leurs conductivités thermiques confèrent à ces matériaux une bonne résistance aux chocs thermiques [9]. Le **Tableau I - 1** recense, notamment, les principales propriétés des borures d'hafnium et de zirconium. Ceux-ci présentent des valeurs élevées de température de fusion, de module d'Young et de conductivité thermique, faisant d'eux des candidats très intéressants pour les applications visées dans ce travail. Toutefois, leurs masses volumiques (11,2 g.cm<sup>-3</sup> pour HfB<sub>2</sub> et 6,1 g.cm<sup>-3</sup> pour ZrB<sub>2</sub>) sont supérieures à celles des composites C/C ou C/SiC (1,8 g.cm<sup>-3</sup> et 2,5 g.cm<sup>-3</sup>, respectivement) utilisés dans les domaines aéronautiques et aérospatiaux. Lorsque les diborures sont utilisés seuls sous atmosphère oxydante, le sesquioxyde de bore liquide formé est présent jusqu'à 1373 K et se volatilise au-dessus de cette température, laissant ainsi une couche poreuse d'oxyde métallique [17]. Ainsi, depuis quelques années, des études [6], [18]–[23] s'orientent vers l'ajout de phases, telles que Nb, C ou SiC, pour améliorer la résistance à l'oxydation des diborures. D'après le **Tableau I - 1**, l'ajout de carbure de silicium aux diborures permettrait de diminuer la masse volumique du composite et également d'augmenter sa conductivité thermique en-dessous de 1300 K. Des valeurs supérieures à celle de l'Inconel 617 et des composites C/C revêtus avec du SiC (14,5 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) sont largement atteintes.

	HfB <sub>2</sub>	ZrB <sub>2</sub>	SiC
<b>Température de fusion ou dissociation (K)</b>	3650 [4]	3520 [24]	2820 [7]
<b>Masse volumique (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	11,2 [7]	6,1 [6]	3,2 [7]
<b>Module d'Young (GPa)</b>	530 [25]	489 [26]	448 [25]
<b>Conductivité thermique (W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)</b>	<b>293 – 1300 K</b>		
	105 – 60 [27]	84 – 82 [27]	114 – 36 [27]

**Tableau I - 1. Propriétés principales de HfB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub> et SiC.**

Un premier travail, mené par Clougherty [13], a permis d'étudier l'influence du SiC sur la résistance à l'oxydation de  $\text{HfB}_2$  et  $\text{ZrB}_2$ . En étudiant différentes compositions, présentant entre 5 et 50 %vol. de SiC, l'auteur a mis en évidence une meilleure résistance à l'oxydation des matériaux contenant entre 20 et 35 %vol. de SiC par rapport aux diborures monolithiques. Plus récemment, de nombreux travaux de recherches [20], [22], [28]-[29], [30], s'appuyant sur des études plus anciennes [31], ont été présentés dans la littérature et n'ont pas tous mené aux mêmes conclusions. La quantité de SiC optimale à ajouter au borure pour conduire à la protection contre l'oxydation la plus efficace reste encore mal définie, elle se situerait entre 15 et 30 %vol. de SiC. Toutefois, la littérature s'accorde à dire que l'oxydation des composites  $(\text{Hf/Zr})\text{B}_2\text{-SiC}$  conduit à la formation d'un verre borosilicaté protecteur en surface, limitant la diffusion de l'oxygène.

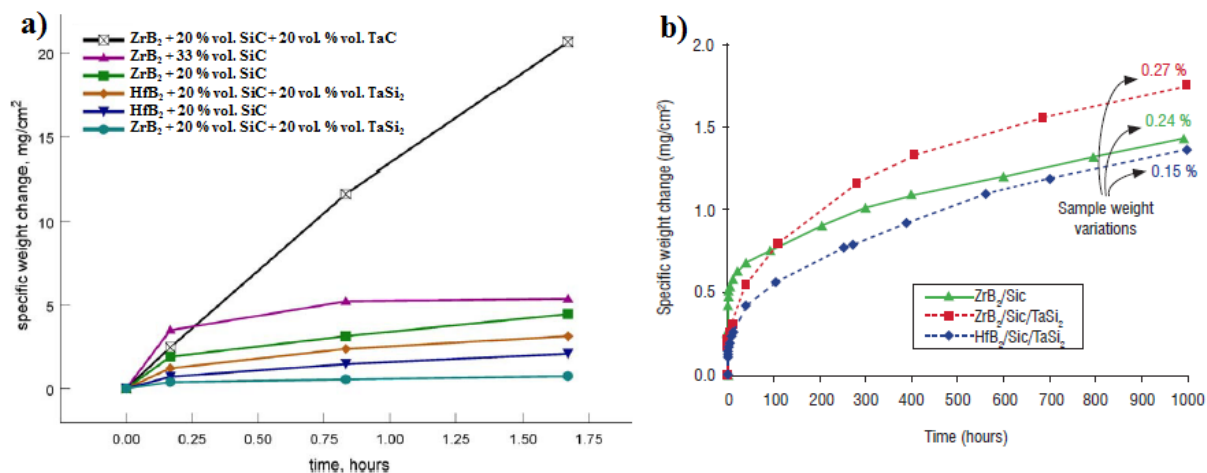
Plusieurs ajouts aux composites  $(\text{Hf/Zr})\text{B}_2\text{-SiC}$  ont également ont été étudiés dans la littérature mais n'ont pas permis d'apporter de réelles améliorations. En 2002, Levine et al. [18] ont étudié séparément l'ajout de carbone (30 %vol.) et de fibres de SiC au composite  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  et ont montré que cette addition était néfaste pour le matériau. Cela se traduit par des gains de masse élevés jusqu'à 1600 K et des pertes de masse dès 2200 K (**Figure I - 3**). Ces pertes de masse sont caractéristiques d'un régime dit « de récession ». De même, plus récemment, Opeka et al. [32] expliquent que les ajouts de carbone (entre 5 et 50 %vol.), de Cr (10 %mol.), d'Al (20 %mol.) et de Ta (30 %mol.) augmentent la résistance thermique des matériaux mais sont préjudiciables pour la résistance à l'oxydation.



**Figure I - 3. Variation de masse des échantillons ZS ( $\text{ZrB}_2 + 20$  %vol. SiC), ZSC ( $\text{ZrB}_2 + 14$  %vol. SiC + 30 %vol. C), ZSS ( $\text{ZrB}_2 + 20$  %vol. SiC + fibres SiC) oxydés à 1600 K [18].**

L'ajout de siliciures a également été étudié par de nombreux auteurs [7], [33], [34], notamment les siliciures de molybdène ( $\text{MoSi}_2$ ) et de tantale ( $\text{TaSi}_2$ ). Ces études ont commencé au début des années 1960s par les travaux de Shaffer [33] portant sur l'influence des siliciures de tantale (Ta), de niobium (Nb), de tungstène (W), de molybdène (Mo) et de

zirconium (Zr) sur la résistance à l'oxydation des composites  $(\text{Hf/Zr})\text{B}_2\text{-SiC}$ . Il affirme que les meilleurs résultats sont obtenus pour  $\text{MoSi}_2$  mais que cet ajout ne permet pas d'améliorer significativement le caractère protecteur de ces matériaux. L'intérêt d'ajouter 20 % vol. de  $\text{TaSi}_2$  aux composites  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  sous oxydation à 1900 K a été présenté par Opila et al. (**Figure I - 4 a**) [34]. Ils démontrent que cette amélioration est liée à la présence de Ta, et non de Si. Ils affirment également que l'ajout de  $\text{TaSi}_2$  n'est pas bénéfique dans le cas des composites  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ . L'influence de cet ajout sur l'oxydation des composites  $(\text{Hf/Zr})\text{B}_2\text{-SiC}$  à 1273 K a été présentée par Justin et Jankowiak [7]. Les variations de masse observées (**Figure I - 4 b**) mettent en évidence l'intérêt d'ajouter  $\text{TaSi}_2$  uniquement aux composites à base d'hafnium et à cette température. Finalement, ces deux travaux mettent en lumière un changement de comportement sous air des matériaux  $(\text{Hf/Zr})\text{B}_2\text{-SiC-TaSi}_2$  en fonction de la température. Ainsi, le siliciure de tantale n'est pas un matériau prometteur pour la protection contre l'oxydation. Par ailleurs, la **Figure I - 4 a** montre que l'ajout de TaC aux composites  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  ainsi que l'augmentation de la quantité initiale de SiC (33 % vol.) à  $\text{ZrB}_2$  entraînent des gains de masse supérieurs à ceux obtenus lors de l'oxydation de la composition  $\text{ZrB}_2 + 20\%$  vol. SiC.



**Figure I - 4. Cinétiques d'oxydation des composites  $(\text{Hf/Zr})\text{B}_2$  avec et sans ajout de  $\text{TaSi}_2$  et TaC à : a) 1900 K [34] et b) 1273 K [7].**

Finalement, la synthèse bibliographique des matériaux candidats met en exergue l'intérêt d'utiliser les composites  $(\text{Hf/Zr})\text{B}_2\text{-SiC}$ , sans ajout, comme barrière environnementale. Il est à noter que plusieurs auteurs décrivent le matériau à base d'hafnium comme étant le plus efficace contre l'oxydation. Cependant, le comportement sous air des deux composites n'a, à ce jour, pas été comparé précisément et relié aux différences de densité et de microstructures de départ.

### 3. Elaboration des composites (Hf/Zr)B<sub>2</sub>-SiC

Cette deuxième partie abordera la mise en forme des composites (Hf/Zr)B<sub>2</sub>-SiC sélectionnés dans cette étude. Elle définira tout d'abord les exigences à respecter lors de l'élaboration des massifs afin de mener un travail cohérent et précis. Ensuite, elle présentera les différents résultats obtenus, en termes de conditions de frittage, de densité relative et de microstructure, à l'aide de plusieurs techniques de mise en forme. Enfin, cette section exposera les mécanismes de densification de ces composites proposés dans la littérature.

#### 3.1. Exigences pour la protection

La compréhension des performances d'un matériau face à un environnement sévère passe par le contrôle de plusieurs paramètres tels que la densité, la microstructure, la présence de phases secondaires et leur répartition au sein du matériau.

Tout d'abord, les composites doivent être totalement denses pour éviter une diffusion de l'oxygène facilitée par la présence de pores débouchants et interconnectés, et donc une consommation plus rapide. De plus, l'analyse de la microstructure des matériaux aide à interpréter les performances macroscopiques d'un matériau. C'est pourquoi, il est nécessaire de contrôler la microstructure initiale des matériaux à travers la distribution des différentes phases et les tailles de grains associées, ainsi que la localisation et la taille des défauts et des pores, le cas échéant. Premièrement, dans un composite, l'homogénéité de la répartition des phases est fondamentale car elle peut influencer la réponse du matériau à un environnement particulier. A titre d'exemple, Zapata-Solvas et al. [35] montrent que la présence d'agglomérats de SiC diminue fortement le caractère protecteur des composites HfB<sub>2</sub>-SiC à 1773 K et 1873 K. Ensuite, la microstructure influence les propriétés mécaniques ainsi que le comportement à l'oxydation. Elle est dépendante, non seulement de la taille et de la distribution en taille des particules de départ, mais également des additifs et de la voie de mise en forme (vitesse de montée en température, durée, pression, température). La morphologie des grains joue également un rôle important sur les propriétés mécaniques à travers la résistance à l'endommagement. Enfin, bien qu'elles permettent, dans certains cas, de limiter le grossissement granulaire [36], les phases secondaires peuvent être défavorables lors de l'oxydation en entraînant, notamment, la formation d'oxydes non-réfractaires ou d'espèces volatiles [17], [37].



### 3.2. Mise en forme des composites

Les paramètres clés cités dans le paragraphe précédent dépendent de l'étape de mise en forme des matériaux. Des densités relatives proches de 100 % par rapport à la densité théorique sont difficiles à obtenir à cause des fortes liaisons covalentes des composites (Hf/Zr)B<sub>2</sub>-SiC présentés dans cette étude [9]. C'est pourquoi, l'application d'une pression pendant le chauffage est nécessaire [38]. La technique Hot Pressing (HP) a notamment été développée pour contrer les difficultés de frittage de certains matériaux, tels que les UHTCs. Cependant, cette méthode requiert l'utilisation de temps de palier isotherme très longs, de l'ordre de plusieurs heures, pour obtenir des matériaux denses. De plus, le maintien de la température pendant de longues durées peut engendrer un grossissement granulaire, au détriment des propriétés du matériau. Depuis une dizaine d'années, la technique de Spark Plasma Sintering (SPS) s'avère prometteuse. Des taux de densification élevés ont été obtenus pour des cycles de frittage courts, de l'ordre de quelques minutes, et à des températures inférieures à celles imposées au HP (quelques centaines de Kelvin de moins). Ainsi, le grossissement granulaire peut être limité lors de l'étape de mise en forme. Le passage d'un courant électrique permet d'augmenter significativement les cinétiques de frittage.

#### 3.2.1. Effet des conditions de frittage

Une compilation des données de littérature traitant du frittage des composites (Hf/Zr)B<sub>2</sub>-SiC par HP et SPS est présentée dans le **Tableau I - 2**.

Tout d'abord, celle-ci met en évidence que la pression constitue un paramètre essentiel pour la densification dans le cas des deux techniques ici présentées. En effet, plusieurs études montrent qu'une augmentation de la pression permet de diminuer la température et le temps de maintien et de conduire à l'obtention de matériaux denses [26], [19], voire même à l'amélioration de la densité relative dans le cas du HP [31], [39] et du SPS [19], [40]. Les travaux présentés par Han et *al.* [22] révèlent que, dans le cas de la composition 80 % vol. ZrB<sub>2</sub> + 20 % vol. SiC, des densités relatives identiques peuvent être obtenues par HP en utilisant la même pression appliquée mais en modifiant la température et le temps de maintien. En effet, en imposant 30 MPa, fritter à haute température (2473 K) pendant une durée plus courte (10 min) serait équivalent à une densification à plus basse température (2273 K) pendant plus longtemps (60 min) [22], [41]. Dans les deux cas, une faible croissance granulaire est obtenue.



Référence	Matériaux	Technique de frittage et conditions	Densité relative
Hinze <i>et al.</i> [31]	80 % vol. HfB <sub>2</sub> + 20 % vol. SiC	HP, 2473 K 20 MPa, 90 min	88 %
Monteverde et Bellosi [39]	81 % vol. HfB <sub>2</sub> + 19 % vol. SiC	HP, 2123 K 30 MPa, 20 min	95,5 %
Loehman <i>et al.</i> [4]	100 % vol. HfB <sub>2</sub>	HP, 2273 K	68-75 %
	98 % vol. HfB <sub>2</sub> + 2 % vol. SiC	34 MPa, 60 min	100 %
Monteverde <i>et al.</i> [40]	70 % vol. HfB <sub>2</sub> + 30 % vol. SiC	SPS, 2373 K 30 MPa, 2 min	< 75 %
Han <i>et al.</i> [22]	80 % vol. ZrB <sub>2</sub> + 20 % vol. SiC	HP, 2273 K	98,1 %
	70 % vol. ZrB <sub>2</sub> + 30 % vol. SiC	30 MPa, 60 min	99,8 % Faible grossissement granulaire
Han <i>et al.</i> [41]	80 % vol. ZrB <sub>2</sub> (5 µm)	HP, 2473 K	98,2 %
	+ 20 % vol. SiC (2 µm)	30 MPa, 10 min	Faible grossissement granulaire
Carney [19]	80 % vol. HfB <sub>2</sub> (4,6 µm) + 20 % vol. SiC (45-55 nm)	SPS, 2373 K 32 MPa, 17 min	99 %
Zapata- Solvás <i>et al.</i> [26]	100 % vol. ZrB <sub>2</sub> (2,5 µm)	SPS, 2273 K 50 MPa, 6 min	95,8 %
	100 % vol. HfB <sub>2</sub> (5 µm)	SPS, 2373 K 50 MPa, 5 min	99,2 %
	80 % vol. ZrB <sub>2</sub> + 20 % vol. SiC (0,7 µm)	SPS, 2223 K 50 MPa, 4 min	99,1 %
	80 % vol. HfB <sub>2</sub> + 20 % vol. SiC (0,7 µm)	SPS, 2273 K 50 MPa, 4 min	99,9 %

**Tableau I - 2. Compilation des résultats obtenus dans la littérature : conditions de frittage des composites (Hf/Zr)B<sub>2</sub>-SiC et densités relatives obtenues.**

### 3.2.2. Effet des phases initiales

Plusieurs études [4], [22], [26] s'attachent à démontrer le rôle du carbure de silicium en tant qu'ajout de frittage des diborures. A titre d'exemple, Loehman *et al.* [4] montrent que pour des paramètres de frittage équivalents par HP (2273 K, 30 MPa, 30 min), l'ajout de 2 % vol. SiC à HfB<sub>2</sub> permet l'obtention d'un matériau 100 % dense contre 65-75 % densité relative pour le diborure seul. Ensuite, pour des conditions identiques, l'augmentation de la quantité de SiC jusqu'à 30 % vol. entraîne une élévation des densités relatives [26], [22]. De plus, à pression et temps de maintien de la température similaires, l'ajout de 20 % vol. SiC à

(Hf/Zr)B<sub>2</sub> semble permettre l'obtention de matériaux denses à plus basse température (> 99 % densité relative à 2223 K) par rapport aux diborures monolithiques (95,8 % densité relative à 2273 K et 99,2 % densité relative à 2373 K pour ZrB<sub>2</sub> et HfB<sub>2</sub>, respectivement) [26].

Par ailleurs, les paramètres de frittage utilisés par Zapata-Solvas et *al.* [26] mettent en évidence des différences de comportement à la densification des monolithes et composites suivant la nature du diborure. Tout d'abord, contrairement à une étude plus ancienne [4], les auteurs ont obtenu des monolithes denses (95,8 % pour ZrB<sub>2</sub> et 99,2 % pour HfB<sub>2</sub>). Ensuite, pour des conditions de frittage similaires, les matériaux à base de borure d'hafnium requièrent l'utilisation de températures supérieures par rapport aux matériaux à base de borure de zirconium.

### 3.2.3. Mécanismes de densification

Plusieurs auteurs s'accordent à dire que l'amélioration de la densification avec l'ajout du carbure de silicium provient de la contamination par l'oxygène des poudres de départ, d'une part, et de l'utilisation de poudres fines, d'autre part [40], [42]. Tout d'abord, le carbure de silicium réagirait avec l'oxygène présent en surface des particules de diborure, favorisant donc le contact entre les deux phases. Ensuite, l'élimination de la porosité serait facilitée par la présence de petites particules. Dans ces conditions, l'ajout de SiC entraînerait une limitation du grossissement granulaire du diborure et l'élimination de la porosité.

Les diamètres médians des diborures sélectionnés et présentés dans le **Tableau I - 2** varient entre 2,5 et 5 µm. De plus, l'ajout de grains de SiC d'environ 1 µm de diamètre permet au système de mieux contrôler la croissance granulaire des diborures et à des températures plus basses que si les diamètres des particules de départ étaient plus larges. Ceci s'explique par le fait que pour des compositions volumiques identiques, la répartition de grains fins de SiC est plus homogène dans la matrice du diborure. Au vu des densités relatives élevées obtenues dans la plupart des études, les tailles de grains optimales semblent être d'environ 1 µm de diamètre pour le carbure de silicium et de 5 µm pour les diborures.

Pour résumer, l'étude bibliographique de l'élaboration des composites (Hf/Zr)B<sub>2</sub>-SiC met en évidence le rôle des conditions de frittage, de la composition, de la nature du diborure et des tailles de particules lors de la densification. Tout d'abord, l'application d'une pression plus élevée permet de diminuer la température et le temps de maintien en conservant des densités relatives proches de 100 %. De plus, ces deux derniers paramètres sont complémentaires dans la mesure où des densifications similaires sont obtenues en augmentant l'un et diminuant l'autre, et inversement. Par ailleurs, il est montré que le carbure de silicium

est un ajout de frittage particulièrement efficace dans le cas des diborures  $ZrB_2$  et  $HfB_2$ . La nature de ces derniers influence également la densification. En effet, pour des pressions et temps de maintien équivalents, l'utilisation d'une température supérieure est nécessaire pour obtenir des matériaux denses à base de  $HfB_2$ , comparativement à  $ZrB_2$ . Enfin, la densification est favorisée dans le cas de poudres fines.

## 4. Oxydation des composites $(Hf/Zr)B_2-SiC$

Cette partie vise à mieux appréhender le comportement des composites  $(Hf/Zr)B_2-SiC$  face à une atmosphère oxydante. Une première partie listera les principaux dispositifs utilisés dans la littérature pour oxyder les matériaux. Ensuite, l'oxydation des monolithes et des composites sera exposée à travers leurs caractérisations. Enfin, une dernière section sera consacrée au suivi des cinétiques d'oxydation. Des premiers mécanismes d'oxydation seront tirés de cette synthèse bibliographique.

### 4.1. Dispositifs utilisés pour l'oxydation

Actuellement, les essais d'oxydation jusqu'à 2273 K se font principalement à l'aide de fours à arc, de torches oxyacétyléniques ou d'appareils utilisant le chauffage par effet Joule. Cependant, la technique du four à arc est très onéreuse et la torche oxyacétylène génère, non seulement des mélanges de gaz oxydants complexes, mais également des impuretés, compliquant la compréhension des mécanismes d'oxydation [41]. Enfin, le chauffage par effet Joule nécessite l'application de tensions élevées pour atteindre de très hautes températures (jusqu'à 2273 K) [43]. Dans la littérature [23], [25], [32], [44]–[46], l'analyse thermogravimétrique sous atmosphère contrôlée est également utilisée comme moyen d'oxydation permettant le suivi cinétique jusqu'à 1973 K pendant plusieurs heures. Cependant, cette méthode est limitée par l'utilisation de vitesses lentes de montées et descentes en température (entre 5 et 20  $K \cdot min^{-1}$ ) [45], [46]. L'analyse thermogravimétrique, telle qu'elle existe actuellement, ne permet donc pas de reproduire les conditions aéronautiques et aérospatiales, à savoir des régimes immédiatement permanents à de très hautes températures. De plus, toutes ces techniques se limitent à l'utilisation de pressions atmosphériques et d'oxygène moléculaire comme espèce oxydante, alors que les conditions réelles de rentrées atmosphériques imposent la présence d'oxygène atomique hautement réactif et de faibles pressions. Depuis peu, l'oxydation sous plasma suscite de plus en plus d'intérêt car, à ce jour, il s'agit de la méthode se rapprochant le plus des conditions réelles de rentrées atmosphériques puisqu'elle impose une atmosphère très réactive, constituée d'atomes

d'oxygène et assimilée à un plasma. Des travaux intéressants portant sur l'oxydation des composites  $ZrB_2$ -SiC sous plasma à l'aide du montage MESOX (Moyen D'Essai Solaire d'Oxydation) du laboratoire PROMES, Odeillo ont été publiés par Alfano et *al.* 2010 [47]. Placé au foyer d'un four solaire, ce dispositif d'oxydation peut atteindre des températures très élevées (jusqu'à 2500 K) en quelques dizaines de secondes. L'obtention d'un régime immédiatement permanent avec un four solaire s'avère donc être très intéressante pour les applications aéronautiques et aérospatiales. Si le montage MESOX du laboratoire PROMES s'approche des conditions réelles de rentrées atmosphériques, le dispositif REHPTS du même laboratoire (REacteur Haute Pression et Température Solaire), quant à lui peut être utilisé pour simuler les conditions aéronautiques (1700-1800 K à pression atmosphérique).

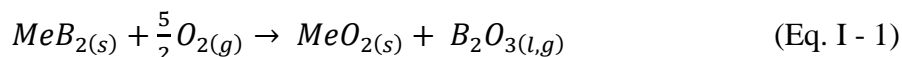
#### 4.2. Comportement sous air des monolithes

Pour comprendre l'effet, face à l'oxydation, de chacune des phases du composite, il est important de maîtriser le comportement sous air de chacun des monolithes de départ. Pour cela, l'oxydation des diborures monolithiques sera traitée séparément du comportement du carbure de silicium et des composites.

##### 4.2.1. Oxydation de (Hf/Zr) $B_2$

La toute première étude [48] de l'oxydation de  $ZrB_2$  a été menée en 1955 de 922 K à 1588 K sur des matériaux poreux. Les cinétiques ont révélé un comportement parabolique dont la vitesse d'oxydation augmente avec la pression partielle d'oxygène et la présence d'eau. Plus tard en 1966, Berkowitz-Mattuck [49] a mesuré la consommation totale d'oxygène par  $ZrB_2$  dans un intervalle de température (de 1473 K à 1803 K) et de pression partielle d'oxygène (de 1070 Pa à 5200 Pa) et a observé des cinétiques d'oxydation paraboliques contrôlées par la diffusion de l'oxygène vers l'intérieur du matériau. Ces résultats ont également été obtenus par Kuriakose et Margrave entre 1218 K et 1529 K [50]. Ce n'est qu'en 1971 que, pour la première fois, la couche d'oxyde a été identifiée et sa composition chimique examinée [44]. Pour des températures inférieures à 1373 K, elle est constituée de zircone ( $ZrO_{2(s)}$ ) et de sesquioxyde de bore liquide ( $B_2O_{3(l)}$ ).

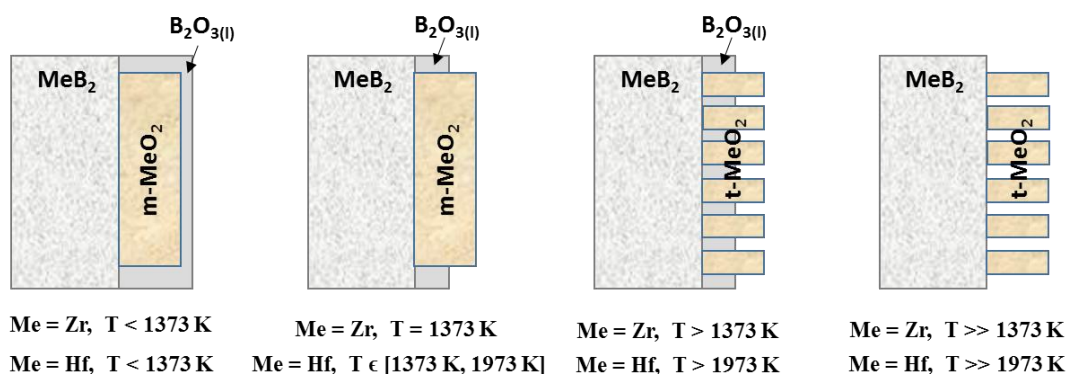
D'une manière générale, les diborures métalliques ( $MeB_2$ , avec  $Me = Hf$  ou  $Zr$ ) s'oxydent ( $MeO_2$ , avec  $Me = Hf$  ou  $Zr$ ) selon la réaction suivante (Eq. I - 1) :



Cependant, la volatilisation de  $B_2O_{3(g)}$  au-dessus de 1373 K complique la compréhension des cinétiques d'oxydation. En effet, au début des années 1970s, les données des cinétiques

d'oxydation de  $ZrB_2$ , obtenues par Tripp et Graham [44], ont apporté des précisions sur les mécanismes mis en jeu. Ils ont noté la vaporisation significative de  $B_2O_3$  au-dessus de 1373 K et son influence sur les processus d'oxydation. Deux domaines de température doivent donc être discernés. Pour des températures inférieures à 1373 K, une couche protectrice constituée de  $MeO_{2(s)}$  et de  $B_2O_{3(l)}$  se forme en surface. L'allure parabolique des cinétiques associées montre que l'oxydation est limitée par la diffusion de l'oxygène à travers cette couche. Dès 1373 K, les cinétiques d'oxydation s'accroissent, provoquant une consommation de l'oxygène plus rapide et une diminution de l'épaisseur de la couche de  $B_2O_{3(l)}$ .

La nature de l'oxyde métallique formé influence également les cinétiques. Deux domaines sont observés lors de l'oxydation de  $HfB_2$  et  $ZrB_2$ , dont la transition correspond à la transformation allotropique de  $MeO_2$  monoclinique en structure quadratique. Ce phénomène, associé à des changements volumiques, correspond au passage d'une microstructure équiaxe à colonnaire. Lors du chauffage, cette transition est caractérisée par une réduction de 3,5 % du volume à 1973 K pour l'hafnie [17] et de 5 % du volume à 1373 K pour la zirconie [9] et ces variations volumiques génèrent de la porosité. Cette augmentation de la porosité participe à l'accélération de la consommation du matériau, devenant ainsi préjudiciable pour la tenue à l'oxydation. Il est à noter que la température attribuée au passage de la zirconie monoclinique à quadratique correspond au début de la volatilisation de  $B_2O_3$  [44]. Ces deux phénomènes simultanés rendent donc complexe la compréhension des mécanismes d'oxydation de  $ZrB_2$ . De plus, Parthasarathy et al. [51] expliquent, qu'à haute température, la perméabilité de l'oxygène est négligeable à travers l'hafnie (< 1 %) et ne l'est pas dans le cas de la zirconie. Ces arguments semblent montrer que, au-dessus de 1373 K, le diborure d'hafnium apparaît plus résistant au phénomène d'oxydation que le diborure de zirconium. Une schématisation des mécanismes d'oxydation est présentée en **Figure I - 5** [51].



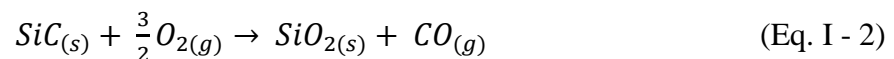
**Figure I - 5. Schématisation des mécanismes d'oxydation des monolithes  $MeO_2$  avec l'élévation de la température.**

#### 4.2.2. Oxydation de SiC

Actuellement, le carbure de silicium est un matériau de choix dans les systèmes de protection, tels que les composites SiC/SiC, ou contre l'oxydation des composites C/C. Celui-ci se distingue, notamment, par trois propriétés : sa réfractarité, sa compatibilité thermomécanique vis-à-vis des composites C/C et sa résistance à l'oxydation jusqu'à environ 1873 K. Tout d'abord, sa température de décomposition, située à environ 3000 K, fait de lui un candidat intéressant pour les applications aéronautiques et aérospatiales, durant lesquelles les matériaux peuvent être soumis à une élévation de température atteignant 2400 K. De plus, son coefficient de dilatation thermique est proche de celui des composites C/C, permettant de limiter les dégradations à l'interface SiC-composite C/C. Lorsqu'il est en présence d'oxygène, le carbure de silicium est soumis à deux types d'oxydation, qualifiés de « passive » et d'« active ». Ces régimes dépendent, notamment, de la température et de la pression partielle d'oxygène ( $P_{O_2}$ ) [52] [53].

##### 4.2.2.1. Oxydation passive du SiC

Sous atmosphère oxydante et à pression atmosphérique, le SiC se transforme en silice  $SiO_2$  solide ou liquide, suivant la température (Eq. I - 2). Cette réaction, accompagnée d'une expansion volumique de l'ordre de 118 % [21], se traduit par la formation d'un oxyde, donc d'un gain de masse, faiblement perméable à l'oxygène (coefficient de diffusion de l'oxygène de l'ordre de  $10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à 1570 K pour  $SiO_{2(l)}$  contre environ  $10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à 970 K pour  $B_2O_{3(l)}$  [54]). De plus, lorsque la température avoisine les 1973 K, la viscosité  $\eta$  de la silice diminue ( $\log \eta = 7,79$  Poise à 1925 K et contre  $\log \eta = 10,95$  Poise à 1579 K [55]), permettant ainsi la cicatrization des fissures et porosités présentes en surface. Dans ces conditions, la silice formée constitue donc une barrière environnementale efficace contre la diffusion de l'oxygène et la réaction entre celui-ci et le carbure de silicium est appelée « oxydation passive ».



L'oxydation passive du carbure de silicium peut être décrite par analogie au modèle établi par Deal et Grove [56] pour des monocristaux de silicium. Celui-ci s'appuie sur une équation cinétique comportant deux termes, un linéaire et un parabolique, permettant de décrire l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde ( $X$ ) en fonction du temps ( $t$ ) :

$$X^2 + AX = B(t + \tau) \quad (\text{Eq. I - 3})$$

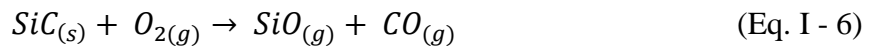
Où B correspond à la constante de vitesse parabolique et B/A à la constante de vitesse linéaire,  $\tau$  représente une constante de temps prenant en compte la présence d'une couche d'oxyde déjà formée. Au début de la croissance de l'oxyde ( $X \rightarrow 0$ ) et pour des temps plus longs ( $X^2 \gg X$ ), l'équation Eq. I - 3 devient respectivement les équations Eq. I - 4 et Eq. I - 5 :

$$X = (B/A)(t + \tau) \tag{Eq. I - 4}$$

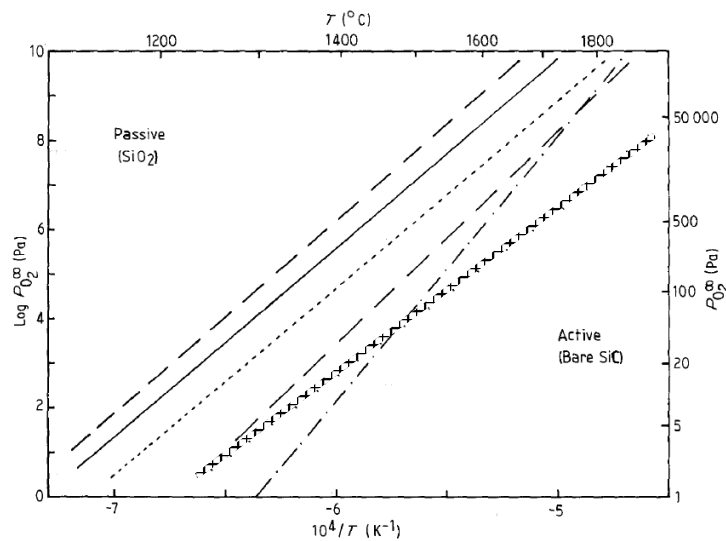
$$X^2 = B(t + \tau) \tag{Eq. I - 5}$$

#### 4.2.2.2. Oxydation active du SiC et transitions

Un second domaine, qualifié d' « oxydation active », a été identifié durant lequel le produit est de l'oxyde de silicium SiO gazeux (Eq. I - 6). Ce régime est donc associé à une perte de masse.



Les transitions actives-passives de l'oxydation du carbure de silicium présentées dans la littérature sont regroupées dans le diagramme en **Figure I - 6**.



**Figure I - 6. Domaine d'existence des régimes d'oxydation actifs et passifs du carbure de silicium :** (—) [57], (---) [58], (.....) [59], (-.-) [60], (.....) [61].

Comme précédemment dit, de nombreuses études [52] [53] révèlent que ces deux types d'oxydation dépendent de la pression partielle d'oxygène ( $P_{O_2}$ ) et de la température. Les domaines d'existence de ces deux types d'oxydation ainsi que leurs points de transition, ont été étudiés par de nombreux auteurs, depuis les années 1950s. En 1958, Wagner [52] publie un travail sur l'oxydation passive du silicium pur (Si) à haute température. Il définit le phénomène d'oxydation passive comme étant responsable de la formation d'une fine couche d'oxyde en surface du matériau traité, limitant la pénétration des espèces oxydantes avec le temps. Il explique qu'un phénomène similaire se produit lorsque le silicium est exposé à

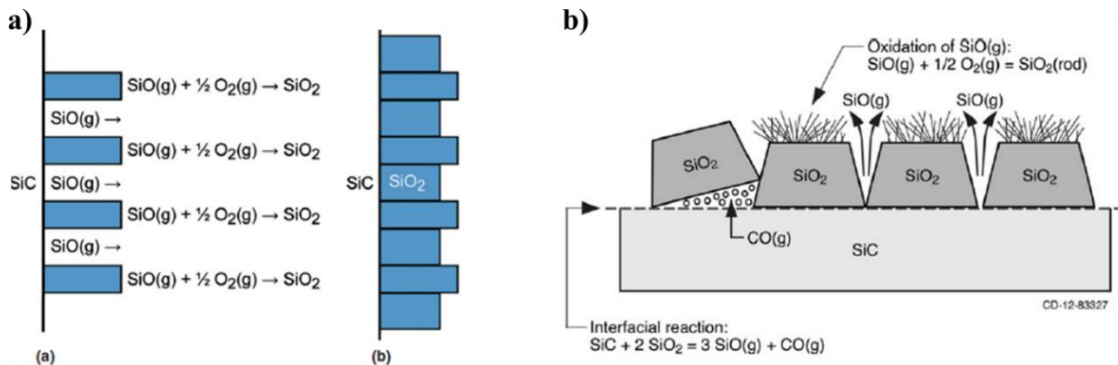
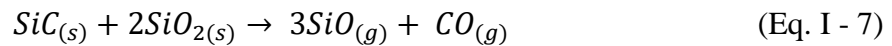


l'oxygène à des températures élevées. L'oxydation passive du Si se produit lorsque la  $P_{O_2}$  est suffisamment élevée et entraîne la formation d'une fine couche de silice solide en surface. Wagner [52] ajoute que, dans le cas où la concentration en oxygène dans le gaz est faible, le silicium s'oxyde activement et ce phénomène est associé à la formation de  $SiO_{(g)}$ . De façon analogue, plusieurs auteurs [53], [57], [62] se sont intéressés à l'oxydation du carbure de silicium. En se basant sur le fait que les matériaux à base de silicium tels que Si,  $Si_3N_4$  et SiC présentent deux comportements à l'oxydation distincts à hautes températures, Antill et *al.* [53] ont exploré la transition passive-active lors de l'oxydation du SiC. En faisant varier la température de 1273 K à 1473 K, la nature des phases oxydantes ( $O_2$ ,  $H_2O$  et CO) ainsi que leurs pressions partielles, ils ont réalisé une première délimitation de cette transition. Balat et *al.* [57] ont étudié la transition passive/active lors de l'oxydation du carbure de silicium ( $\alpha$ -SiC) à haute température et faible pression partielle pour l'oxygène moléculaire et atomique. Ils affirment que, dans le cas où l'oxygène est dissocié, cette transition se produit, pour une température similaire, à plus basse pression que dans le cas de l'oxygène moléculaire, engendrant ainsi un élargissement de la zone d'oxydation passive. Ce travail a été complété par une seconde étude dans laquelle Balat [62] détermine la transition passive/active du carbure de silicium sous deux formes : un matériau fritté  $\alpha$ -SiC et un composite C/SiC revêtu de  $\beta$ -SiC par Chemical Vapor Deposition (CVD). Les échantillons ont été traités sous air standard et sous un plasma d'air générée par micro-ondes, à des pressions totales comprises entre  $10^3$  et  $25 \cdot 10^3$  Pa. Ces essais mettent en évidence l'effet de la nature du SiC, le flux de gaz et de sa nature ainsi que de la pression totale utilisée sur la transition passive/active. La dispersion entre les résultats expérimentaux, présentés en **Figure I - 6**, peut donc s'expliquer par la large gamme de conditions opératoires et des différences de microstructures initiales des matériaux.

En se basant sur des travaux plus anciens [52], [53], [59], [62], Jacobson [58] et Harder [59], publient, en 2013, deux études comparatives sur le passage de l'oxydation active à passive, et inversement. En effet, ils précisent que ces deux transitions sont régies par des mécanismes différents. Dans un premier travail, les auteurs ont étudié l'influence de la nature du substrat (C-SiC, Si-SiC et SiC stœchiométrique) et de la température sur la transition active à passive [63]. Les échantillons ont été exposés à un mélange  $O_2/Ar$  à 1573 K, 1673 K et 1773 K, et les variations de masse associées ont été mesurées par analyse thermogravimétrique. La transition entre l'oxydation active et passive a été délimitée à l'aide du passage entre une perte et un gain de masse. Les résultats obtenus montrent l'influence de



la nature du substrat sur la pression partielle d'oxygène au point de transition active-passive :  $p_{O_2}^{transition Si-SiC} > p_{O_2}^{transition SiC} > p_{O_2}^{transition C-SiC}$ . Jacobson [63] et Harder [64] proposent donc les mécanismes suivants (**Figure I - 7 a**) : 1)  $O_{2(g)}$  diffuse dans la couche formée en extrême surface du matériau, 2) réagit avec SiC et génère  $SiO_{(g)}$  et  $CO_{(g)}$ , 3)  $SiO_{(g)}$  diffuse vers l'extérieur à travers la couche et enfin 4)  $SiO_{(g)}$  s'oxyde en  $SiO_{2(s)}$  en surface. Ces mécanismes seraient donc gouvernés par la réaction entre  $O_{2(g)}$  et  $SiO_{(g)}$ . Dans un second travail, Harder et Jacobson [64] présentent le passage de l'oxydation passive à active en s'appuyant sur le comportement des trois matériaux présentés précédemment (**Figure I - 7 b**). Ils affirment que cette transition se produit lorsque la silice formée commence à réagir avec le substrat SiC. Cette réaction génère  $SiO_{(g)}$  et  $CO_{(g)}$  selon l'équation (Eq. I - 7) et provoque une élévation de la pression sous la couche de silice en surface, pouvant entraîner sa rupture. De plus,  $SiO_{(g)}$  peut également se ré-oxyder au-dessus de la surface, alimentant ainsi la couche externe en silice. Cette transition est donc gouvernée par la réaction à l'interface entre SiC et  $SiO_2$ .



**Figure I - 7. Schématisation de la transition : a) active à passive et b) passive à active, lors de l'oxydation du carbure de silicium [63], [64].**

Les différentes études présentées ci-dessus ont permis de mieux appréhender le comportement à l'oxydation du carbure de silicium, en suivant l'influence de la nature du substrat, de la température et de la pression partielle d'oxygène [65]. Ces travaux peuvent être complétés par l'étude de Ebrahimpour et *al.* [66], publiée en 2013, portant sur l'influence de la taille des particules de SiC sur son comportement à l'oxydation entre 1183 K et 1283 K. Ils démontrent, à l'aide d'analyses thermogravimétriques réalisées sur deux lots de poudres de granulométries différentes (120 nm et 1,5 µm), que l'oxydation de la poudre submicronique débute à plus basse température (773 K) que celle de la poudre micrométrique (1143 K)

(Figure I - 8). La surface spécifique de la poudre de 120 nm étant supérieure à celle de la poudre de 1,5  $\mu\text{m}$ , les gains de masse sont d'autant plus grands. Les auteurs ont également développé un modèle cinétique pour les réactions solide-gaz, prenant en compte l'influence de la taille des particules, de la masse initiale ainsi que de la porosité, dans le but de décrire précisément l'oxydation des poudres de carbure de silicium pendant les analyses thermogravimétriques. Les résultats obtenus révèlent que les mécanismes d'oxydation du SiC, dans l'intervalle 1183-1283 K, sont contrôlés par des régimes diffusionnels inter- et intra-particulaires ainsi que par des régimes réactionnels. De plus, une autre étude montre que, entre 1623 K et 1673 K, les mécanismes d'oxydation sont contrôlés par des régimes diffusionnels et que l'énergie d'activation associée est de 270  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [67]. Ces deux études, portant sur l'oxydation passive du SiC, confirment le modèle de Deal et Grove [56] précédemment décrit et couplant les aspects diffusionnels et réactionnels.

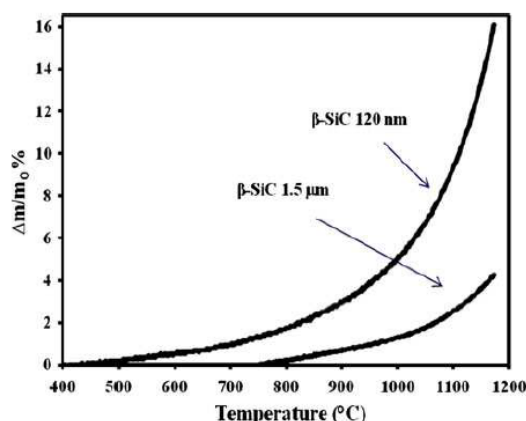


Figure I - 8. Courbes ATG de  $\beta$ -SiC en fonction de la taille de particule [66].

#### 4.2.2.3. Diffusion de l'oxygène dans le réseau vitreux formé

Le paragraphe précédent a permis de mettre en évidence l'existence de deux domaines d'oxydation du carbure de silicium. Dès lors qu'un oxyde vitreux, par exemple de la silice, est formé en surface, il est soumis à la diffusion de l'oxygène et ce phénomène peut modifier les mécanismes associés. La compréhension de ces mécanismes passe donc par l'étude du parcours de l'oxygène au sein de la couche formée en surface.

En 1992, Lamkin et Riley [68] ont publié une étude portant sur la mobilité de l'oxygène dans la silice et les verres silicatés. La silice est qualifiée de « formatrice de réseaux » parmi les verres, au même titre que le sesquioxyde de bore. A pression atmosphérique, trois formes de silice sont stables : le quartz jusqu'à 1140 K, la tridymite entre 1140 K et 1743 K et la cristobalite dans l'intervalle 1743-1983 K. Les auteurs expliquent que la diffusion de l'oxygène dans la silice peut s'effectuer selon trois mécanismes (Figure I - 9)

: (1) par solubilité, c'est-à-dire par perméation moléculaire à travers les canaux ouverts dans les structures de faibles densités, (2) par échange entre le réseau de l'oxygène et le réseau de lacunes ou (3) par diffusion interstitielle, plus précisément par échange entre le réseau de l'oxygène et l'oxygène moléculaire présents dans les canaux. Les auteurs précisent que dès 1573 K, la concentration de défauts étant élevée, la diffusion de l'oxygène moléculaire dans un verre de silice est relativement rapide.

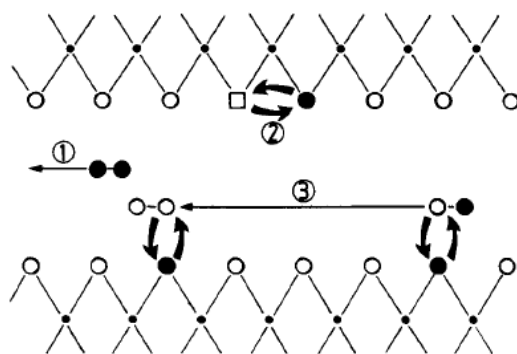


Figure I - 9. Représentation schématique des mécanismes de transport de l'oxygène moléculaire dans la silice vitreuse [68].

### 4.3. Comportement sous air des composites (Hf/Zr)B<sub>2</sub>-SiC

Les recherches bibliographiques concernant l'oxydation des monolithes, détaillées dans la partie 4.2, montrent que les composés SiO<sub>2(l)</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3(l)</sub> et (Hf/Zr)O<sub>2(s)</sub> coexistent entre 1143 K (début de l'oxydation de SiC) et 1973 K (température de décomposition de SiO<sub>2(l)</sub>) (Figure I - 10).

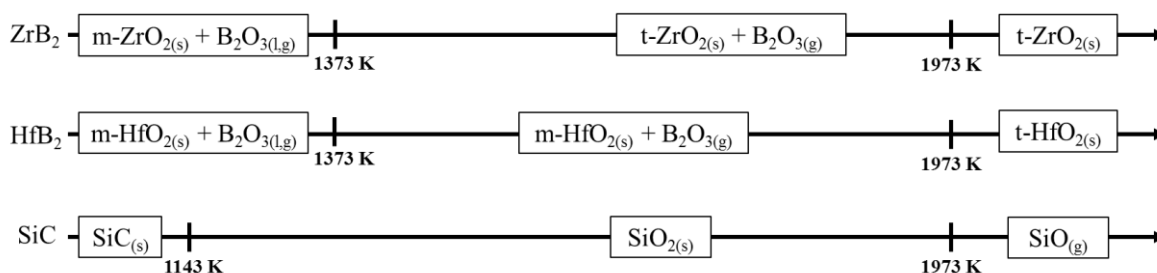


Figure I - 10. Domaines d'existence des produits d'oxydation des monolithes à pression atmosphérique.

Cependant, le comportement à l'oxydation des composites (Hf/Zr)B<sub>2</sub>-SiC est susceptible d'être modifié sous l'effet du mélange des sous-produits d'oxydation. De plus, comme expliqué précédemment, le sesquioxyde de bore se volatilise dès 1373 K et, lorsque la température progresse, les cinétiques augmentent. Ainsi, la quantité de B<sub>2</sub>O<sub>3(l)</sub> décroît avec la température [44]. De nombreuses études [21], [23], [45], [69], [70] montrent que l'ajout du carbure de silicium aux diborures réfractaires, tels que ZrB<sub>2</sub> et HfB<sub>2</sub>, permet de stabiliser la

surface oxydée par la formation d'un verre borosilicaté protecteur pouvant résister à des conditions sévères de température et d'environnement (atmosphère oxydante). La combinaison des propriétés de chacune de ces phases permettrait ainsi d'améliorer la résistance à l'oxydation par rapport à un borure monolithique et donc d'utiliser ces composites en tant que matériaux thermostructuraux. A ce titre, depuis les années 1970s, les composites  $(\text{Hf/Zr})\text{B}_2\text{-SiC}$  sont identifiés comme étant les plus résistants à l'oxydation de la température ambiante à 2573 K.

#### 4.3.1. Structure de l'oxyde formé

D'une manière générale, les résultats de l'oxydation des composites  $(\text{Hf/Zr})\text{B}_2\text{-SiC}$  dépendent d'un certain nombre de paramètres : la température, la nature des espèces oxydantes, la pression partielle en oxygène, le temps de palier d'oxydation mais également de la technique d'élaboration utilisée. Comme il a été vu précédemment, certains matériaux structuraux constituant les pièces aéronautiques (chambre de combustion des moteurs) sont soumis à des conditions environnementales et de température élevées. La compréhension du comportement de ces matériaux en fonctionnement passe par l'étude d'échantillons soumis à des températures pouvant atteindre 1800 K, à des pressions atmosphériques et exposés à une atmosphère oxydante constituée de molécules d'oxygène. Dans le domaine de l'aérospatial, la simulation des rentrées atmosphériques nécessite le traitement des échantillons sous plasma d'air en présence d'oxygène atomique, à des pressions totales inférieures à la pression atmosphérique et à des températures pouvant atteindre 2400 K. Néanmoins, la génération de ce plasma étant difficile à mettre en œuvre, la plupart des travaux de la littérature se limitent à l'utilisation de dispositifs d'oxydation conventionnels présentés dans la partie 4.1. Afin de synthétiser pertinemment les travaux de la littérature, les deux systèmes  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$  et  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  seront comparés simultanément dans plusieurs intervalles de température et en fonction de la nature de l'atmosphère oxydante. L'oxydation des composites  $(\text{Hf/Zr})\text{B}_2\text{-SiC}$  sous oxygène moléculaire sera présentée dans un premier temps. Cette première partie concernera donc les applications aéronautiques avec, notamment la consommation par l'oxygène moléculaire des chambres de combustion des moteurs aéronautiques. Dans un second temps, le cas des matériaux oxydés sous oxygène atomique sera traité, correspondant aux rentrées atmosphériques.

##### 4.3.1.1. Sous oxygène moléculaire

C'est à la fin des années 1960s que les premiers résultats de l'oxydation de ces matériaux sous oxygène moléculaire ont été publiés. Clougherty et *al.* [13] ont démontré

l'intérêt d'ajouter SiC à HfB<sub>2</sub> et ZrB<sub>2</sub> pour améliorer la résistance à l'oxydation des borures jusqu'à 1773 K. Au début des années 1970s, plusieurs travaux montrent la formation d'une barrière protectrice de 1573 K à 1773 K composée d'une couche riche en silice vitreuse recouvrant une couche riche en zircone [71] [72]. Quelques années après, Hinze et *al.* [31] proposent les premiers mécanismes d'oxydation des composites HfB<sub>2</sub> + 20 % vol. SiC dans l'intervalle 1473-1823 K, sous des pressions partielles d'oxygène comprises entre  $2,6 \cdot 10^{-4}$  et 33 Pa. Ils affirment que l'hafnie est le premier oxyde formé, constituant ainsi, avec les grains de SiC, la première couche d'oxydation. Lorsque le SiC s'oxyde, la silice formée s'étalerait sur l'hafnie, formant alors une couche protectrice en surface. Hinze et *al.* [31] expliquent que le SiC s'oxyde activement uniquement aux faibles pressions partielles d'oxygène (32 Pa) et qu'à des pressions partielles d'oxygène plus élevées, l'oxydation est contrôlée par la diffusion de l'oxygène à travers les pores de l'hafnie.

Les travaux recensés dans la littérature sur l'oxydation des composites (Hf/Zr)B<sub>2</sub>-SiC sous pression atmosphérique sont, quant à eux, bien souvent centrés sur une composition ou une température. De plus, les auteurs ne s'accordent pas toujours sur la composition optimale pour la résistance à l'oxydation et sur la température maximale d'utilisation. Par ailleurs, comme l'indique le paragraphe 4.1, de nombreuses techniques d'oxydation sont utilisées et sont susceptibles de modifier la microstructure du matériau ainsi que la nature des produits formés. L'étude des matériaux post-traitement peut s'appuyer sur la caractérisation de la surface oxydée mais également sur l'analyse des sections, mettant en évidence la couche d'oxyde. Afin de faciliter la synthèse des études effectuées, les résultats présentés dans la littérature sont regroupés dans les **Tableau I - 3** et **Tableau I - 4**. Le premier tableau recense la nature du composite étudié et, si elles sont disponibles, ses caractéristiques (composition, technique de frittage, densité relative), les conditions d'oxydation (température, durée, atmosphère) ainsi que l'état de la surface exposée. Le second tableau détaille, quant à lui, la nature des couches et leurs épaisseurs. Les résultats obtenus en surface et en section seront traités séparément.

#### ➤ Surfaces oxydées

Bien qu'elle paraisse indispensable, l'analyse des surfaces oxydées n'a pas fait l'objet de nombreuses études (**Tableau I - 3**). En effet, il paraît fondamental de connaître l'état de surface des matériaux traités pour mieux appréhender les mécanismes d'oxydation dans la mesure où le transport des espèces vers l'intérieur du matériau est gouverné en partie par la composition chimique de surface. Ainsi, plusieurs systèmes pourront être comparés s'ils présentent des états de surface similaires.

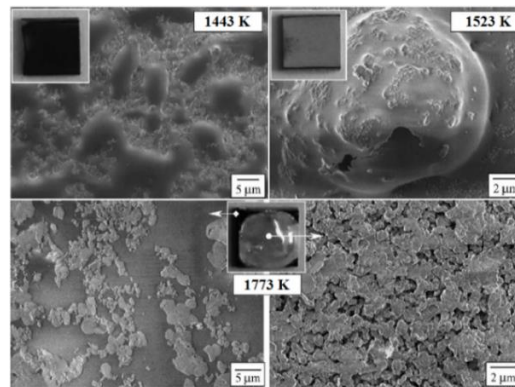
Référence	Matériau/Technique d'oxydation	Conditions d'oxydation	Etat de surface
Monteverde et Bellosi [23]	HfB <sub>2</sub> + 20 % vol. SiC	973 K	HfO <sub>2(s)</sub> poreuse + B <sub>2</sub> O <sub>3(l)</sub>
	HP, 100 %	1393 K	HfO <sub>2(s)</sub> poreuse + B <sub>2</sub> O <sub>3(l)</sub> + volatilisation de B <sub>2</sub> O <sub>3(g)</sub>
	Analyse thermogravimétrique et four classique	1443 K	Ilots de SiO <sub>2(l)</sub> vitreuse contenant des cristaux de HfO <sub>2(s)</sub> + B <sub>2</sub> O <sub>3(l)</sub> + volatilisation de B <sub>2</sub> O <sub>3(g)</sub>
		1523 K	Verre de SiO <sub>2(l)</sub> + HfO <sub>2(s)</sub>
		1773 K	Verre borosilicaté + HfO <sub>2(s)</sub>
		1873 K	Verre riche en SiO <sub>2(l)</sub>
Han et al. [22]	ZrB <sub>2</sub> + 20-30 % vol. SiC Four classique	2073 K, air stagnant (P <sub>O<sub>2</sub></sub> = 2.10 <sup>4</sup> Pa)	SiO <sub>2(l)</sub> + traces de bulles éclatées
Shugart et al. [21]	ZrB <sub>2</sub> + 30 % vol. SiC Four classique	<u>Air stagnant</u>	
		1773 K, 10 s,	ZrO <sub>2(s)</sub> (φ 80 nm) + SiC + verre borosilicaté partiellement étalé
		1773 K, 20 s,	ZrO <sub>2(s)</sub> (φ 170 nm) + SiC + verre borosilicaté partiellement étalé
		1773 K, 30 s,	Traces de bulles éclatées (φ 15-50 μm) révélant des grains de ZrO <sub>2(s)</sub> (φ 268 nm) + verre borosilicaté totalement étalé + ZrO <sub>2(s)</sub> (φ 85 nm)
		1773 K, 60-600 s	Idem qu'après 20 s d'oxydation
Ren et al. [73]	15 % vol. HfB <sub>2</sub> + 85 % vol. SiC Four classique	1773 K, de 0 à 270 h	Cristaux de HfO <sub>2(s)</sub> dispersés dans SiO <sub>2(l)</sub> + HfSiO <sub>4</sub>

**Tableau I - 3. Récapitulatif des résultats obtenus dans la littérature : études de la surface des composites (Hf/Zr)B<sub>2</sub>-SiC oxydés.**

Comme les équations (Eq. I - 1) et (Eq. I - 2) le montrent, l'oxydation des composites (Hf/Zr)B<sub>2</sub>-SiC peut entraîner, suivant les conditions, la formation des espèces condensées suivantes : (Hf/Zr)O<sub>2(s)</sub>, SiO<sub>2(s)</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3(l)</sub>. Cependant, la présence, la répartition et les caractéristiques de ses phases (tailles de grains, environnement) font l'objet de désaccords entre les auteurs. En 2005, Monteverde et Bellosi [23] se sont intéressés à l'état de surface de matériaux denses HfB<sub>2</sub>-SiC oxydés jusqu'à 1873 K dans un four classique, pendant 20 h (**Figure I - 11**). L'observation d'hafnie poreuse et du sesquioxyde de bore liquide en surface dès 973 K leur a permis de cibler le début de l'oxydation du borure d'hafnium et d'affirmer que le carbure de silicium ne réagit pas avec l'oxygène à cette température. Vers 1443 K, les auteurs montrent la formation d'îlots de silice vitreuse, contenant des cristaux d'hafnie, et assurent que ce verre recouvre uniformément la surface à 1523 K. A 1723 K, une quantité



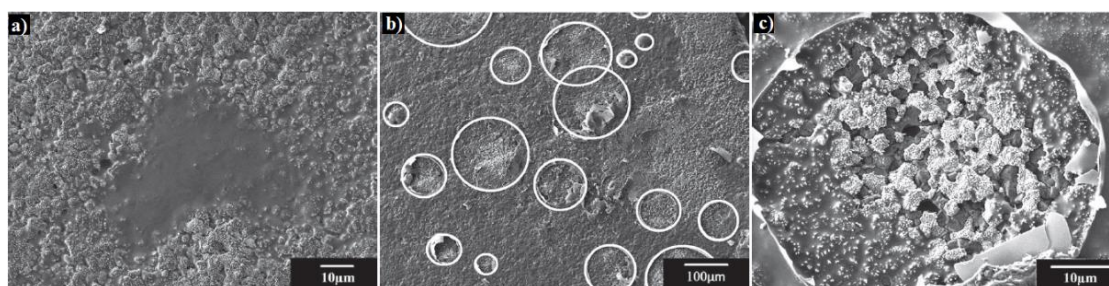
suffisante de  $\text{SiO}_{2(s)}$  est disponible pour se combiner avec le  $\text{B}_2\text{O}_{3(l)}$  présent pour former un verre borosilicaté qui s'étend sur toute la surface, formant ainsi une couche protectrice épaisse [23]. Lorsque la température dépasse 1873 K, Monteverde et Bellosi suggèrent que l'augmentation de la quantité de silice formée alimente d'autant plus la couche d'oxyde protectrice et que cette température est caractéristique d'une protection très efficace contre l'oxydation. En effet, plus la couche d'oxyde en surface est épaisse, plus la diffusion de l'oxygène à travers cette couche sera longue pour arriver jusqu'au matériau non-oxydé. C'est d'ailleurs ce phénomène qui provoque la stabilisation du gain de masse dans le cas d'un régime parabolique [34]. De plus, le sesquioxyde de bore liquide est connu pour être plus perméable à l'oxygène qu'un verre de silice. D'après Monteverde et Bellosi, l'ajout de SiC à  $\text{HfB}_2$  deviendrait bénéfique au-dessus de 1673 K car il permettrait une protection contre l'oxydation plus efficace que le monolithe  $\text{HfB}_2$ .



**Figure I - 11. Evolution de l'état de surface de  $\text{HfB}_2 + 19 \text{ \%vol. SiC} + 5,8 \text{ \%vol. Si}_3\text{N}_4$  avec la température [23]. Deux zones distinctes de l'échantillon sont présentées à 1773 K.**

Les autres études, présentées dans le **Tableau I - 3**, détaillent l'état de surface des deux systèmes à plus haute température, entre 1773 K et 2073 K. Si Shugart et *al.* [21] s'accordent avec Monteverde et Bellosi [23] sur la présence d'un verre borosilicaté entre 1700 K et 1800 K, Ren et *al.* [73] n'observent que de la silice vitreuse. De plus, ces derniers précisent que les cristaux d'hafnie dispersés dans le verre augmentent sa viscosité, diminuant ainsi la vitesse de diffusion de l'oxygène à travers celui-ci. D'après eux, ces cristaux réagissent avec la silice vitreuse pour former de l'hafnon ( $\text{HfSiO}_4$ ). Il est à noter que cette phase n'a pas été mise en évidence par tous les auteurs, son existence demeure donc incertaine. De plus, l'étude menée par Shugart et *al.* [21] a permis de mieux comprendre les mécanismes d'oxydation des composites  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  à 1773 K par le suivi de l'état de surface après plusieurs paliers isothermes, compris entre 10 s et 600 s. Ils montrent qu'après 10 s et 20 s d'exposition, la surface est composée de grains de zircone ( $\phi$  80 et 170 nm, respectivement) et de carbure de

silicium ainsi que d'un verre borosilicaté recouvrant partiellement la surface. Ce test montre donc qu'à 1773 K, l'oxydation du diborure est plus rapide que celle du carbure de silicium. A cette température, le carbure de silicium semble partiellement oxydé. Après 30 s, l'état de la surface évolue avec, notamment, l'apparition de traces de bulles éclatées de 13 à 50  $\mu\text{m}$  de diamètre (**Figure I - 12**). Elles sont délimitées soit grâce à la présence d'un verre borosilicaté, soit d'une sous-couche constituée de grains de  $\text{ZrO}_{2(s)}$  et de  $\text{SiC}_{(s)}$ . Les oxydations pendant 60 s et 600 s présentent des surfaces similaires, composées de grains de  $\text{ZrO}_{2(s)}$ , de verre borosilicaté répandu et des traces de bulles éclatées. D'après ces observations, il semblerait que la formation de bulles se produise après 30 s d'oxydation.



**Figure I - 12.** Surfaces oxydées de  $\text{ZrB}_2 + 30 \text{ vol. SiC}$  après traitement à 1773 K pendant 30 s montrant : a) le verre borosilicaté, b) des bulles éclatées en surface encadrées en blanc et c) les grains de zircon à l'intérieur d'une bulle éclatée [21].

Comme le montrent Ren et *al.* [73], ces traces de bulles éclatées sont également visibles à 2073 K et ils précisent qu'elles grossissent lorsque la pression partielle d'oxygène augmente. Ce phénomène est justifié par la coalescence des espèces gazeuses ( $\text{CO}_{(g)}$ ,  $\text{SiO}_{(g)}$ ) dans le verre et les bulles ont tendance à éclater lorsque la pression de vapeur dépasse la pression extérieure.

Ces quatre études mettent en évidence les disparités dans l'analyse de la surface des matériaux oxydés. Alors que certains certifient la présence d'un verre borosilicaté répandu en surface, d'autres ne parlent que de silice vitreuse. L'hafnon (ou zircon) n'a pas non plus été observé par tous les auteurs. Si les conditions de tests semblent influencer la nature des produits d'oxydation, les techniques de caractérisation peuvent également contraindre l'analyse des matériaux. En effet, les auteurs utilisent principalement la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage associée à l'analyse dispersive en énergie pour caractériser leurs matériaux oxydés. Cependant, la DRX ne permet pas de mettre en évidence la présence de verres et les éléments légers, tels que le bore, sont difficiles à analyser par EDS.

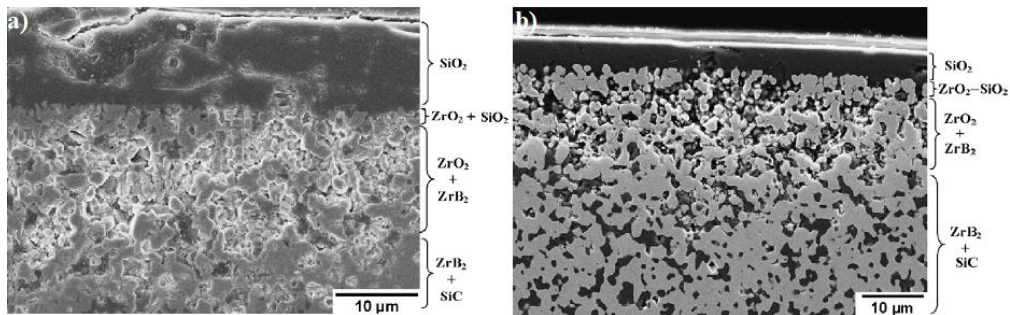
#### ➤ Sections oxydées

Le **Tableau I - 4** détaille les différentes couches présentes dans les matériaux oxydés sous différentes conditions. Certaines études s'intéressent à l'effet de la température sur une



composition [24] [53] [55] [56], d'autres se focalisent sur l'influence de la composition initiale sur la formation des couches [27] [56]–[59].

Tout d'abord, aux faibles températures, c'est-à-dire jusqu'à 1473 K, les auteurs s'accordent sur les différentes couches. En effet, Rezaie et *al.* [46] et Zhang et *al.* [74] affirment que, dans le cas des composites  $ZrB_2$ -SiC, du sesquioxyde de bore liquide recouvre une couche de  $ZrO_{2(s)}$  et  $SiC_{(s)}$ , présente à l'interface  $ZrO_{2(s)} + SiC_{(s)} / ZrB_{2(s)} + SiC_{(s)}$ . En-dessous de 1473 K et sous pression atmosphérique, le carbure de silicium ne devrait donc pas s'oxyder. En revanche, lorsque la température augmente, les deux auteurs n'observent pas les mêmes couches d'oxyde. Bien qu'ils aient observé de la silice liquide en surface entre 1473 K et 1673 K, Rezaie et *al.* n'ont pas mis en évidence la présence de celle-ci dans la sous-couche poreuse de  $ZrO_{2(s)}$  (**Figure I - 13**).



**Figure I - 13. Sections des composites  $ZrB_2 + 30 \text{ vol. SiC}$  oxydés pendant 30 min à : a) 1673 K et b) 1773 K [46].**

Encore une fois, la technique de caractérisation utilisée semble être la cause de ce désaccord. Les disparités s'accroissent lorsque la température augmente. Parmi les travaux présentés dans le **Tableau I - 4**, Zhang et *al.* [74] et Shugart et *al.* [21] sont les seuls à observer un verre borosilicaté en surface à 1673 K et 1773 K, dans le cas des composites  $ZrB_2$ -SiC. Les autres études montrent que, jusqu'à 2173 K, la couche de surface est constituée d'un verre de silice. Généralement, les auteurs notent la présence d'une troisième couche dès 1773 K, reposant sur le matériau non-oxydé. Cependant, sa composition reste encore incertaine. Certains [20], [28], [41], [46], [74], [75] affirment qu'il s'agit d'une couche appauvrie en SiC, appelée « couche déplétée », d'autres [19] montrent qu'elle contient des inclusions de Si-C-O. Si dans les études présentées ici, la formation et la composition de cette zone déplétée n'ont pas été entièrement explicitées, elles ont fait l'objet de plusieurs travaux, détaillés ultérieurement. Les auteurs cités dans le **Tableau I - 4** ont mentionné uniquement la présence d'une forte porosité au sein de cette couche. Si jusqu'à 2073 K les différents auteurs mettent en évidence la présence d'une phase vitreuse en surface, au-dessus de cette température, le verre se vaporise laissant une surface poreuse d'oxyde de zirconium ou d'hafnium.

Référence	Matériau/Technique d'oxydation	Température d'oxydation	Couches, compositions et épaisseurs
Lespade et al. [70]	HfB <sub>2</sub> + SiC ATG, O <sub>2</sub> /He	>1673 K	1-4) 50 µm
Han et al. [22]	ZrB <sub>2</sub> + 20-30 %vol. SiC Four classique, air	2073 K	1-2), 2-2), 3-1), 4)
Rezaie et al. [46]	ZrB <sub>2</sub> + 30 %vol. SiC Four classique, sous air	1273 K 1473-1673 K 1673 K 1773 K	1-1) 2 µm, 2-3) 6 µm, 4) 1-2) <1 µm, 2-1), 4) 1-3) 10 µm, 3-2) 14 µm, 4) <b>Idem à 1673 K, couches plus épaisses</b>
Zhang et al. [74]	ZrB <sub>2</sub> + 10-30 %vol. SiC (>98 %) Arc-jet, 1 h sous air	973-1473 K 1473-1873 K 1973-2073 K	1-1), 2-3), 4) 1-2), 2-2), 4) 1-2), 2-2), 3-2), 4)
Carney [19]	HfB <sub>2</sub> (5 µm) + 20 %vol. SiC (50 nm) Four classique, 1 h, sous air	1673-1773K 1873-2073 K 2173 K 2273 K	1-2), 2-2) + inclusions Si-C-O, 4) 1-2) + HfSiO <sub>4</sub> , 2-2), 2-2) + inclusions Si-C-O, 4) 1-2) + HfSiO <sub>4</sub> , 2-2), 2-2) + inclusions Si-C-O, 4) 2-1), 2-2) + inclusions Si-C-O, 4)
Williams et al. [28]	ZrB <sub>2</sub> + 35-50-65-80 %vol. SiC (90-94 %) Four classique, 50 h, sous air	1773 K	1-2), 3-2), 4) <b>(Épaisseurs différentes)</b>
Wang et al. [75]	ZrB <sub>2</sub> + 10-20-30 %vol. SiC Four classique, 1 h, sous air	2073 K	1-2), 2-2), 3-2), 4)
Shugart et al. [21]	ZrB <sub>2</sub> + 30 %vol. SiC Four classique, 100 min, sous air	1573-1823 K	1-3), 2-2), 4)
Poerschke et al. [76]	HfB <sub>2</sub> (< 44 µm) + 20 %vol. SiC (1-2 µm) Arc-jet, 10 min	2633 K	2-1) 390 µm, 3-3) poreuse de 740 µm, 4)
Inoue et al. [20]	ZrB <sub>2</sub> (95 %) ZrB <sub>2</sub> + 10-20-30 %vol. SiC (>99 %) Four classique, 10 s	2273 K 2273 K	2-1), 4) 2-1), 3-1), 4)

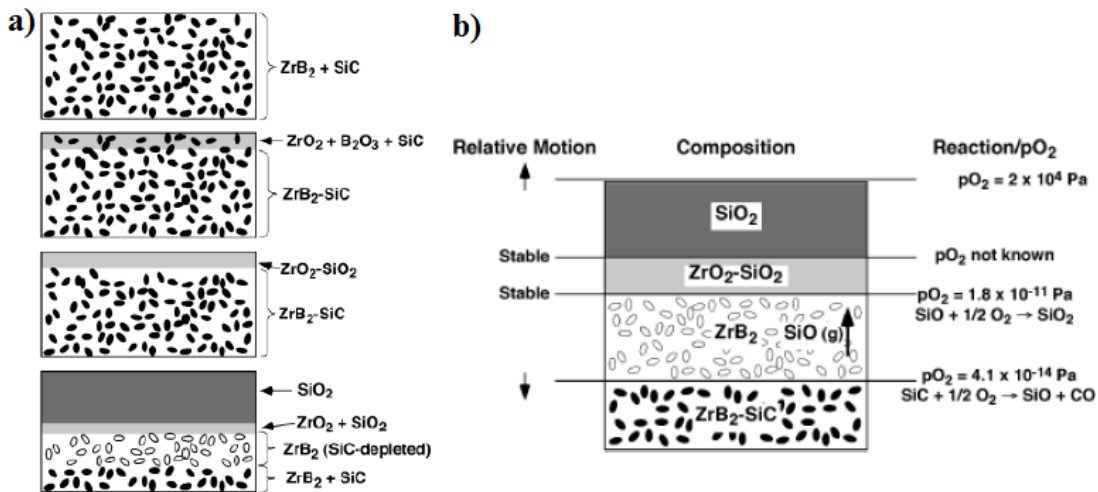
**Tableau I - 4. Récapitulatif des résultats obtenus dans la littérature : études de la section des composites (Hf/Zr)B<sub>2</sub>-SiC oxydés. Couches : 1-1) une couche de B<sub>2</sub>O<sub>3(l)</sub>, 1-2) une couche de SiO<sub>2(l)</sub>, 1-3) un verre borosilicaté, 1-4) une couche amorphe contenant Si-C-O, 2-1) une couche poreuse de (Hf/Zr)O<sub>2(s)</sub>, 2-2) une couche contenant (Hf/Zr)O<sub>2(s)</sub> et SiO<sub>2(l)</sub>, 2-3) une sous-couche de (Hf/Zr)O<sub>2(s)</sub> + SiC(s), 3-1) une couche déplétée en SiC constituée de (Hf/Zr)B<sub>2</sub>, 3-2) une couche déplétée en SiC constituée de (Hf/Zr)O<sub>2(s)</sub>, 3-3) une couche de (Hf/Zr)B<sub>2</sub>, 4) le matériau non-oxydé (Hf/Zr)B<sub>2</sub>-SiC.**

Le **Tableau I - 4** permet également de noter l'influence de la nature de l'atmosphère oxydante sur les produits formés. L'étude menée par Lespade et al. [70] sur l'oxydation des

composites  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$  de 293 K à 1973 K sous flux de  $\text{O}_2/\text{He}$  ( $P_{\text{O}_2} = 2.10^4 \text{ Pa}$ ) montre qu'à 1673 K, la surface est recouverte d'une phase amorphe contenant Si-C-O.

Dans son étude, Carney [19] note le changement de structure cristalline de l'hafnie monoclinique en hafnie quadratique entre 1973 K et 2073 K. Ce phénomène, marqué par une augmentation de la porosité dans la couche d'oxyde, entraîne une accélération de la consommation du matériau par l'oxygène. Par ailleurs, tout comme Ren *et al.* [73], Carney [19] observe la présence d'hafnon entre 1873 K et 2073 K. Bien que, cette phase soit stable thermodynamiquement jusqu'à 2000 K, il précise que sa présence ici est liée au fait que les vitesses de montée et descente en température soient très lentes, favorisant ainsi sa formation.

Ces résultats expérimentaux peuvent également être comparés à l'étude théorique menée par Fahrenholtz [77]. Il a, en effet, modélisé thermodynamiquement la formation des différentes couches lors de l'oxydation des composites  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  (**Figure I - 14**).



**Figure I - 14. Schéma représentant : a) le mécanisme de formation de la couche déplétée et b) la structure de la couche d'oxyde et les pressions partielles d'oxygène calculées dans le cas du composite  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  traité à 1773 K [77].**

D'après ces calculs, en-dessous de 1373 K, l'oxydation de  $\text{ZrB}_2$  devrait provoquer la formation de  $\text{ZrO}_{2(\text{s})}$  et de  $\text{B}_2\text{O}_{3(\text{l})}$ . Dans ces conditions, les cinétiques sont contrôlées par la diffusion de l'oxygène à travers la couche de  $\text{B}_2\text{O}_{3(\text{l})}$  en surface, laquelle est considérée comme étant protectrice. Les matériaux devraient alors être constitués de deux couches : (1)  $\text{ZrO}_{2(\text{s})} + \text{B}_2\text{O}_{3(\text{l})} + \text{SiC}$  et (2) le composite non-oxydé. Lorsque la température se rapproche de 1773 K, le matériau devrait se scinder en deux couches distinctes : (1)  $\text{ZrO}_{2(\text{s})} + \text{SiO}_{2(\text{l})} + \text{B}_2\text{O}_{3(\text{l})}$  et (2) le matériau non-oxydé. D'après les diagrammes de volatilité de  $\text{ZrB}_2$  tracés à 1773 K [77],  $\text{B}_2\text{O}_{3(\text{g})}$  devrait se volatiliser, laissant ainsi une couche poreuse non-protectrice de zircone. Si thermodynamiquement Fahrenholtz justifie l'existence d'une seule couche d'oxyde en-

dessous de 1773 K, la couche observée expérimentalement par les différents auteurs se scindent en deux zones distinctes : un verre en surface recouvrant une sous-couche. D'après Fahrenholtz, en régime permanent à 1773 K, quatre couches devraient constituer le matériau : (1)  $\text{SiO}_{2(l)}$ , (2)  $\text{ZrO}_{2(s)} + \text{SiO}_{2(l)}$ , (3) une couche déplétée en SiC, uniquement composée de  $\text{ZrB}_2$  et (4) le matériau non-oxydé. Il explique que la pression partielle d'oxygène diminue avec la profondeur et que, sous la couche protectrice (1) + (2), la pression partielle d'oxygène est suffisamment faible pour empêcher l'oxydation de  $\text{ZrB}_2$ , c'est pourquoi ce dernier n'est pas oxydé dans la couche déplétée (3), tandis que SiC s'est oxydé activement en  $\text{SiO}_{(g)}$ . Ces résultats, proposés à 1773 K, sont similaires à ceux présentés par Wang et Zhang à 2073 K. Ce point sera détaillé ultérieurement dans ce chapitre.

La plupart des oxydations présentées dans la littérature emploient des méthodes nécessitant l'utilisation de rampes de montée et de descente en température. Or, celles-ci entraînent des modifications de formation et de croissance de la couche d'oxyde. L'exposition des matériaux à très haute température en régime quasi-permanent est donc nécessaire pour se rapprocher davantage des conditions réelles. A titre d'exemple, les fours solaires développés par le laboratoire PROMES (Odeillo, France) présentent l'avantage de s'affranchir des régimes transitoires. Le montage REHPTS (REacteur Haute Pression et Température Solaire) [78], précédemment mentionné, permet de simuler les conditions aéronautiques dans la mesure où il est constitué d'une enceinte placée à pression atmosphérique, dans laquelle l'échantillon peut être oxydé jusqu'à 2400-2500 K en présence d'oxygène moléculaire. Les températures sont atteintes en quelques dizaines de secondes seulement.

#### 4.3.1.2. *Sous oxygène atomique*

Bien qu'elles ne représentent qu'une minorité des travaux recensés dans la littérature, certaines études ont tenté de reproduire les conditions hypersoniques en oxydant les composites  $(\text{Hf}/\text{Zr})\text{B}_2\text{-SiC}$  sous oxygène atomique, qualifié également d'oxygène dissocié. Cette dissociation des molécules d'oxygène en atomes d'oxygène très réactifs peut être générée à l'aide d'un plasma. Il est à noter, qu'à températures et pressions égales, les produits issus d'un traitement sous oxygène moléculaire seraient équivalents à ceux formés sous oxygène atomique [79]. La différence de réactivité entre ces deux formes induirait uniquement une accélération de la consommation du matériau. Sevastyanov et *al.* [29], [30] montrent, qu'entre 1973 K et 2173 K, les matériaux sont constitués de quatre zones distinctes : a) une couche  $\text{HfO}_{2(s)} + \text{HfSiO}_{4(s)} +$  verre borosilicaté, b) une sous-couche  $\text{HfO}_{2(s)} +$  verre

borosilicaté, c) une zone déplétée en SiC composée de HfB<sub>2</sub> faiblement oxydé et d) le matériau non-oxydé HfB<sub>2</sub> + SiC. Aux plus hautes températures (2773-3013 K), seule la couche a) diffère : l'hafnon et le verre borosilicaté ne sont plus présents. Contrairement à Carney [19], Sevastyanov et *al.* [29], [30] affirment que la formation d'hafnon est favorisée par un refroidissement rapide. D'après les auteurs, l'hafnon est le produit d'une réaction entre l'hafnie et le verre borosilicaté suite à la volatilisation de B<sub>2</sub>O<sub>3(g)</sub> et SiO<sub>(g)</sub>. Par ailleurs, suite à leurs essais réalisés par arc-jet, les auteurs ont noté une diminution de la température maximale atteinte en surface avec l'augmentation de la quantité de SiC (10, 15, 20 et 45 % vol.) dans les composites HfB<sub>2</sub>-SiC soumis à un plasma. De ce fait, une réduction de l'épaisseur de la couche d'oxyde est observée. En résumé, la composition HfB<sub>2</sub> + 45 % vol. SiC est considérée comme étant optimale d'après ces deux études [29], [30].

Par ailleurs, Li et *al.* [79] affirment que la pression totale et la pression partielle d'oxygène agissent différemment sur les mécanismes d'oxydation des composites HfB<sub>2</sub>-SiC. Une faible pression totale accélère la volatilisation de la silice présente en surface, d'une part, et une faible pression partielle d'oxygène favorise l'oxydation active du SiC, d'autre part. Ces phénomènes agissent directement sur l'épaisseur de la couche d'oxyde. En effet, celle-ci augmente avec la diminution de la pression totale (18 μm à 6.10<sup>4</sup> Pa contre 58 μm à 0,1.10<sup>4</sup> Pa dans le cas des composites ZrB<sub>2</sub> + 20 % vol. SiC traités à 1773 K [79]).

Alfano et *al.* [47] ont oxydé des composites ZrB<sub>2</sub> + 15 % vol. SiC et ZrB<sub>2</sub> + 15 % vol. SiC + 10 % vol. HfB<sub>2</sub> à l'aide du montage MESOX (Moyen d'Essai Solaire d'Oxydation) développé par le laboratoire PROMES (Odeillo, France) [80]. Ces tests se rapprochent fortement des conditions réelles hypersoniques puisque les échantillons sont exposés à un plasma d'air en présence d'oxygène atomique dans une enceinte dont la pression totale est contrôlée. Placé au foyer d'un four solaire de 6 kW, ce montage permet d'atteindre, en quelques dizaines de secondes, des températures jusqu'à 2400 K. Les auteurs montrent, jusqu'à environ 1800 K, que la surface est majoritairement recouverte de silice. De 1800 K à 2000 K, seule la zircone est détectée en surface à cause de la vitesse élevée de volatilisation de la silice et d'oxyde de bore.

Finalement, la simulation des conditions réelles lors d'une rentrée atmosphérique est complexe dans la mesure où elle nécessite la formation d'un plasma et donc une dissociation des molécules d'oxygène en atomes d'oxygène. Ces derniers sont beaucoup plus réactifs que les molécules d'oxygène et cela se traduit uniquement par une augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde [79]. Dans des conditions équivalentes de pression et température, la structure et la composition des produits d'oxydation ne sont pas modifiées. Les essais réalisés

à l'aide du montage MESOX du laboratoire PROMES (Odeillo, France) s'avèrent être particulièrement intéressants dans la mesure où les matériaux sont oxydés sous air dissocié, sur une large gamme de pression totale (de 100 à 5000 Pa), à très haute température (jusqu'à 2500 K) et que celle-ci est atteinte très rapidement.

#### 4.3.2. Formation des différentes couches

D'après les résultats présentés dans les **Tableau I - 3** et **Tableau I - 4**, l'oxydation des composites  $(\text{Hf/Zr})\text{B}_2\text{-SiC}$  entraîne la formation de plusieurs couches oxydées, notamment une phase vitreuse en surface et une zone déplétée en SiC en profondeur. Leur formation sera détaillée dans cette partie.

##### 4.3.2.1. Formation et évolution du verre en surface

L'équation (Eq. I - 2) et le diagramme de la **Figure I - 6** montrent que, dans certaines conditions, la réaction entre le carbure de silicium et l'oxygène moléculaire entraîne la formation de silice vitreuse. L'oxydation des diborures conduit, quant à elle, à la croissance de  $\text{MeO}_{2(s)}$  et de  $\text{B}_2\text{O}_{3(l,g)}$ . La **Figure I - 10** montre que les deux oxydes liquides,  $\text{SiO}_{2(l)}$  et  $\text{B}_2\text{O}_{3(l)}$  coexistent entre 1143 K et 1973 K. Comme il a été vu précédemment, certains auteurs [21], [46] affirment que ce mélange forme un verre borosilicaté. Ce verre possède de meilleures caractéristiques que le sesquioxyde de bore liquide, à savoir une température de fusion et une viscosité supérieures associées à une pression de vapeur et une diffusion de l'oxygène plus faibles [45]. Ceci montre que le verre borosilicaté est plus protecteur vis-à-vis de l'oxygène que le  $\text{B}_2\text{O}_{3(l)}$  seul. Zhang et *al.* [74] affirment que la couche externe, constituée de silice, est alimentée par le transport de  $\text{B}_2\text{O}_{3(l)}$  issu de l'oxydation de  $\text{ZrB}_2$  dans la sous-couche. Celui-ci remonterait en surface grâce à un gradient de température ou de potentiel chimique. D'autres auteurs [32] certifient que les verres à base de bore et de silicium et contenant des oxydes provenant de métaux de transition des groupes IV-VI, présentent une forte tendance à la séparation de phase, c'est-à-dire à l'immiscibilité. Ces systèmes seraient caractérisés par une forte élévation de la température du liquidus et de la viscosité. Une augmentation de la viscosité limiterait la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde en surface et freinerait la volatilisation de  $\text{B}_2\text{O}_{3(g)}$ . La séparation de phase serait donc un facteur clé dans la protection contre l'oxydation de céramiques non-oxydes.

La concentration en sesquioxyde de bore liquide dans le verre borosilicaté entre 1573 K et 1773 K ainsi que le gradient de composition formé pendant la volatilisation de  $\text{B}_2\text{O}_{3(g)}$  ont été déterminés par Shugart et *al.* [81]. Une forte quantité de  $\text{B}_2\text{O}_3$  piégée dans le



verre borosilicaté (27–43 %mol.) et une diminution de cette valeur avec l'élévation de température ont été mises en évidence dès 1573 K. Le coefficient de diffusion du bore dans le verre borosilicaté a été estimé à  $10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour les compositions riches en  $\text{B}_2\text{O}_3$  et en  $\text{SiO}_2$ , respectivement. Quelle que soit sa composition chimique, le verre est localisé en surface des matériaux oxydés. Plusieurs études montrent que des cristaux d'oxydes  $\text{MeO}_{2(s)}$  (Me = Hf ou Zr) alimentent ce verre et augmentent sa viscosité [82].

Comme il a été vu précédemment, plusieurs auteurs [20], [53], [83], [84] recensent la présence de traces de bulles éclatées en surface. D'après Gangireddy et al. [83], la formation de bulles en surface des composites  $\text{ZrB}_2 + 15 \text{ % vol. SiC}$  est associée à une température de 1723 K, dès 1 min d'exposition. Ils expliquent que, thermodynamiquement, la présence d'une source gazeuse est nécessaire pour la formation de bulles, à savoir majoritairement  $\text{CO}_{(g)}$  dans ces conditions de températures. La pression du gaz doit être suffisamment élevée pour que les bulles se développent et lorsque cette dernière est supérieure à la pression atmosphérique, l'éclatement des bulles se produit. Il est à noter que la formation de bulles est facilitée par la faible viscosité du verre borosilicaté présent en surface.

Par ailleurs, Williams et al. [28] affirment que la structure globale de l'oxyde est régie par les mécanismes gouvernant la formation de la couche externe et de la couche déplétée en carbure de silicium. En effet, ils ont montré que la croissance de ces deux couches distinctes est corrélée et qu'elles sont responsables du caractère passivant du matériau.

#### 4.3.2.2. Formation de la couche déplétée

C'est en 1975 que la couche déplétée en SiC est, pour la première fois, identifiée dans les composites  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$  et  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  [31]. L'étude des travaux présentés dans la littérature, depuis les années 1970s, montre que la formation de la couche déplétée en SiC dépend à la fois de la pression et de la température. En effet, alors que certains auteurs [31] notent la présence de cette zone à 1673 K sous des pressions partielles d'oxygène réduites ( $P_{\text{O}_2} = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$ ), d'autres [85] affirment qu'elle n'apparaît qu'à partir de 1873 K, à pression atmosphérique ( $P_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ ). Shugart et al. [85] précisent, qu'en-dessous de 1873 K, des temps de maintien prolongés de la température ne favorisent pas la formation de cette couche. En revanche, dès 1873 K, les auteurs [85] affirment que ce facteur peut agir sur son épaisseur. De plus, le rôle de la température sur la croissance de la zone déplétée a été mis en évidence par Gasch et al. [38]. Ils observent une augmentation nette de son épaisseur lors du chauffage (2  $\mu\text{m}$  à 1963 K contre 740  $\mu\text{m}$  à 2633 K).

Le rôle de la pression sur la formation de la couche déplétée est présenté par Fahrenholtz [77] en 2007, suite à une étude portant sur sa justification thermodynamique lors de l'oxydation de  $ZrB_2$ -SiC. L'auteur s'est notamment appuyé sur l'analyse des diagrammes de volatilité de  $ZrB_2$  et de  $\alpha$ -SiC. Ceux-ci permettent de mieux comprendre les interactions gaz-solide et, dans le cas de l'oxydation, de connaître la stabilité des couches d'oxydes à très haute température. Le diagramme de volatilité du système Si-C-O à 1773 K prédit notamment la formation de  $SiO_{2(l)}$  en surface. L'auteur ajoute qu'un gradient de pression partielle d'oxygène existe dans la couche d'oxyde et qu'il est responsable de la formation d'une couche déplétée en SiC. Comme dans plusieurs autres travaux [46], [85], il explique que celle-ci est due à l'oxydation active du SiC en profondeur, provoquant, comme le prédit l'équation (Eq. I - 6), une volatilisation de  $SiO_{(g)}$ . Expérimentalement [46], cette hypothèse a été vérifiée par analogie entre la morphologie des pores présents dans cette zone et celle des grains de SiC de départ. Le modèle établi par Fahrenholtz précise que la  $P_{O_2}$  à l'interface couche déplétée/matériau sain doit être inférieure à  $1,8 \cdot 10^{-11}$  Pa pour permettre le transport de  $SiO_{(g)}$ . Dans le cas où elle est supérieure à la  $P_{O_2}$  de l'équilibre SiC- $SiO_{2(l)}$  ( $8,7 \cdot 10^{-13}$  Pa), une couche de  $SiO_{2(l)}$  devrait se former au-dessus du matériau non-oxydé.

La formation et la croissance de la couche déplétée en SiC dans les composites  $ZrB_2$ -SiC dépendraient non seulement des conditions de pressions et de températures [77], [85], mais également de la distribution du SiC dans la matrice  $MeB_2$ . Hu et *al.* [86] expliquent que cette couche n'existe que si les grains de SiC s'organisent selon un réseau tridimensionnel interconnecté. L'oxydation active décrite par Fahrenholtz [77] entraîne la formation et la volatilisation de  $SiO_{(g)}$  et modifie significativement les mécanismes d'oxydation des composites  $MeB_2$ -SiC. Plus précisément, l'oxydation active du SiC devient prépondérante devant celle de  $MeB_2$  [86]. Ainsi, la vitesse de formation d'hafnie poreuse et de silice diminue au profit de la formation d'oxyde de silicium gazeux. Ce phénomène induit donc l'apparition de pores. Or, l'oxydation active de SiC organisé selon une matrice interconnectée, génère une porosité elle-même interconnectée, favorisant la diffusion des espèces volatiles ( $O_{2(g)}$ ,  $CO_{(g)}$  et  $SiO_{(g)}$ ). Finalement, la formation, en profondeur, de cette porosité structurée ainsi que le ralentissement de l'oxydation de  $MeB_2$  favorisent la croissance de la couche déplétée en SiC. Plusieurs résultats expérimentaux [20], [37], [75] confirment cette hypothèse en affirmant que celle-ci ne se forme que dans le cas où la quantité initiale de SiC est élevée (20 et 50 % vol.), favorisant ainsi la formation d'un réseau tridimensionnel interconnecté de grains de carbure



de silicium. Zhang et *al.* [74] ont d'ailleurs montré que l'épaisseur de la couche déplétée augmente avec le pourcentage volumique de SiC.

Des mécanismes de formation de cette zone ont été proposés par Li et al [79]. Ils précisent qu'à l'interface entre la couche d'oxyde et le matériau non-oxydé, l'oxygène est d'abord transporté à travers les joints de grains, puis réagit avec les grains de SiC. Progressivement, les grains du carbure de silicium disparaissent à cause de leur oxydation active, laissant une couche constituée uniquement de borure de zirconium et de pores. Les canaux générés par cette porosité facilitent le transport de l'oxygène et donc la consommation du matériau.

En résumé, la formation de la couche déplétée reposerait sur l'oxydation active du carbure de silicium, uniquement si celui-ci est organisé selon un réseau tridimensionnel interconnecté [86]. Cette structure particulière n'est possible que si la quantité initiale de SiC est élevée (20 et 50 % vol.) [20], [37], [75]. La présence de cette zone appauvrie au sein de la couche d'oxyde dépend donc de la pression partielle d'oxygène [31], [77], [85]. Sa croissance, quant à elle, serait influencée par la température [38] et le temps de maintien à partir de 1873 K [85]. D'un point de vue structural, la couche déplétée est constituée de  $\text{MeO}_{2(s)}$  [28], [46], [74], [75] ou  $\text{MeB}_{2(s)}$  [20], [22], [79], ainsi que de pores [46], suite à la formation de  $\text{SiO}_{(g)}$ . Cette porosité générée perturbe la couche et peut causer une destruction partielle ou totale du matériau. Sa présence peut donc contraindre la protection contre l'oxydation de la couche d'oxyde en surface des matériaux  $\text{MeB}_2\text{-SiC}$ .

#### 4.4. Suivis cinétiques des oxydations

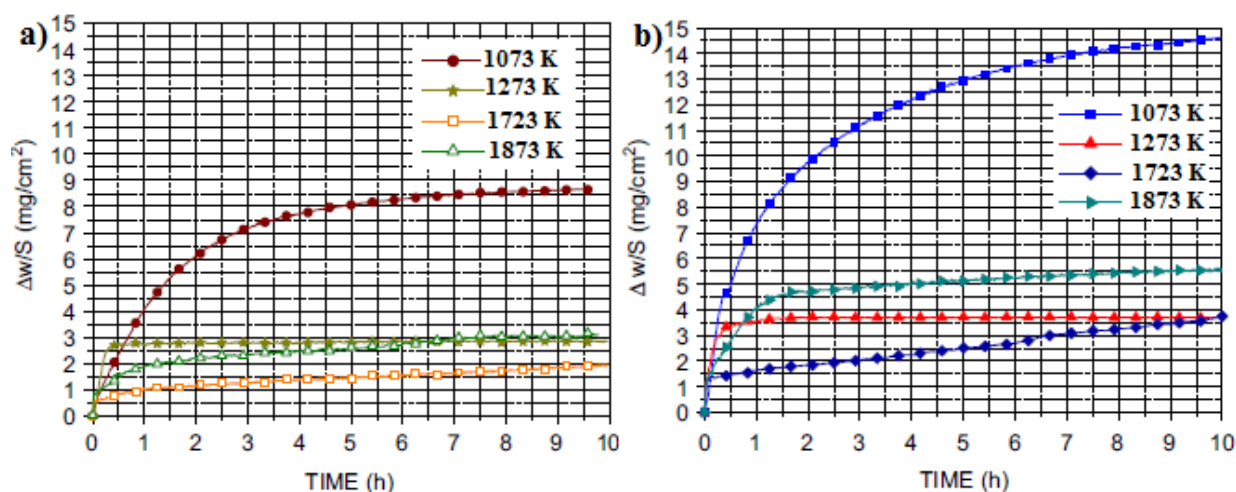
La caractérisation des matériaux oxydés, présentée jusqu'ici, ne pouvant se faire que sur des échantillons *post-mortem*, il est complexe de connaître les mécanismes associés. C'est pourquoi, le suivi cinétique des oxydations est essentiel pour mieux comprendre la formation des différentes espèces et les vitesses de cinétiques associées. Quelques auteurs [44], [50], [66] se sont intéressés aux cinétiques des monolithes  $\text{ZrB}_2$ ,  $\text{HfB}_2$ , SiC tandis que d'autres [7], [30], [19], [70], [66], [87] se sont penchés sur celles des composites  $(\text{Hf/Zr})\text{B}_2\text{-SiC}$  (**Tableau I - 5**).

Référence	Matériaux	Oxydation	Cinétiques d'oxydation
<b>Kuriakose et Margrave [50]</b>	ZrB <sub>2</sub>	1218-1529 K, air 1,4-10.10 <sup>4</sup> Pa 1 h	Paraboliques sur tout l'intervalle
<b>Tripp et Graham [44]</b>	ZrB <sub>2</sub>	1073-1773 K, air 3,3.10 <sup>4</sup> Pa	Paraboliques uniquement en-dessous de 1369 K
<b>Hinze et al. Tripp et al. [31], [71]</b>	HfB <sub>2</sub> + 20 % vol. SiC	1473-1823 K, air 2,6.10 <sup>-4</sup> -3,3.10 <sup>4</sup> Pa	Paraboliques sur tout l'intervalle
<b>Lespade et al. [70]</b>	HfB <sub>2</sub> -SiC	1973 K, O <sub>2</sub> /He 5.10 <sup>4</sup> -2.10 <sup>4</sup> Pa	Paraboliques
<b>Carney [19]</b>	HfB <sub>2</sub> + 20 % vol. SiC	1673 K, 1 h, air 1773 K, 1 h, air	Gain de masse de 1,5 mg.cm <sup>-2</sup> Gain de masse 2,5 mg.cm <sup>-2</sup>
<b>Parthasarathy et al. [87]</b>	HfB <sub>2</sub> + 20 % vol. SiC ZrB <sub>2</sub> + 20 % vol. SiC	1473-2273 K, air 300 min 1473-2273 K, air 300 min	Paraboliques, gain de masse de 4,5 mg.cm <sup>-2</sup> (à 1873 K) Paraboliques, gain de masse de 10 mg.cm <sup>-2</sup> (à 1873 K)
<b>Justin et Jankowiak [7]</b>	ZrB <sub>2</sub> -SiC	1273 K, air 1000 h	Paraboliques, gain de masse de 1,3 mg.cm <sup>-2</sup>
<b>Ebrahimpour et al. [66]</b>	β-SiC (120 nm, 1,5μm)	1183-1283 K, air	Linéaires et paraboliques

**Tableau I - 5. Compilation des résultats obtenus dans la littérature : cinétiques d'oxydation des composites (Hf/Zr)B<sub>2</sub>-SiC oxydés.**

Les premiers suivis cinétiques de l'oxydation de ces matériaux ont été publiés par Kuriakose et Margrave en 1964 [26]. Ces travaux portent sur l'oxydation de ZrB<sub>2</sub> de 1218 K à 1529 K, sous des pressions partielles d'oxygène de 1,4.10<sup>4</sup> Pa à 10.10<sup>4</sup> Pa. Ils ont mis en évidence des cinétiques paraboliques de ZrB<sub>2</sub> jusqu'à 1 h d'oxydation dans ces intervalles de températures et de pressions partielles. De ces cinétiques, Kuriakose et Margrave [26] ont proposé des mécanismes d'oxydation. Ils affirment que la couche d'oxyde est formée de zircone et d'oxyde de bore et que ce dernier se volatilise à haute température [50]. Quelques années après, Trip et Graham [44] ont étudié l'oxydation de ZrB<sub>2</sub> à 3,3.10<sup>4</sup> Pa et en élargissant l'intervalle de température de 1073 K à 1773 K. Contrairement à Kuriakose et Margrave, ils affirment que dès 1369 K, les cinétiques d'oxydation de ZrB<sub>2</sub> ne suivent pas une évolution parabolique. Leurs travaux ont également permis de mettre en évidence des mécanismes d'oxydation. Ils montrent que l'oxyde de bore, liquide au-dessus de 723 K, se volatilise rapidement dès 1373 K et que ce phénomène influence fortement les cinétiques d'oxydation.

La couche d'oxyde formée en surface consisterait en un mélange de  $B_2O_{3(l)}$  et  $ZrO_{2(s)}$  et les mécanismes seraient contrôlés par la diffusion de l'oxygène à travers  $B_2O_{3(l)}$  uniquement [44]. Les recherches concernant la protection contre l'oxydation ont continué avec l'ajout de SiC à  $HfB_2$  et  $ZrB_2$  et ont révélé l'amélioration de la résistance à l'oxydation des composites par rapport aux diborures monolithiques. En effet, si les cinétiques d'oxydation des monolithes sont paraboliques jusqu'à 1369 K seulement [44], le domaine parabolique des composites (80 % vol. (Hf/Zr) $B_2$  + 20 % vol. SiC) s'étend, quant à lui, jusqu'à 2273 K [7], [19], [31], [70]. L'ajout de SiC modifierait significativement les cinétiques d'oxydation des monolithes ainsi que les énergies d'activation associées [31]. Bien que l'oxydation de Hf et de  $HfB_2$  soit contrôlée par la diffusion de l'oxygène à travers  $HfO_2$ , ils expliquent que les mécanismes sont différents dans le cas des composites  $HfB_2$ -SiC. En effet, l'énergie d'activation de l'oxydation de ces matériaux ( $443 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) étant proche de celle du SiC fritté par HP et oxydé sous  $O_2$  ( $293\text{-}481 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), Hinze et Tripp [31] assurent que les réactions sont contrôlées par la diffusion de l'oxygène à travers  $SiO_2$ . Les cinétiques paraboliques sont alors définies comme étant gouvernées par la diffusion de l'oxygène à l'intérieur de la couche d'oxyde. La **Figure I - 15** montre que, entre 1073 K et 1873 K, les cinétiques d'oxydation des composites  $HfB_2$ -SiC suivent une loi parabolique. Lespade et *al.* [70] montrent qu'à 1073 K, seul le borure d'hafnium s'oxyde et cette réaction est caractérisée par un gain de masse élevé. La diminution du gain de masse observée lors de l'élévation de la température jusqu'à 1723 K atteste de l'intérêt du carbure silicium dans la protection contre l'oxydation. Une augmentation du gain de masse est cependant notée à 1873 K. La **Figure I - 15** met également en évidence une plus grande sensibilité à l'oxydation des matériaux lorsque la pression partielle d'oxygène est supérieure à  $5 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ , à savoir  $2 \cdot 10^4 \text{ Pa}$  ici.



**Figure I - 15.** Cinétiques d'oxydation des composites  $HfB_2$ -SiC sous un mélange  $O_2/He$  à : a)  $5 \cdot 10^3 \text{ Pa}$  et b)  $2 \cdot 10^4 \text{ Pa}$  [70].

De plus, les travaux de Carney [19] mettent en évidence une augmentation des cinétiques d'oxydation des composites denses  $\text{HfB}_2 + 20 \text{ vol. SiC}$  entre 1673 K et 2273 K associé à l'augmentation du gain de masse. Elle modère cependant ses résultats en précisant que l'utilisation d'une montée en température lente entraîne des gains de masse plus élevés dans la mesure où l'exposition des matériaux est plus longue.

Plus récemment, le travail de Parthasarathy et *al.* [87] a permis de compléter l'étude de l'oxydation des composites  $(\text{Hf/Zr})\text{B}_2 + 20 \text{ vol. SiC}$  par une modélisation des cinétiques associées dans l'intervalle 1473-2273 K pendant 300 min. Le modèle utilisé prend en compte les phénomènes liés à l'oxydation, tels que le gain de masse, l'épaisseur de l'oxyde et du verre ainsi que la couche déplétée en SiC, présentée antérieurement. Leur modèle prédit des gains de masse de  $10 \text{ mg.cm}^{-2}$  et  $4,5 \text{ mg.cm}^{-2}$  au bout de 300 min pour  $\text{ZrB}_2 + 20 \text{ vol. SiC}$  et  $\text{HfB}_2 + 20 \text{ vol. SiC}$ , respectivement. Ces variations de masse montrent que  $\text{HfB}_2$  est moins sensible à l'oxydation que  $\text{ZrB}_2$ . Parthasarathy a également suivi l'influence de la quantité de SiC, la température ainsi que le temps d'oxydation sur les variations de masse. Il montre l'existence d'une perte de masse à 1473 K, 1573 K et 1773 K lorsque le pourcentage de SiC augmente. De plus, son modèle est en accord avec les résultats expérimentaux présentés par Carney [19], à savoir une augmentation du gain de masse avec la température, et ce, pour toutes les compositions.

Les cinétiques d'oxydation du carbure de silicium n'ont, quant à elles, pas fait l'objet de nombreux travaux dans littérature. A titre d'exemple, une étude publiée par Ebrahimpour et *al.* [66] en 2013, présente l'influence de la température (de 1183 K à 1283 K) et de la taille de particules de poudres de  $\beta\text{-SiC}$  (120  $\mu\text{m}$  et 1,5  $\mu\text{m}$ ) sur les cinétiques d'oxydation. Il compare ses valeurs expérimentales aux données obtenues par un modèle prédictif, prenant en compte la taille et la masse initiales des particules ainsi que la porosité. Les résultats obtenus montrent que les particules nanométriques s'oxydent à plus basse température et présentent des gains de masse inférieurs par rapport aux particules micrométriques. Ebrahimpour et *al.* [66] affirment également que les cinétiques d'oxydation sont gouvernées à la fois par des régimes réactionnels en surface et par la diffusion à l'intérieur même des grains de SiC de 1183 K à 1283 K.

Finalement, ces différentes études mettent en exergue l'intérêt d'ajouter le carbure de silicium aux diborures d'hafnium et de zirconium afin d'élargir le domaine parabolique des cinétiques d'oxydation jusqu'à 2273 K. Ces dernières, en accord avec les travaux de Opila et *al.* [34], sont décrites comme étant gouvernées par la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde en surface. D'après le modèle de Parthasarathy et *al.* [87], la protection contre

l'oxydation semble être plus efficace dans le cas des composites  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$  car les gains de masse associés sont plus faibles. En revanche, aucune étude expérimentale ne présente la comparaison de ces deux systèmes et le suivi cinétique en fonction de la composition n'a pas fait l'objet de travaux présents dans la littérature.

## 5. Démarche scientifique

Cette synthèse bibliographique met en exergue les différents résultats présentés dans la littérature ainsi que les problématiques associées. Au regard de celles-ci, la démarche scientifique suivie dans le cadre de cette thèse peut être explicitée.

Le choix des composites  $(\text{Hf/Zr})\text{B}_2\text{-SiC}$  en tant que revêtement des composites C/C actuellement utilisés pour les applications haute température, notamment aéronautiques et aérospatiales, se justifie de par leur réfractarité, leurs bonnes propriétés thermomécaniques et surtout pour leur bonne tenue à l'oxydation. Cependant, pour exploiter ces propriétés essentielles, la mise en forme des matériaux doit être contrôlée en termes de densité et de microstructure, principalement. L'obtention de composites denses est fondamentale afin de limiter la diffusion de l'oxygène à travers les pores, et donc la consommation rapide du matériau. Pour cela, la taille et la forme des particules de départ doivent faciliter la densification. Il a été montré que les conditions optimales de frittage sont obtenues lorsque le carbure de silicium et le diborure présentent des distributions granulométriques centrées autour de  $1\ \mu\text{m}$  et  $5\ \mu\text{m}$ , respectivement. De plus, la répartition des deux phases doit être homogène.

La synthèse des résultats de frittage des composites  $(\text{Hf/Zr})\text{B}_2\text{-SiC}$  montre que l'application d'une pression permet de contrer les difficultés liées à la densification de matériaux présentant des liaisons fortement covalentes. Le Spark Plasma Sintering apparaît comme étant une méthode de choix par rapport au pressage à chaud de par ses températures et temps de maintien inférieurs, limitant le phénomène de croissance granulaire.

Ce chapitre recense également les différentes techniques utilisées pour suivre l'oxydation les matériaux sélectionnés ainsi que les différents verrous associés à chacune d'entre elles. En effet, certaines sont onéreuses (four à arc), d'autres peuvent engendrer la

formation d'impuretés ou de gaz oxydants complexes (torche oxyacétylénique), pouvant errer la compréhension des mécanismes d'oxydation. De plus, l'effet plasma généré lors des rentrées atmosphériques n'est pas reproduit lors de ces essais et, bien souvent, les matériaux sont exposés uniquement aux pressions atmosphériques. Néanmoins, les moyens d'oxydation du laboratoire PROMES s'avèrent être pertinents dans la mesure où ils permettent de se rapprocher des conditions réelles dans les domaines de l'aéronautique et de l'aérospatial. Placés au foyer d'un four solaire, ces dispositifs peuvent soumettre les matériaux à de très hautes températures (jusqu'à 2500 K) en quelques dizaines de secondes seulement. L'oxydation des chambres de combustion des moteurs pourrait être simulée à l'aide du montage REHPTS puisque les matériaux sont soumis à des pressions atmosphériques et sont oxydés par l'oxygène moléculaire. Le dispositif MESOX, quant à lui, utilise un plasma pour dissocier les molécules d'oxygène en atomes d'oxygène très réactifs et la pression à l'intérieur de l'enceinte d'oxydation peut être contrôlée (100-5000 Pa). Ce montage pourrait permettre de simuler les conditions réelles de rentrées atmosphériques. Les analyses thermogravimétriques sous différentes atmosphères oxydantes ont également suscité beaucoup d'intérêt dans la mesure où elles permettent un suivi des cinétiques d'oxydation. Néanmoins, les échantillons sont, la plupart du temps, soumis à une rampe en température, évitant ainsi un traitement en régime permanent similaire à celui d'une rentrée atmosphérique. De nouvelles techniques d'analyses thermogravimétriques doivent donc être mises en œuvre.

La compréhension des mécanismes d'oxydation passe par l'analyse de la couche d'oxyde des matériaux post-traitement. Une caractérisation complète de cette couche formée, *via* les surfaces et les sections oxydées, est donc nécessaire pour étudier finement les réactions se produisant dans un environnement extrême d'oxydation et de température. Toutefois, les auteurs ne s'accordent pas tous sur la structure et la composition chimique de la couche d'oxyde (composition du verre en surface et de la couche déplétée en SiC ainsi que la présence d'hafnion et de zircon). Ces différences peuvent être liées non seulement à la méthode d'oxydation utilisée mais également aux moyens de caractérisation mis en œuvre. Comme il a été précisé, l'analyse des matériaux repose essentiellement sur quelques techniques de caractérisation telles que la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse dispersive en énergie. Or, la caractérisation des espèces vitreuses par DRX et des éléments légers par EDS est fortement limitée. Un couplage de ces analyses avec d'autres méthodes, telles que les spectroscopies de photo-électrons (XPS) et Raman, est donc indispensable.

Enfin, si plusieurs travaux démontrent l'intérêt du système  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$  dans la protection contre l'oxydation, certains auteurs privilégient encore les composites  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ . Ce choix est bien souvent lié au fait que ces composites présentent des masses volumiques inférieures et car la poudre commerciale de  $\text{ZrB}_2$  est moins onéreuse que celle de  $\text{HfB}_2$ . De plus, les compositions optimales associées à ces systèmes demeurent incertaines. L'étude précise de l'influence de la composition sur la résistance à l'oxydation de ces systèmes n'a, à ce jour, pas été présentée dans la littérature.

Pour résumer, la démarche expérimentale de ces travaux de thèse repose sur l'analyse de l'oxydation des composites  $(\text{Hf/Zr})\text{B}_2\text{-SiC}$  en partant de matériaux équivalents en termes de microstructure et de taux de densification. Ce point crucial permettra une comparaison pertinente du comportement de tous les massifs exposés à différents environnements. Ainsi, seule la composition influencera les mécanismes d'oxydation.





## **Chapitre II : Matières premières et techniques expérimentales**



## 1. Introduction

Ce chapitre, consacré aux techniques expérimentales et aux matières premières, présente trois objectifs principaux. Tout d'abord, il décrira les méthodes mises en œuvre pour caractériser l'ensemble des matériaux pulvérulents et massifs de ce travail de thèse. La seconde partie sera dédiée à l'élaboration des composites (Hf/Zr)B<sub>2</sub>-SiC depuis le contrôle des poudres commerciales jusqu'à la mise en forme par Spark Plasma Sintering (SPS). Enfin, il visera à détailler les dispositifs d'oxydation sélectionnés à l'issue de la synthèse bibliographique.

## 2. Techniques de caractérisation

### 2.1. Analyses élémentaires

Les poudres utilisées dans ce travail ont été caractérisées à l'aide de deux méthodes. Tout d'abord, des analyses élémentaires quantitatives ont été réalisées en servant de deux analyseurs de gaz. Le premier (Emia-321V, Horiba, Japon) permet de mettre en évidence la présence de carbone (Analyseur C/S pour Carbone/Soufre) et le second, (EMGA-830, Horiba, Japon) permet la détection de l'oxygène, de l'azote et de l'hydrogène (Analyseur O/N/H). La seconde méthode employée fait appel à la fluorescence X (WD-XRF ARL OPTIM'X, Thermo Fisher Scientific, Ecublens, Suisse) afin de vérifier la présence de tungstène, pouvant provenir d'une contamination par les éléments de broyage (jarre et billes), avant et après broyage. Pour cela, la raie L<sub>α1</sub> (énergie de la raie = 8,396 keV, longueur d'onde de la transition L<sub>α1</sub> = 1,476 Å) du tungstène, située à 2θ = 43,02° sur un cristal LiF(200) a été ciblée (2d(200)LiF = 4,0267 Å). L'acquisition a été réalisée tous les 0,025°, pendant 1 s, sur une plage angulaire allant de 38° à 48°.

### 2.2. Poussée d'Archimède

Les taux de densification des massifs frittés ont été mis en évidence par poussée d'Archimède, dont l'équation de principe est présentée ci-dessous (Eq. II - 1).

$$P_A = \rho Vg \quad (\text{Eq. II - 1})$$

Avec  $P_A$  la force de la poussée d'Archimède,  $\rho$  la masse volumique de l'échantillon,  $V$  le volume immergé de l'échantillon et  $g$  le facteur d'accélération de la pesanteur.

Cette méthode repose sur la détermination des masses volumiques apparentes ( $\rho_{app}$ ) et solides apparentes ( $\rho_{sol}$ ) ainsi que de la porosité ouverte ( $P$ ). Au préalable, les échantillons

nettoyés à l'acétone puis à l'éthanol, ont été placés plusieurs heures dans une étuve à 383 K afin de retirer l'humidité présente dans les pores puis refroidis dans un dessiccateur. La masse des échantillons secs ( $M_1$ ) est, dans un premier temps, relevée. Les échantillons sont ensuite recouverts d'un liquide d'imbibition, ici de l'éthanol, puis placés sous vide. A l'issue de cette étape, deux nouvelles masses sont mesurées successivement : la masse de l'échantillon immergé dans le liquide d'imbibition ( $M_2$ ) ainsi que la masse de l'échantillon imbibé de ce même liquide ( $M_3$ ). Les valeurs des deux masses volumiques ( $\rho_{app}$  et  $\rho_{sol}$ ) sont ensuite calculées à partir de  $M_1$ ,  $M_2$  et  $M_3$  ainsi que de la masse volumique du liquide d'imbibition ( $L$ ). Les formules sont détaillées ci-après :

$$\rho_{app} = \frac{M_1}{(M_3 - M_2)} \times L \quad (\text{Eq. II - 2})$$

$$\rho_{sol} = \frac{M_1}{(M_1 - M_2)} \times L \quad (\text{Eq. II - 3})$$

$$P = \frac{(M_3 - M_1)}{(M_3 - M_2)} \times 100 \quad (\text{Eq. II - 4})$$

Le taux de densification de chaque échantillon est alors calculé et la valeur correspond au rapport entre la masse volumique solide apparente et la masse volumique théorique du mélange. Cette dernière est obtenue à l'aide d'une loi de mélange, prenant en compte les masses volumiques des poudres de départ mesurées par pycnométrie à hélium.

### 2.3. Diffraction des rayons X (DRX)

Les études par diffraction des rayons X (DRX) sur les matériaux pulvérulents, frittés et oxydés ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre D8 Advance (Bruker, Allemagne) équipé d'un montage  $\theta$ - $2\theta$  de type Bragg-Brentano. Cet appareil est muni d'un monochromateur avant de germanium (111) éliminant la contribution de la raie  $K\alpha_2$  du cuivre permettant ainsi une identification précise des raies de diffraction. Cet appareil fonctionne avec une tension de 40 kV pour une intensité de 40 mA. Une fente arrière permet de limiter le phénomène de fluorescence. Une plage angulaire de  $10^\circ$  à  $80^\circ$ , un pas de  $0,092^\circ$  et un temps d'acquisition par pas de 0,8 s ont été utilisés pour chacun des matériaux pulvérulents et massifs (frittés et oxydés). A l'aide du logiciel EVA (Bruker, Allemagne) permettant l'identification des phases, cette technique permet non seulement de vérifier la pureté des matières premières mais également de caractériser les produits cristallisés après frittage et oxydation.

#### 2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse dispersive en énergie (EDS)

La microscopie électronique à balayage (MEB) a permis de caractériser, tout au long de cette étude, la microstructure des matériaux pulvérulents, frittés et oxydés.

Le microscope IT 300 (Jeol, Japon) a permis d'analyser les poudres ainsi que les matériaux oxydés, tant en surface qu'en section. En complément, la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS, Oxford, Royaume-Uni) a révélé la distribution des éléments chimiques dans les échantillons. Deux modes différents ont été choisis pour ces analyses élémentaires semi-quantitatives : a) en un point précis sur un volume d'environ  $1 \mu\text{m}^3$ , b) une cartographie élémentaire sur une surface délimitée. Bien que l'analyse élémentaire par EDS puisse manquer de fiabilité pour les éléments légers (résolution spectrale, pouvoir de séparation), le détecteur solide ajouté à cet appareil (SDD, Silicon Drift Detector) possède une plus grande sensibilité en comparaison des détecteurs à diodes Si(Li) ou Ge, facilitant la détermination de ces derniers, notamment dans le cas du bore. Dans le cas des matériaux oxydés, la surface ainsi que la section des échantillons ont été observées. Ces sections ont été obtenues après découpe à l'aide d'une scie à fil. Les sections obtenues ont été polies-miroir à l'aide de papiers SiC de grades P180, P400, P600, P1000 et P2400, puis sur des draps de polissage à l'aide de suspensions diamantées de 6, 3 et  $1 \mu\text{m}$ , successivement.

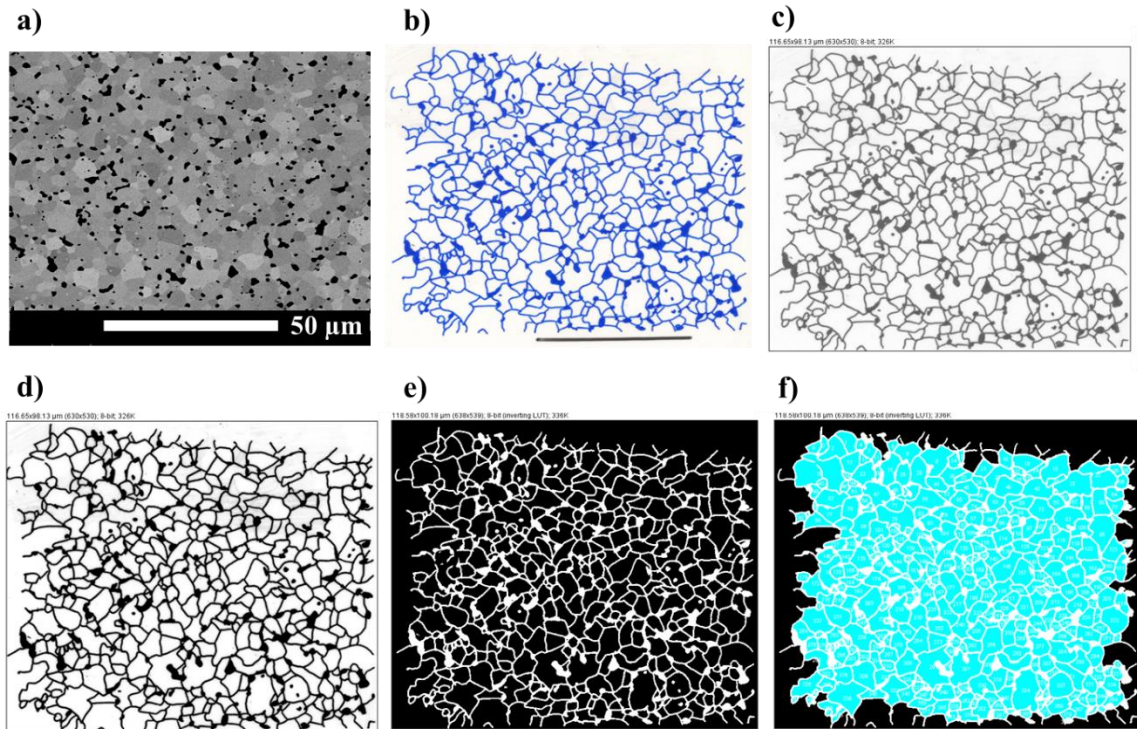
L'appareil LEO 1530 VP (Zeiss, Allemagne) a, quant à lui, servi à l'observation de la microstructure des matériaux frittés, notamment pour le calcul des tailles de grains. Le détecteur EDS (Oxford, Royaume-Uni) associé a permis de mettre en évidence la présence de phases secondaires dans les matériaux frittés. Pour ces analyses, la surface des échantillons a été préalablement polie-miroir selon le protocole décrit dans le paragraphe précédent.

Le dispositif Crossbeam 550 (Zeiss, Allemagne) a été utilisé pour caractériser des échantillons oxydés en couplant l'imagerie haute résolution d'un microscope électronique à balayage à émission de champ et la capacité d'une source d'ions focalisée (gallium) à abraser une zone souhaitée sur un matériau à l'intérieur même de l'enceinte. Cette technique facilite la préparation des échantillons dans la mesure où celle-ci peut être contrôlée instantanément par l'utilisateur à l'échelle microscopique. De plus, des images de haute résolution (2-3 nm) peuvent être obtenues. Enfin, le détecteur EDS (Oxford, Royaume-Uni) associé permet de réaliser des analyses chimiques élémentaires de qualité avec une très bonne collection des rayons X sur une surface de  $150 \text{ mm}^2$ .

## 2.5. Taille de grains

L'analyse microstructurale a été réalisée avec le logiciel ImageJ. Les tailles de grains de  $\text{HfB}_2$  et  $\text{ZrB}_2$  dans les monolithes ou composites avec  $\text{SiC}$ , ont été déterminées à partir d'images obtenues sur la surface des matériaux frittés par microscopie électronique à balayage (LEO 1530 VP, Zeiss, Allemagne). Ces mesures sont nécessaires pour l'étude de la microstructure des massifs, plus particulièrement pour le suivi d'un éventuel grossissement granulaire. Les microstructures de toutes les compositions, et ce pour les deux systèmes, pourront être comparées, non seulement entre elles, mais également aux granulométries des poudres initiales. Les résultats obtenus appuieront l'étude des mécanismes d'oxydation.

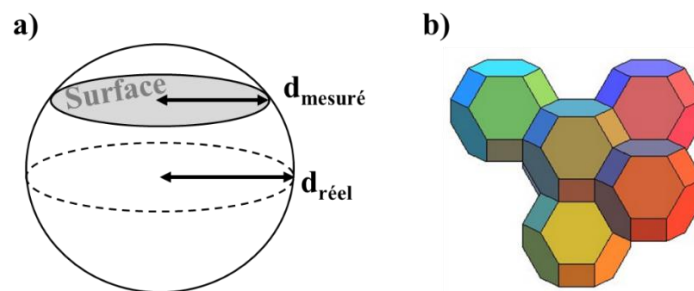
Afin d'avoir une vision claire de la détermination de la taille de grains des diborures dans les massifs frittés, les différentes étapes associées sont représentées en **Figure II - 1** sous la forme d'images MEB ou tirées du logiciel ImageJ.



**Figure II - 1.** Image MEB de départ d'une surface polie-miroir a) et les étapes réalisées sur le logiciel ImageJ pour déterminer la tailles de grains du diborure b)-f).

Tout d'abord, l'image MEB d'une surface polie-miroir selon le protocole décrit dans la partie 2.4 doit être sélectionnée, telle que l'image a). Afin de pallier le manque de visibilité des grains sur les images de microscopie, les joints de grains sont retracés manuellement sur un papier calque, comme le montre l'image b). De manière à obtenir des résultats suffisamment représentatifs des matériaux, au moins 250 grains de diborures sont sélectionnés

sur chacune des micrographies. Les autres grains correspondant aux phases secondaires, telles que le carbure de silicium, sont, quant à eux, coloriés afin de ne pas les prendre en compte dans le calcul. Après avoir renseigné l'échelle de la zone à analyser, l'image est transposée en 8-bit, c'est-à-dire en différents niveaux de gris et l'image **c**) est obtenue. L'étape suivante **d**) consiste à augmenter le contraste de façon à accentuer les joints de grains. Ensuite, l'image **e**) est obtenue, les couleurs sont inversées afin de mettre les grains à analyser en noir et les joints de grains ainsi que les autres phases (ici SiC) en blanc. Lors de la dernière étape, le logiciel numérote tous les grains délimités et les colore en bleu, comme le montre l'image **f**). Sur cet exemple, 383 grains ont été pris en compte pour la détermination des diamètres caractéristiques ( $D_{10}$ ,  $D_{50}$  et  $D_{90}$ ). En supposant les grains sphériques, une première valeur de rayon a été mesurée à partir du nombre de pixels constituant leur surface. Les valeurs obtenues ont été corrigées par un facteur multiplicatif prenant en compte le fait que : a) après frittage les grains forment en réalité des tétrakaidécaèdres, b) le diamètre visible sur l'image ne correspond pas à son diamètre réel (**Figure II - 2**). Les tailles de grains de  $\text{HfB}_2$  et  $\text{ZrB}_2$  ont toutes été multipliées par le facteur 1,776 déterminé par Mendelson [88].



**Figure II - 2.** Schémas représentant : a) les diamètres réels et mesurés à partir des images MEB des grains du massif fritté et b) les grains frittés en forme de tétrakaidécaèdres.

## 2.6. Spectroscopie Raman

Découvert en 1928 par Raman et Krishnan [89], l'effet Raman consiste en l'existence d'un spectre décalé en fréquence dans la lumière diffusée par un échantillon lorsqu'il est soumis à un faisceau lumineux monochromatique. La spectroscopie Raman est une technique vibrationnelle permettant de déterminer les constituants d'un matériau au travers de l'interaction lumière-matière. Le matériau est excité à l'aide d'une onde électromagnétique monochromatique de longueur d'onde connue et l'énergie reçue engendre une oscillation des atomes autour de leur position d'équilibre. Il s'agit d'une technique optique non destructive, pouvant s'appliquer à tous types d'échantillons (gazeux, liquide ou solide). Néanmoins, la diffusion Raman requiert une variation de la polarisabilité des molécules lors de la vibration.



La spectroscopie Raman a complété les analyses obtenues par analyse dispersive en énergie et diffraction des rayons X. Elle a apporté des informations chimiques et structurales sur les produits d'oxydation, notamment du verre en surface et de la couche d'oxyde en section. Pour cela, des cartographies ont été réalisées à l'aide de deux appareils, sur des surfaces prédéfinies. Le premier (InViaReflex, Renishaw, Royaume-Uni), dédié à l'imagerie, permet un enregistrement ultra-rapide du jeu de données vibrationnelles. De plus, celui-ci présente la particularité de pouvoir analyser des échantillons aux surfaces irrégulières, courbes ou rugueuses en effectuant une mise au point ajustée en temps réel, simplifiant ainsi la préparation des échantillons. La conception optique de cet appareil permet d'atteindre un niveau élevé de confocalité, garantissant l'obtention de hautes résolutions spatiales. De plus, le signal Raman diffusé est focalisé sur le détecteur de façon très précise, maximisant le rapport signal/bruit. Enfin, l'InViaReflex peut être configuré pour mesurer des caractéristiques spectrales de largeur inférieure à  $0,5 \text{ cm}^{-1}$  pour distinguer des raies Raman proches. Ce microscope est doté de deux lasers solides de longueurs d'onde 532 nm et 785 nm. Le second appareil (T64000 Jobin Yvon, Horiba Scientific, Japon), quant à lui, enregistre les données point à point, augmentant considérablement le temps d'acquisition. Il est composé d'un laser à gaz, permettant l'utilisation de quatre longueurs d'onde : 488 nm, 514 nm, 568 nm et 647 nm. Il présente de nombreux avantages dont la capacité de travailler à très basses fréquences ( $< 5 \text{ cm}^{-1}$ ) et d'obtenir des résolutions spectrales jusqu'à  $0,15 \text{ cm}^{-1}$ . Bien que ces deux appareils permettent la réalisation de spectres de qualité, la rapidité d'acquisition fait du premier (InViaReflex) un appareil de choix.

Dans le cas de l'InViaReflex, le traitement des résultats a été effectué à l'aide du logiciel Wire (Renishaw, Royaume-Uni). Ce dernier utilise plusieurs méthodes pour reconstruire les cartographies, dont l'imagerie chimique Raman en est la principale. Cette technique combine les trois disciplines suivantes : la spectroscopie Raman, la microscopie et la chimiométrie. Celle-ci consiste à réaliser des mesures successives de spectres Raman sur des zones adjacentes de la surface à analyser. Elle intègre donc des informations spatiales et spectrales. Les méthodes chimiométriques dites « de résolution », telles que la DCLS (Direct Classical Least Squares), reposent sur le développement de méthodes mathématiques et statistiques de traitement des données pour la caractérisation d'échantillons. Elles analysent le jeu de spectres obtenu et les comparent à des spectres de référence. Le degré de corrélation, variant de 0 à 1, entre les spectres acquis dans la zone sélectionnée et les spectres de référence est caractérisé par un panel de couleurs du noir au rouge correspondant au minimum et maximum de corrélation, respectivement. Plusieurs autres méthodes de traitement des

données sont accessibles sur le logiciel Wire. A titre d'exemple, les cartographies peuvent être reconstruites à partir de l'intensité Raman d'une bande de vibration particulière ou encore sur un intervalle de nombre d'onde prédéfini. Il est à noter que tous les spectres obtenus pour chaque cartographie ont été préalablement traités sur le logiciel Wire. Une première étape a consisté à retirer l'ensemble des rayons cosmiques apparus lors de l'acquisition. Dans un second temps, tous les spectres ont été normalisés, en divisant chacun d'entre eux par l'intensité intégrée totale.

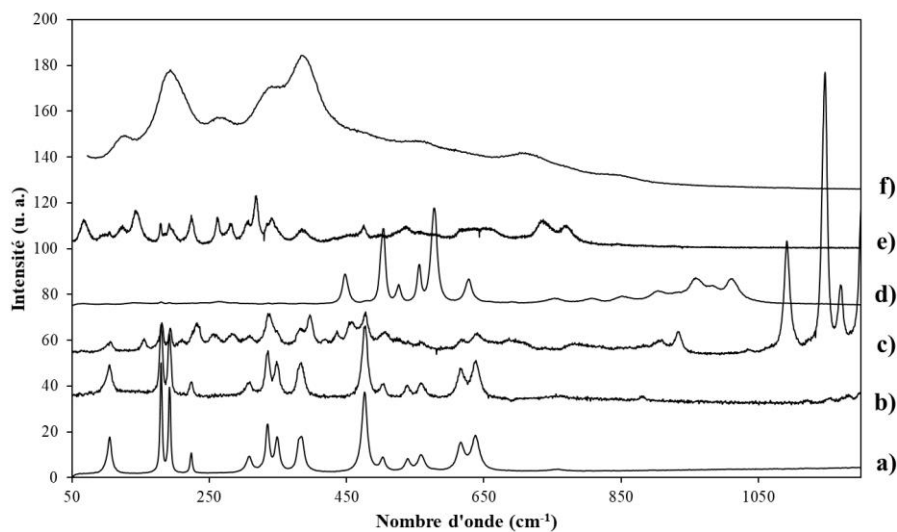
Les analyses effectuées sur le second appareil (T64000 Jobin Yvon, Horiba Scientific, Japon) ont, quant à elles, été traitées sur le logiciel LabSpec (Horiba, Japon). Un travail préliminaire équivalent aux données obtenues sur le spectromètre Renishaw a été effectué, à savoir, une soustraction des rayons cosmiques ainsi qu'une normalisation des spectres. L'analyse du jeu de données réalisée sur le logiciel LabSpec se base uniquement sur la comparaison de l'intensité des bandes présentes dans un intervalle de nombre d'onde prédéfini d'un spectre sélectionné par rapport à l'ensemble des spectres de la cartographie. Le rapport d'intensité des bandes est alors calculé et la cartographie est reconstruite à l'aide d'un panel de couleurs correspondant à ce ratio.

De par ces nombreux avantages, l'appareil InViaReflex a été préféré pour la caractérisation des composites oxydés  $(\text{Hf}/\text{Zr})\text{B}_2\text{-SiC}$ . Des premiers spectres de référence ont été obtenus à l'aide de ce spectromètre, en « mode point » sur les matériaux pulvérulents et frittés de manière à disposer des bandes de vibration associées à chaque phase utilisée dans cette étude, à savoir le carbure de silicium et les borures d'hafnium et de zirconium. Néanmoins, à cause de leur faible réponse Raman, les borures ne serviront pas à l'interprétation des résultats. D'autres spectres de référence ont été obtenus sur les matériaux oxydés tels que l'hafnie et la zircone. Les bandes de vibration les plus intenses de la silice, quant à elles, n'ont pas pu être mises en évidence. En effet, celles-ci requièrent l'utilisation de temps d'acquisition prolongés et d'une puissance de laser élevée, engendrant une saturation de la réponse Raman des oxydes d'hafnium et zirconium.

Si les spectres correspondant à l'hafnie ont pu facilement être obtenus sur les composites oxydés  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ , ceux attribués à la zircone ont, quant à eux, révélés des phénomènes de luminescence aux deux longueurs d'onde disponibles sur l'appareil InViaReflex (532 nm et 785 nm). Ces derniers ont été obtenus sur l'échantillon Z100 (100 % vol.  $\text{ZrB}_2$ ) oxydé à 1550 K. Les bandes de luminescence ont été détectées en comparant les spectres obtenus et présentés en **Figure II - 3** (spectre **d**) à 532 nm et spectre **f**) à 785 nm) à celui d'une poudre de zircone commerciale (Alfa Aesar, 99,5 % ; spectre **a**)). D'une manière



générale, le phénomène de luminescence apparaît lorsque la fréquence du rayonnement incident permet d'atteindre un niveau électronique excité de la molécule. La désexcitation s'effectue sous la forme d'une émission de lumière, masquant, bien souvent, le signal Raman. Toutefois, il est possible de s'affranchir de ces bandes de luminescence en utilisant des longueurs d'onde d'excitation moins énergétiques ou pour lesquelles ce phénomène est absent. De nouveaux spectres ont donc été réalisés sur le second appareil (T64000) à de nouvelles longueurs d'onde (488 nm spectre **b**), 514 nm spectre **c**) et 647 nm spectre **e**) et sont présentés en **Figure II - 3**. Parmi tous ces spectres, celui obtenu à 488 nm est le seul à être similaire à une zirconite classique. Les autres possèdent tous des bandes de luminescence propres à chaque longueur d'onde.



**Figure II - 3. Spectres Raman de la zirconite à différentes longueurs d'onde obtenus sur : a) la poudre commerciale de  $ZrO_2$  à 532 nm et sur le massif Z100 oxydé à 1550 K à : b) 488 nm, c) 514 nm, d) 532 nm, e) 647 nm et f) 785 nm.**

Il est à noter que l'intensité  $I$  d'une raie de diffusion Raman est inversement proportionnelle à la longueur d'onde d'excitation  $\lambda$ , comme le montre l'équation Eq. II - 5. Si le choix est possible, l'utilisation d'une faible longueur d'onde sera donc préférée.

$$I \propto \frac{1}{\lambda^4} \quad (\text{Eq. II - 5})$$

Pour résumer, les spectres Raman des composites oxydés  $HfB_2$ -SiC ont été obtenus à l'aide de l'appareil InViaReflex (Renishaw, Royaume-Uni) à une longueur d'onde d'excitation de 532 nm. Par ailleurs, comme il l'a été précédemment mentionné, l'hafnie possède un facteur d'intensité très élevé. Ceci peut donc entraîner une saturation des bandes Raman lorsque la puissance du laser et/ou le temps d'acquisition sont élevés. Ainsi, les spectres ont été acquis avec une puissance laser de 10 %, un objectif x100, et ce, pendant 1 s.

Les composites oxydés ZrB<sub>2</sub>-SiC ont été, quant à eux, caractérisés à l'aide de l'appareil T64000 (Horiba Scientific, Japon) et d'une longueur d'onde d'excitation de 488 nm. Les spectres ont été obtenus selon des temps d'acquisition de 10 s et à un objectif x 50 pour éviter l'influence des irrégularités de surface, pouvant entraîner une diminution de l'intensité totale.

Dans le cadre de cette thèse, l'imagerie Raman a été utilisée et a permis l'obtention d'informations chimiques et structurales des échantillons oxydés en surface et en section. Les couches d'oxyde ont donc pu être caractérisées à travers la réalisation de cartographies sur des sections préalablement polies-miroir selon le protocole décrit dans la partie 2.4. Cette étape a favorisé la mise au point du faisceau et donc l'obtention de spectres de qualité.

### 2.7. Spectroscopie de photo-électrons (XPS)

La spectroscopie de photo-électrons a complété les analyses obtenues par spectroscopie Raman, analyse dispersive en énergie et diffraction des rayons X. En effet, elle a apporté des informations sur l'état chimique des éléments détectés (type de liaisons, environnement) sur les matériaux étudiés.

La spectroscopie XPS est une méthode d'analyse élémentaire de surface, non destructrice, basée sur la photo émission. Lors de l'irradiation par des photons X, les atomes d'un solide émettent des photoélectrons par l'effet photoélectrique. Le principe de cette méthode repose sur l'analyse de l'énergie cinétique des photoélectrons émis lors de l'irradiation par un faisceau de photons X. L'énergie de liaison  $E_B$ , caractéristique d'un électron placé sur un niveau électronique donné, peut être calculée à l'aide de la formule suivante (Eq. II – 6) :

$$E_B = h\nu - E_C \quad (\text{Eq. II – 6})$$

Avec  $h\nu$  l'énergie des photons X incidents et  $E_C$  l'énergie cinétique mesurée.

Lorsque l'atome est engagé dans un composé chimique, les niveaux de cœur réagissent à la modification de l'environnement électronique par rapport à l'atome isolé, avec, en particulier, des variations d'énergie d'orbitales. Cette variation est appelée « déplacement chimique » car elle dépend des liaisons chimiques établies par l'atome émetteur et des caractéristiques de la nature et du nombre de coordinats entourant l'atome émetteur. La détermination des formes chimiques est obtenue à partir d'une étape de traitement numérique des spectres appelée « décomposition ».

Dans ce travail, l'appareil KAlpha ThermoElectron (Thermo Fisher, Etats-Unis) a été utilisé pour effectuer les analyses XPS. Les spectres d'émission des photoélectrons ont été obtenus sur une surface d'environ 0,15 mm<sup>2</sup> à partir d'une source monochromatique en

utilisant la raie  $K_{\alpha}$  de l'aluminium ( $h\nu = 1486,6$  eV). L'énergie de passage concernant les spectres de haute résolution a été fixée à 20 eV. La calibration en énergie du spectromètre a été effectuée à partir des éléments Au ( $4f^{7/2}$  à  $83,9 \pm 0,1$  eV) et Cu ( $2p^{3/2}$  à  $932,8$  eV  $\pm 0,1$  eV). La spectroscopie de photo-électrons étant une méthode d'analyse de surface, le signal récupéré et analysé provient d'une profondeur maximale de 10 nm. Les concentrations atomiques ont été déterminées avec une précision de 8 % sur l'aire des pics. Ces derniers ont été analysés à l'aide d'une déconvolution Gaussienne/Lorentzienne (G/L = 50/50).

### 3. Elaboration des composites (Hf/Zr)B<sub>2</sub>-SiC

A l'issue de la synthèse bibliographique présentée dans le **Chapitre 1**, les composites (Hf/Zr)B<sub>2</sub>-SiC ont été retenus pour cette étude. L'importance du contrôle de la densité et de la microstructure des matériaux de départ pour la résistance à l'oxydation a été mise en évidence. Pour cela, un choix judicieux des matières premières pulvérulentes est fondamental. Cette seconde partie présentera, dans un premier temps, les poudres commerciales sélectionnées puis, dans un deuxième temps, les précautions prises pour satisfaire les critères que les poudres doivent respecter avant frittage (distributions granulométriques, répartition homogène des phases). Enfin, la technique de Spark Plasma Sintering (SPS) utilisée dans ce travail sera présentée et la mise en forme des matériaux sera détaillée. Afin de réaliser une étude fine sur la résistance à l'oxydation des composites (Hf/Zr)B<sub>2</sub>-SiC, plusieurs compositions, de 0 à 30 % vol. SiC, seront élaborées puis traitées sous air à haute température. Ces matériaux pourront être comparés dans la mesure où ils présenteront des densités relatives élevées (> 99 %) et des microstructures équivalentes.

#### 3.1. Matières premières pulvérulentes

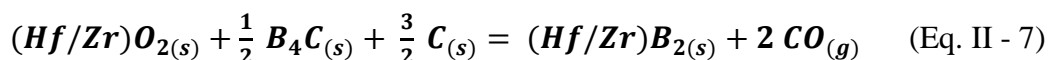
Les principales caractéristiques des trois poudres commerciales de HfB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub> et SiC sont regroupées dans le **Tableau II - 1**.

	Fournisseur	Pureté (%)	D <sub>50</sub> (µm)	Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )
<b>HfB<sub>2</sub></b>	abcr	99,5	22	11
<b>ZrB<sub>2</sub></b>	H.C. Starck	97	5,7	6
<b>SiC UF10</b>	H.C. Starck	> 98,5	1,2	3,2

**Tableau II - 1. Caractéristiques des poudres commerciales de HfB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub> et SiC UF10.**

Les trois poudres ont été caractérisées par analyse chimique élémentaire, dont les résultats sont présentés dans le **Tableau II - 2**. Plusieurs travaux de la littérature [90], [91]

présentent la synthèse des poudres de borure d'hafnium ou de zirconium à partir d'hafnie ou de zircone, respectivement, de carbure de bore et de carbone selon la réaction suivante (Eq. II - 7):



A partir de cette réaction, appelée réduction carbo/boro-thermique, certaines phases secondaires peuvent se former, telles que les oxydes et carbures d'hafnium [90] et de zirconium [91]. En supposant que le carbone trouvé dans les poudres de diborures se trouve uniquement sous sa forme liée, la présence de carbures d'hafnium et de zirconium peut être envisagée. Le pourcentage massique d'oxygène également décelé atteste de la présence d'hafnie et de zircone dans ces deux poudres.

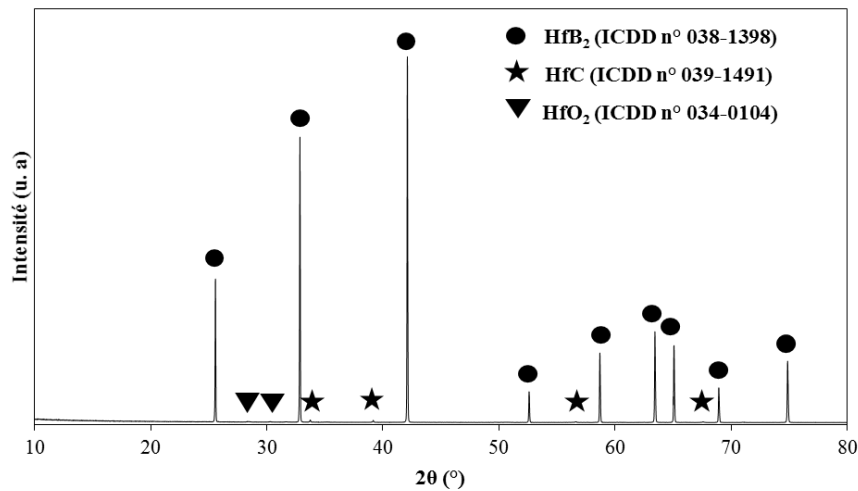
	%wt. C	%wt. O	%wt. H	%wt. N
<b>HfB<sub>2</sub></b>	0,041 ± 0,00041	0,299 ± 0,00149	0,012 ± 0,00024	0,060 ± 0,0003
<b>ZrB<sub>2</sub></b>	0,071 ± 0,00071	0,056 ± 0,00028	0,017 ± 0,00034	0,210 ± 0,00105
<b>SiC UF10</b>	Non mesuré	0,957 ± 0,00478	0,054 ± 0,0011	0,017 ± 0,000085

**Tableau II - 2. Analyses chimiques élémentaires du carbone, de l'oxygène, de l'hydrogène et de l'azote des trois poudres commerciales de HfB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub> et SiC UF10.**

### 3.1.1. HfB<sub>2</sub>

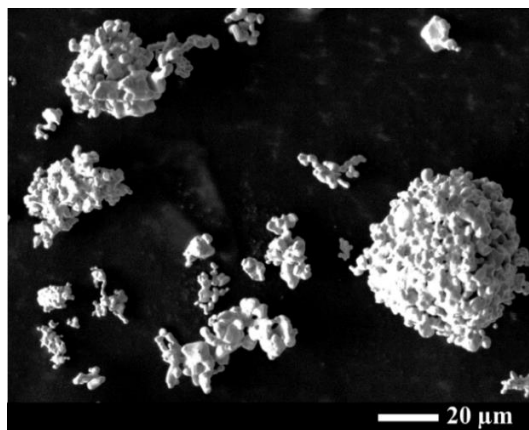
Le diborure d'hafnium, sous sa forme stable, présente une structure hexagonale (SG : #191 - P6/mmm, PS : hP3, SBS : C32, prototype AlB<sub>2</sub>), comme le révèle l'indexation effectuée par diffraction des rayons X sur la **Figure II - 4**. Bien que la poudre commerciale de HfB<sub>2</sub> présente une pureté élevée (> 99,5 % d'après le fournisseur), deux phases secondaires ont été détectées par diffraction des rayons X (DRX), à savoir le carbure d'hafnium cubique (HfC) et l'hafnie monoclinique (HfO<sub>2</sub>). Il est à noter que le facteur RIR (Rapport d'Intensité de Référence) du borure d'hafnium est très élevé par rapport à celui du carbure d'hafnium et de l'hafnie, c'est pourquoi les raies de diffraction des borures sont très intenses par rapport à celles des carbures et des oxydes. En s'appuyant sur les pourcentages de carbone et d'oxygène regroupés dans le **Tableau II - 2** ainsi que sur l'existence des raies de diffraction de l'hafnie et du carbure d'hafnium (**Figure II - 4**), les quantités en HfC et HfO<sub>2</sub> dans la poudre commerciale peuvent être estimées à 1,29 % wt. et 5,90 % wt., respectivement.

L'observation par microscopie électronique à balayage (MEB) des massifs frittés a permis de localiser ces deux phases secondaires et ces résultats seront présentés ultérieurement.



**Figure II - 4. Diffractogramme de la poudre commerciale de HfB<sub>2</sub>.**

La poudre commerciale de borure d'hafnium est formée d'un ensemble d'agrégats de tailles variées (**Figure II - 5**). L'analyse de sa distribution granulométrique révèle des diamètres caractéristiques D<sub>10</sub>, D<sub>50</sub> et D<sub>90</sub> de 10, 22 et 55 μm, respectivement.



**Figure II - 5. Micrographie MEB de la poudre commerciale de HfB<sub>2</sub>.**

### 3.1.2. ZrB<sub>2</sub>

Comme le borure d'hafnium, le borure de zirconium présente une structure hexagonale (SG : #191 - P6/mmm, PS : hP3, SBS : C32, prototype AlB<sub>2</sub>). Le diffractogramme de la **Figure II - 6** ne semble pas révéler de phase secondaire. Néanmoins, la présence de 0,071 % wt. C (**Tableau II - 2**) correspondrait à la présence de 1,22 % wt. ZrC dans cette poudre. De même, les 0,056 % wt. O, pourraient provenir de 0,65 % wt. ZrO<sub>2</sub> dans la poudre.

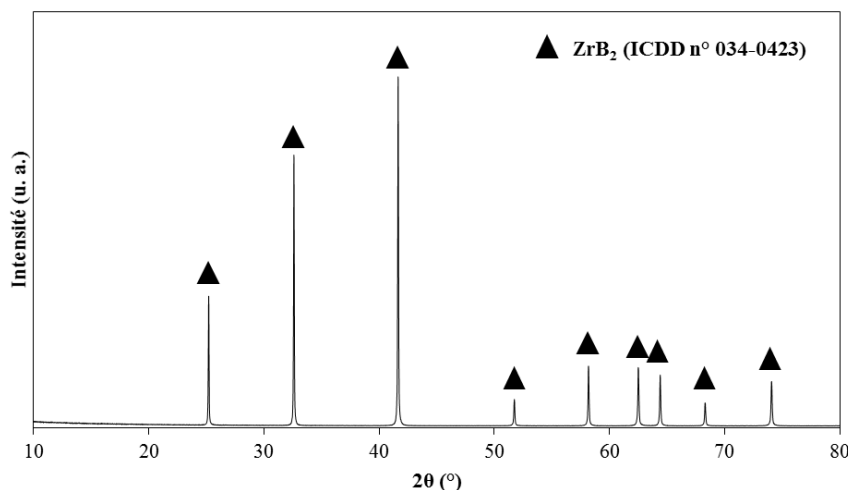


Figure II - 6. Diffractogramme de la poudre commerciale de  $ZrB_2$ .

La **Figure II - 7** montre que la poudre commerciale de borure de zirconium est constituée de particules sphériques de tailles comprises entre 3 et 7,5  $\mu m$ , et dont le diamètre médian est de 5  $\mu m$ .

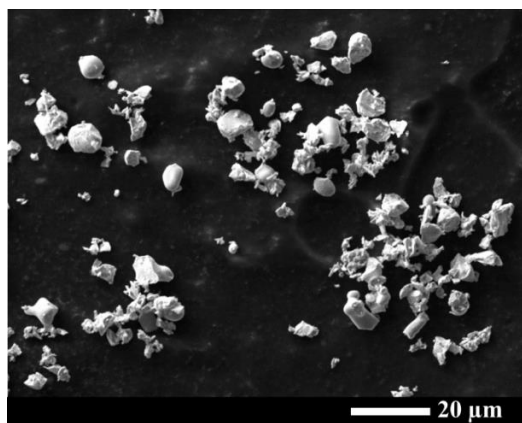
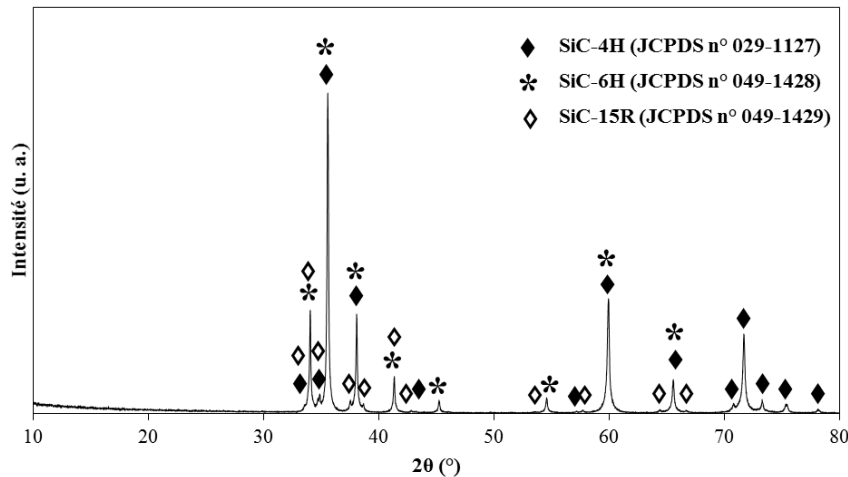


Figure II - 7. Micrographie MEB de la poudre commerciale de  $ZrB_2$ .

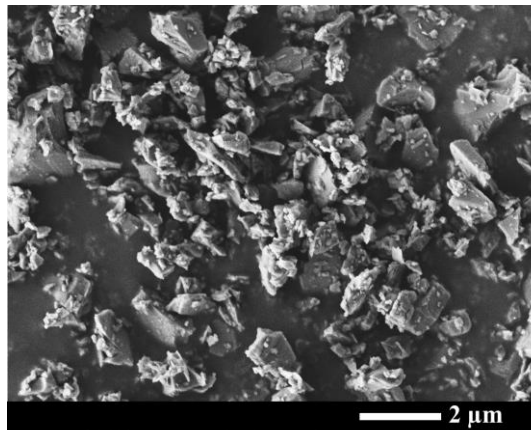
### 3.1.3. SiC

L'indexation des raies de diffraction des rayons X, présentées en **Figure II - 8**, montre que la poudre SiC UF10 est constituée de trois polytypes du carbure de silicium : les polytypes 4H (ICDD n° 029-1127) et 6H (ICDD n° 049-1428) de structure cristallographique hexagonale, ainsi que le polytype 15R de structure rhomboédrique (ICDD n° 049-1429). Aucune autre phase n'est détectée par cette technique. Néanmoins, les analyses chimiques élémentaires présentées dans le **Tableau II - 2**, révèlent la présence de 0,957 %wt. O dans cette poudre commerciale.



**Figure II - 8. Diffractogramme de la poudre commerciale de SiC UF10.**

La micrographie MEB de cette poudre est présentée en **Figure II - 9** et révèle des particules de forme allongée dont les tailles varient entre 0,45  $\mu\text{m}$  et 3,27  $\mu\text{m}$ , et dont le diamètre médian est de 1,2  $\mu\text{m}$ .

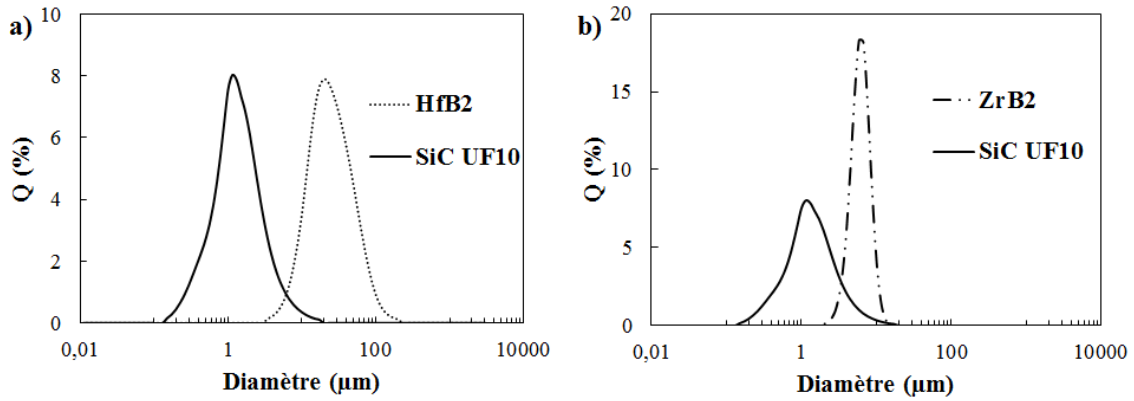


**Figure II - 9. Micrographie MEB de la poudre commerciale SiC UF10.**

### 3.2. Préparation des mélanges de poudres pour les composites $(\text{Hf}/\text{Zr})\text{B}_2\text{-SiC}$

Comme il a été vu dans le **Chapitre 1**, le frittage est favorisé si les distributions granulométriques sont fines et centrées sur des diamètres médians de 1  $\mu\text{m}$  et 5  $\mu\text{m}$  pour le carbure de silicium et les diborures, respectivement. Or la poudre commerciale de  $\text{HfB}_2$  présente une granulométrie élevée associée à un diamètre médian de 22  $\mu\text{m}$ , comme le montre la **Figure II - 10 a)**. Un protocole de broyage a donc été mis en place afin de diminuer sa granulométrie et la rapprocher des prérequis. La poudre commerciale de  $\text{ZrB}_2$ , quant à elle, présente une distribution granulométrique adaptée pour le frittage avec la poudre SiC UF10 (**Figure II - 10 b)**), elle n'a donc pas subi de traitement de broyage.

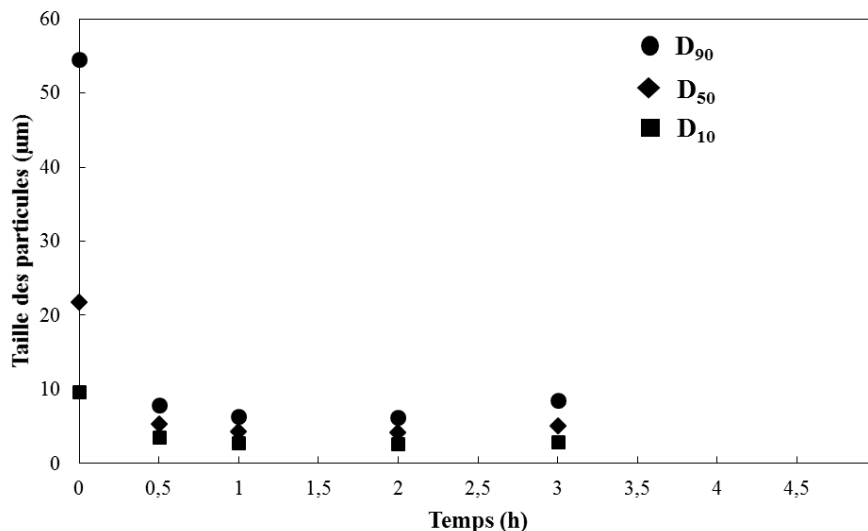




**Figure II - 10. Comparaison des distributions granulométriques des poudres commerciales de : a) HfB<sub>2</sub> et b) ZrB<sub>2</sub> avec SiC UF10.**

### 3.2.1. Broyage de HfB<sub>2</sub>

La poudre de HfB<sub>2</sub>, présentant une granulométrie trop grossière ( $D_{50} = 22 \mu\text{m}$ ) par rapport à celles des poudres de ZrB<sub>2</sub> et de SiC UF10 (**Figure II - 10 a**), a été soumise à un traitement de broyage au broyeur planétaire (Pulverisette, Fritsch, Allemagne). Cette étape a été effectuée en milieu sec de manière à éviter toute contamination par un solvant. Un rapport massique poudre/billes de 1/15 a été respecté lors de chaque traitement, revenant à introduire 5,2 g de poudre de HfB<sub>2</sub> et 10 billes de carbure de tungstène (WC) dans une jarre du même matériau. Afin d'éviter l'échauffement de la poudre, le traitement a été fractionné en plusieurs cycles de broyage (1 min,  $200 \text{ tr. min}^{-1}$ ) entrecoupés de pauses (5 min). Les durées de broyage de HfB<sub>2</sub> ont été optimisées grâce à un suivi de la granulométrie en fonction du temps, présenté en **Figure II - 11**.

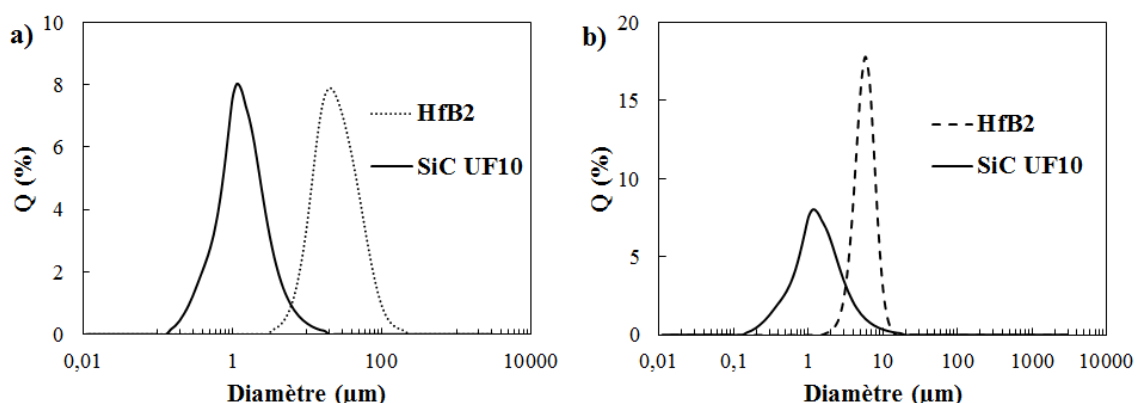


**Figure II - 11. Evolution de la taille des particules de HfB<sub>2</sub> au cours du broyage.**



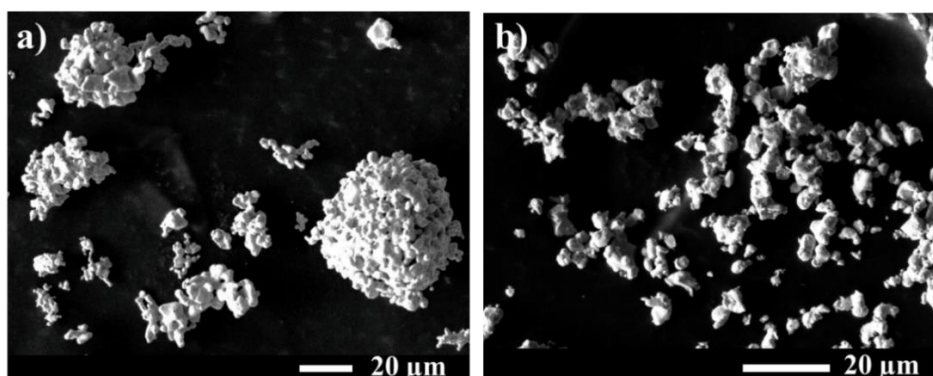
Sur ce graphe, l'axe des abscisses correspond à la durée totale d'un broyage en prenant en compte les temps de pause. Dès 30 min, la granulométrie de  $\text{HfB}_2$  s'est affinée et ses diamètres caractéristiques ( $D_{10}$ ,  $D_{50}$ ,  $D_{90}$ ) ont diminué jusqu'à atteindre des valeurs inférieures à  $10\ \mu\text{m}$ , dont un diamètre médian de  $5,4\ \mu\text{m}$ . Les granulométries ne variant pas de manière significative entre 1 h et 5 h, la durée de 30 min correspondant à 5 cycles de 6 min (1 min de broyage + 5 min de pause) a été sélectionnée pour le traitement de la poudre de  $\text{HfB}_2$ .

Comme le montrent les **Figure II - 12** et **Figure II - 13**, le broyage du borure a permis d'affiner sa distribution granulométrique et également de diminuer ses diamètres caractéristiques, la rapprochant ainsi de la granulométrie de  $\text{SiC UF10}$ . Ainsi, le frittage de ces deux poudres devrait être facilité.



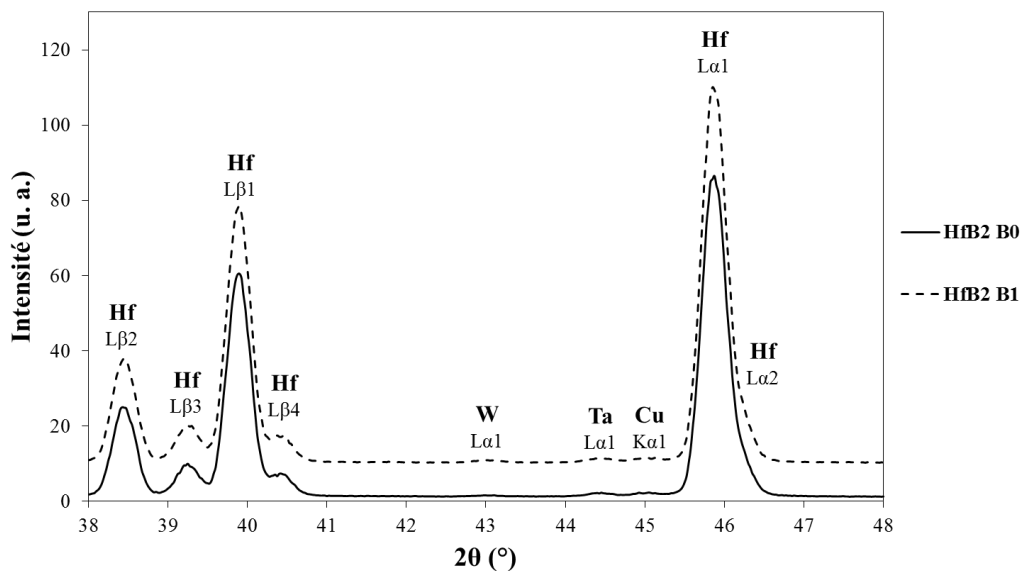
**Figure II - 12. Comparaison de la granulométrie de  $\text{SiC UF10}$  avec celles de  $\text{HfB}_2$  : a) avant et b) après broyage.**

La poudre de  $\text{HfB}_2$  broyée est constituée de particules sphériques comparables à celles de  $\text{ZrB}_2$ . Il est à noter que la distribution granulométrique de  $\text{HfB}_2$  broyée est similaire à celle de  $\text{ZrB}_2$ . Par soucis de simplification, l'appellation «  $\text{HfB}_2$  » correspondra, dans la suite de ce travail, à la poudre de  $\text{HfB}_2$  broyée ( $D_{50} = 5,4\ \mu\text{m}$ ) et «  $\text{SiC}$  » à la poudre commerciale de  $\text{SiC UF10}$  ( $D_{50} = 1,2\ \mu\text{m}$ ).



**Figure II - 13. Comparaison des microstructures de la poudre  $\text{HfB}_2$  a) avant et b) après broyage.**

Ayant été effectué dans une jarre en carbure de tungstène et en présence de billes du même matériau, le broyage de la poudre  $\text{HfB}_2$  a pu générer une contamination et donc l'incorporation de particules de WC. Plusieurs tests ont été effectués sur la poudre broyée pour tenter de mettre en évidence cette impureté. Il est à noter que la diffraction des rayons X n'a pas permis de révéler la présence de WC (**Figure II - 4**). La poudre  $\text{HfB}_2$  broyée a été caractérisée par fluorescence X de manière à statuer sur la présence, ou non, de carbure de tungstène. Les spectres du rayonnement fluorescent de la poudre  $\text{HfB}_2$  avant et après broyage sont présentés en **Figure II - 14** et ne révèlent pas de différences majeures. Ces deux spectres mettent en lumière, entre  $38^\circ$  et  $48^\circ$ , la présence d'éléments autre que l'hafnium. Les raies du tantale (Ta) et du cuivre (Cu) apparaissent à  $44,4^\circ$  et  $45^\circ$ , respectivement. Ces éléments peuvent provenir des impuretés de chacune des poudres utilisées ( $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{HfO}_2$  et C) ou des éléments environnants lors de la réduction carbo/boro-thermique, servant à synthétiser la poudre de borure d'hafnium. Le tungstène également présent avant et après broyage, indiquerait une contamination de la poudre commerciale par le carbure de tungstène lors de la synthèse. Néanmoins, ces trois éléments (Ta, Cu et W) semblent être présents en très faible quantité dans les poudres commerciales et broyées. Leur influence sur les mécanismes d'oxydation sera donc considérée comme étant négligeable.



**Figure II - 14. Spectres du rayonnement fluorescent de la poudre  $\text{HfB}_2$  : a) B0 avant et b) B1 après broyage.**

Le **Tableau II - 3** regroupe les différentes quantités de carbone, d'oxygène, d'hydrogène et d'azote présentes dans les poudres  $\text{HfB}_2$  avant et après broyage. D'après ces résultats, le broyage entraîne une légère augmentation du pourcentage massique d'oxygène et

de carbone. La présence de 1,37 %wt. HfC et de 7,99 %wt. HfO<sub>2</sub> dans la poudre broyée peut être envisagée.

	%wt. C	%wt. O	%wt. H	%wt. N
<b>HfB<sub>2</sub> avant</b>	0,041	0,299	0,012	0,060
<b>broyage</b>	± 0,00041	± 0,00149	± 0,00024	± 0,0003
<b>HfB<sub>2</sub> après</b>	0,044	0,405	0,014	0,060
<b>broyage</b>	± 0,00044	± 0,00203	± 0,00028	± 0,0003

**Tableau II - 3. Analyses chimiques élémentaires carbone, oxygène, hydrogène et azote de la poudre HfB<sub>2</sub> avant et après broyage.**

### 3.2.2. Mélange des poudres

La synthèse bibliographique a montré l'importance d'une répartition homogène des phases afin de se placer dans les conditions les plus favorables pour l'oxydation. De ce fait, les poudres ont été mélangées avant l'étape de mise en forme. Elles ont été pesées de manière à obtenir les différentes compositions sélectionnées dans le cadre de ce travail et présentées dans le **Tableau II - 4**.

	H100	H95S5	H90S10	H85S15	H80S20	H75S25	H70S30
%vol. HfB <sub>2</sub>	100	95	90	85	80	75	70
%vol. SiC	0	5	10	15	20	25	30
	Z100	Z90S10	Z80S20	Z70S30			
%vol. ZrB <sub>2</sub>	100	90	80	70			
%vol. SiC	0	10	20	30			

**Tableau II - 4. Compositions réalisées et noms attribués aux échantillons.**

Dans le cas de HfB<sub>2</sub> et de SiC, les poudres ont été introduites dans la jarre en carbure de tungstène en présence de 10 billes du même matériau puis mélangées au broyeur planétaire Pulverisette pendant 5 cycles de 6 min (1 min de mélange à 200 tr.min<sup>-1</sup> et 5 min de pause), soit 30 min au total.

Dans le cas de ZrB<sub>2</sub> et de SiC, un mélange des deux poudres a été envisagé dans les mêmes conditions. Cependant, afin d'éviter une variation de la granulométrie de diborure pendant cette étape réalisée en présence d'éléments de broyage, un suivi de la taille des particules du diborure en fonction du temps de broyage a été entrepris de manière similaire à celui présenté dans le paragraphe **3.2.1**. Aucune variation de la granulométrie n'a été observée que ce soit après 1 seul cycle (1 min de broyage à 100 tr.min<sup>-1</sup>, 5 min de pause, 6 min total)

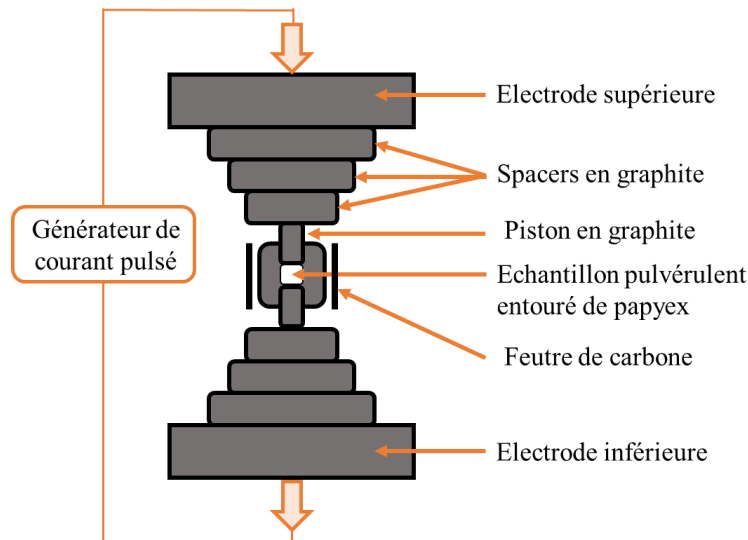
ou après 5 cycles (30 min total). Finalement, les poudres de  $ZrB_2$  et de SiC ont été mélangées à  $100 \text{ tr.min}^{-1}$  pendant 1 min dans une jarre en présence de billes de WC au broyeur planétaire. L'observation de la microstructure des composites frittés révélera, dans le **Chapitre 3**, que les phases de tous les composites sont réparties de manière homogène aussi bien dans le cas des composites  $HfB_2$ -SiC que  $ZrB_2$ -SiC.

### 3.3. Mise en forme des composites $(Hf/Zr)B_2$ -SiC

La principale étape visant à ralentir la consommation des composites  $(Hf/Zr)B_2$ -SiC par l'oxygène réside dans la maîtrise de l'étape d'élaboration de matériaux denses. L'étude de la résistance à l'oxydation des deux systèmes et des différentes compositions nécessitera également l'utilisation de matériaux homogènes en termes de répartition des phases et de microstructure. La distribution des phases sera assurée par le mélange intime des deux poudres  $(Hf/Zr)B_2$  et SiC. Comme cela a été démontré dans le **Chapitre 1**, le contrôle de la microstructure dépendra de la technique de frittage, en partant de distributions granulométriques équivalentes. La mise en forme des poudres par Spark Plasma Sintering est, en effet, l'une des techniques de frittage les plus adaptées permettant l'obtention de matériaux denses à grains fins à des températures plus faibles et des temps plus courts qu'avec des techniques de frittage conventionnelles. Cette technique a donc été retenue dans ce travail pour densifier les poudres.

#### 3.3.1. Principe général du Spark Plasma Sintering (SPS)

Le Spark Plasma Sintering (SPS) est une technique de frittage non-conventionnelle permettant l'obtention de différents types de matériaux (céramiques, verre, métaux, composites) à partir de poudres par l'application simultanée d'un courant électrique continu pulsé, engendrant une augmentation de la température par effet Joule, et d'une pression uniaxiale. Cette méthode permet de fritter à des températures plus faibles (quelques centaines de Kelvin de moins) et surtout à des temps de frittage bien plus courts (quelques minutes au lieu de plusieurs heures) qu'avec des méthodes conventionnelles (pressage à chaud, frittage naturel, etc). Ainsi, le grossissement granulaire est limité lors du frittage SPS. Des taux de densification proches de 100 % peuvent être obtenus grâce à l'application d'une pression (jusqu'à 150 MPa) permettant de conférer aux matériaux de très bonnes propriétés mécaniques. Un schéma du montage est présenté en **Figure II - 15**.



**Figure II - 15. Schéma de principe d'un montage Spark Plasma Sintering.**

D'une manière générale, la poudre, ou le mélange de poudres ou cru préformé, est introduit dans une matrice en graphite refermée par deux pistons. L'échantillon est entouré d'un papier en graphite, appelé papyex, non seulement pour faciliter le déplacement des pistons lors des essais mais également pour protéger l'échantillon de toute réaction avec les éléments en graphite. Ce dispositif est ensuite placé dans une enceinte portée sous vide ou gaz neutre, tel que l'argon, entre des spacers en graphite et des électrodes permettant l'application d'une pression uniaxiale. Les éléments en graphite, électriquement conducteurs, facilitent le passage d'un courant électrique pulsé traversant, en partie, l'échantillon, permettant sa densification par effet Joule mais également l'augmentation significative de la cinétique de frittage. La température est contrôlée soit à l'aide de thermocouples appliqués sur le papyex entre l'échantillon et la matrice, soit par pyrométrie infrarouge sur la matrice.

### 3.3.2. Présentation de la mise en forme par SPS

Dans le cadre de ce travail, le montage Dr. Sinter SPS 825 (Fuji, Japon) a été utilisé. Les mélanges de poudres sont pesés ( $m_{poudre}$ ) en fonction de leur composition de manière à obtenir une épaisseur de 3 mm après frittage (Eq. II – 8). Ils sont ensuite introduits dans une matrice cylindrique en graphite ( $\phi = 13$  mm), préalablement chemisée d'un papier en graphite (Papyex, Mersen, France) puis refermée par deux pistons. L'enceinte est ensuite mise sous vide et une pression est appliquée dès le début du cycle de frittage afin de réaliser une première compaction de la poudre dans la matrice et de faciliter la densification. La température, contrôlée par pyrométrie infra-rouge sur le bord extérieur de la matrice, est ensuite augmentée par des impulsions de courant électrique ( $t_{on} = 12$  ms,  $t_{off} = 2$  ms) jusqu'à atteindre la valeur

souhaitée. Le but sera d'obtenir des matériaux très denses (> 99 % densité relative), et ce, pour toutes les compositions des deux systèmes HfB<sub>2</sub>-SiC et ZrB<sub>2</sub>-SiC.

$$m_{poudre} = \frac{\pi \cdot D^2 \cdot e \cdot d}{4000} \quad (\text{Eq. II - 8})$$

Avec  $m_{poudre}$  la masse totale de mélange à introduire dans la matrice (en g),  $D$  le diamètre de la matrice (en mm),  $e$  l'épaisseur finale désirée (en mm) et  $d$  la masse volumique du mélange (g.cm<sup>-3</sup>).

## 4. Dispositifs d'oxydation des composites (Hf/Zr)B<sub>2</sub>-SiC

Après avoir mis en forme des composites denses (> 99 % densité relative), le second objectif de ce travail consistera à oxyder les composites (Hf/Zr)B<sub>2</sub>-SiC. Dans cette partie, les choix des températures d'oxydation ainsi que des différentes méthodes d'oxydation seront justifiés et le principe de ces dernières sera présenté.

### 4.1. Choix des dispositifs et des températures d'oxydation

Parmi les dispositifs d'oxydation présentés dans le **Chapitre 1**, la majorité d'entre eux sont limités par le coût, la nature de l'atmosphère oxydante (impuretés, mélanges de gaz complexes) ou encore par l'existence d'un régime transitoire pour atteindre la température souhaitée. Face à ces restrictions, l'oxydation dans un four solaire prend tout son sens. En effet, les matériaux peuvent être soumis à de très hautes températures (jusqu'à 2400 K) et celles-ci peuvent être atteintes en quelques dizaines de secondes seulement. De plus, l'atmosphère (air avec oxygène moléculaire ou dissocié) et la pression peuvent être contrôlées (de 100 à 2000 Pa pour l'atmosphère dissociée). Les conditions auxquelles sont soumis les matériaux dans les applications aéronautiques et aérospatiales peuvent donc être approchées. Le montage REHPTS (REacteur Haute Pression et Température Solaire) du laboratoire PROMES (Odeillo) sera utilisé pour reproduire les conditions auxquelles sont soumises les chambres de combustion des moteurs utilisés dans l'aéronautique et le dispositif MESOX (Moyen D'Essai Solaire d'OXYdation) servira, quant à lui, à simuler les conditions de rentrées atmosphériques dans le cas des applications aérospatiales.

La synthèse bibliographique présentée dans le **Chapitre 1** a révélé plusieurs températures caractéristiques de l'oxydation des composites (Hf/Zr)B<sub>2</sub>-SiC. Tout d'abord, l'apparition d'îlots de silice vitreuse en surface des matériaux vers 1450 K a été présentée par Monteverde et Bellosi [23]. Les mêmes auteurs ont également démontré l'étalement de ce

verre vers 1550 K. Cette étape met en évidence l'amélioration de la protection contre l'oxydation de ces matériaux, plus particulièrement par la diminution de la diffusion de l'oxygène à travers la surface oxydée. D'après la littérature [23], [21] l'oxydation des composites vers 1800 K semble marquer la formation d'un verre borosilicaté protecteur en surface. Cette température apparaît donc comme étant caractéristique de la résistance à l'oxydation de ces composites. Au-dessus de 2000 K, des traces de bulles sont détectées en surface [22]. Le choix des températures d'oxydation s'est donc appuyé sur ces différents travaux [21]–[23].

Pour les applications aéronautiques, les composites (Hf/Zr)B<sub>2</sub>-SiC, présentés dans le **Tableau II - 4**, seront traités sous air stagnant à 1450 K, 1550 K et 1800 K, à pression atmosphérique à l'aide du montage REHPTS. Certaines compositions seront également oxydées à 1850 K, 1900 K, 2000 K de manière à statuer sur la température maximale d'utilisation. Concernant les monolithes HfB<sub>2</sub> et ZrB<sub>2</sub>, la température d'oxydation la plus basse retenue est 1250 K puisqu'elle correspond à la formation de d'hafnie et d'oxyde de bore liquide. La volatilisation de ce dernier vers 1373 K pourra ainsi être mise en évidence à 1550 K, deuxième température d'oxydation choisie dans cette étude. Ces monolithes seront également oxydés à 1800 K. Pour compléter l'étude des mécanismes d'oxydation, les cinétiques associées seront suivies à l'aide d'un analyseur thermogravimétrique, conçu par la société Setaram pour le laboratoire IRCER (Limoges) permettant des introductions directes en température sous air en présence d'oxygène moléculaire et à pression atmosphérique. Un régime permanent sera donc immédiatement atteint.

Pour les applications aérospatiales, les conditions réelles des rentrées atmosphériques seront approchées *via* une exposition des échantillons à une atmosphère hautement réactive présentant une forte teneur en oxygène dissocié. De très hautes températures seront atteintes (1800 K, 2000 K et 2200 K) et de faibles pressions totales d'air seront imposées (1000 Pa).

#### 4.2. Oxydations au four solaire d'Odeillo

L'objectif des tests au four solaire réside dans l'étude des comportements sous atmosphère oxydante des systèmes (Hf/Zr)B<sub>2</sub>-SiC. Les conditions similaires de départ, à savoir la microstructure des échantillons frittés ainsi que leurs taux de densification, permettront de comparer rationnellement ces deux systèmes et leurs compositions.

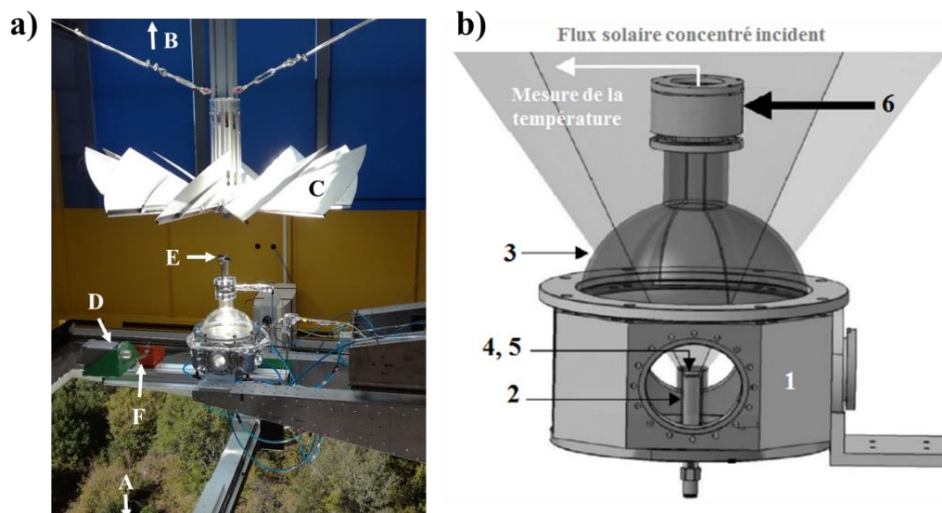
Préalablement aux oxydations dans les deux montages (REHPTS et MESOX) du four solaire d'Odeillo, les échantillons ont été grossièrement polis à l'aide d'un disque diamant MD Piano 120 afin d'enlever le papier en graphite présent sur toutes les faces après le frittage



par SPS. La rugosité de surface permettra à la couche d'oxyde de mieux adhérer au matériau. Ils ont ensuite été nettoyés à l'acétone et à l'éthanol pour enlever toute impureté, puis séchés à l'air libre. La masse de chaque échantillon non-oxydé a finalement été relevée.

#### 4.2.1. Montage REHPTS (oxygène moléculaire)

Le premier montage utilisé dans cette étude, appelé REHPTS (REacteur Haute Pression et Température Solaire), est présenté en **Figure II - 16**. Il s'agit d'une enceinte utilisant la concentration des rayonnements lumineux émis par le soleil pour chauffer la surface des matériaux, jusqu'à 2500 K, sous air stagnant ou sous atmosphère contrôlée. Ce montage permet de chauffer très rapidement (avec une rampe de température pouvant aller jusqu'à  $100 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ ) et de manière homogène une surface de diamètre 10 mm. Cette technique permet donc l'oxydation des matériaux en régime isotherme et en présence d'oxygène moléculaire.



**Figure II - 16. Dispositif d'oxydation REHPTS : a) installation et b) schéma.**

Le réacteur REHPTS est placé au foyer du four solaire de puissance 6 kW. Le dispositif est composé d'un réacteur (1) et d'un porte-échantillon (2) en acier inoxydable refroidi par un circuit d'eau, le tout couvert d'un hublot hémisphérique en verre (3). L'échantillon massif (4) est placé dans l'enceinte du réacteur sur une mousse en zircone (5) afin de l'isoler thermiquement du support. Le flux solaire incident est réfléchi par un héliostat (A), c'est-à-dire un miroir plan suivant le mouvement apparent du soleil afin de diriger ce flux vers un concentrateur hémisphérique à facettes (B). La fraction du flux solaire concentré est contrôlée par un obturateur (C). La mesure de température de l'échantillon est effectuée par pyrométrie optique à une longueur d'onde de  $5 \mu\text{m}$  (suffisamment éloignée du spectre solaire

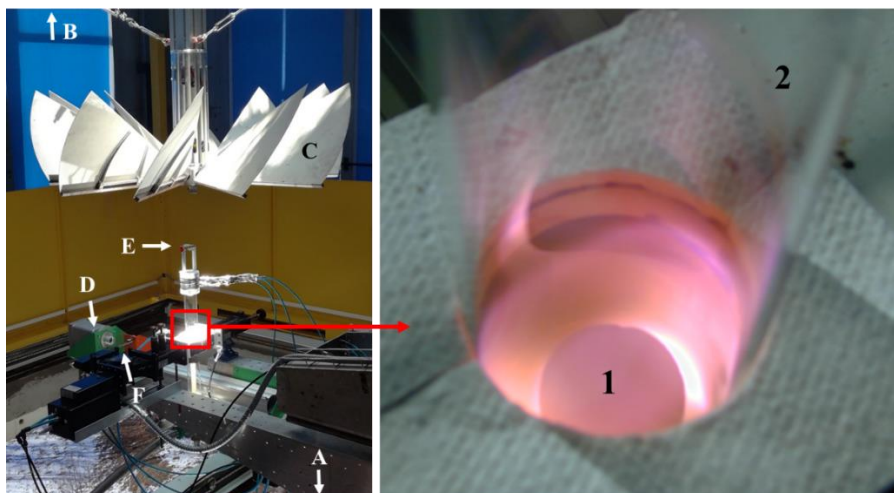


pour que la mesure ne soit pas perturbée par le flux incident). Le rayonnement normal émis par l'échantillon traverse une fenêtre en fluorine (6) puis est réfléchi par deux miroirs (E, F) pour atteindre le pyromètre optique monochromatique (D). Une loi de température, dépendante de l'émissivité du matériau, a été utilisée pour calculer la température d'oxydation à partir du signal électrique transmis par le pyromètre après calibration de celui-ci sur un corps noir sur toute la chaîne de mesure (fenêtre, miroirs).

Les monolithes et composites référencés dans le **Tableau II - 4** ont été oxydés avec le REHPTS. Ces premiers essais ont permis de cibler les deux compositions les plus résistantes à l'oxydation à plusieurs températures et à pression atmosphérique. Il est à noter que tous les matériaux ont subi des traitements isothermes de 20 min à 1450 K (1250 K pour les monolithes), 1550 K et 1800 K. Les compositions présentant 80-70 % vol. (Hf/Zr)B<sub>2</sub> et 20-30 % vol. SiC ont été également oxydées à 1850 K, 1900 K et 2000 K.

#### 4.2.2. Montage MESOX (oxygène atomique)

Le montage MESOX (Moyen d'Essai Solaire d'OXYdation) a été développé par le laboratoire PROMES dans le but de simuler les environnements extrêmes dans l'espace, notamment dans le cas des rentrées atmosphériques. Ce système est placé au foyer du même four solaire de puissance 6 kW que celui utilisé pour le REHPTS et permet de travailler sous pression et atmosphère contrôlées. Il est utilisé pour chauffer les matériaux, sous plasma, jusqu'à environ 2500 K, de 100 à 5000 Pa. Ce dispositif, présenté en **Figure II - 17**, est composé d'un tube en quartz placé à la verticale d'un générateur de plasma atomique par micro-onde, l'échantillon étant placé au centre du plasma à l'aide d'un support en alumine.



**Figure II - 17. Dispositif d'oxydation MESOX.**

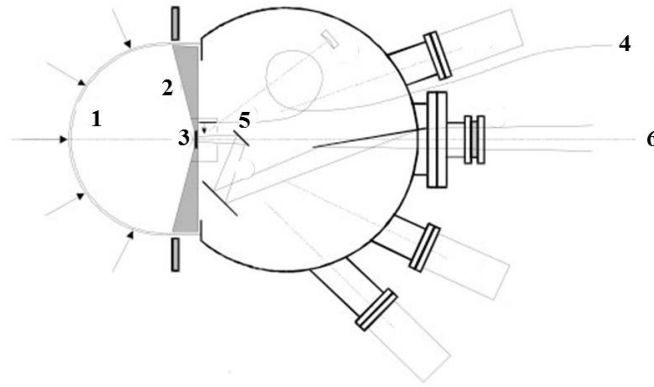
Les mêmes éléments que ceux utilisés pour le REHPTS constituent le MESOX : l'héliostat (A), le concentrateur (B), l'obturateur (C), le pyromètre (D) ainsi que les deux miroirs (E, F). Avant l'essai, l'échantillon (1) est posé sur un support en alumine. L'enceinte d'oxydation constituée d'un tube en quartz (2) est ensuite placée sous vide par une valve de pompage puis sous air, selon un écoulement de  $4 \text{ L.h}^{-1}$ , à l'aide d'une arrivée de gaz dont la pression totale est contrôlée. Des brides permettent de stabiliser le système en empêchant toute fuite. Le plasma est formé au niveau de l'échantillon à l'aide d'un générateur de micro-ondes utilisé à la puissance de 300 W. Ce plasma permet de dissocier les molécules d'oxygène en atomes d'oxygène très réactifs selon un taux de dissociation d'environ 70-80 %.

Quatre types d'échantillons ont été oxydés à l'aide de ce dispositif, à savoir les compositions présentant 20 et 30 % vol. SiC dans les deux systèmes  $(\text{Hf/Zr})\text{B}_2\text{-SiC}$ . Des traitements de 5 min ont été réalisés sous une pression de 1000 Pa. Trois températures ont été sélectionnées : 1800 K, correspondant à la température caractéristique de la résistance à l'oxydation par la présence d'un verre protecteur en surface, 2000 K et 2200 K de manière à tester ces matériaux dans des conditions encore plus extrêmes. Une comparaison sera effectuée sur le comportement à l'oxydation de l'ensemble des échantillons sous atmosphère dissociée.

#### 4.2.3. Mesures d'émissivité

Comme cela a été précisé dans les sections **4.2.1** et **4.2.2**, les valeurs de températures lors des oxydations au four solaire (REHPTS et MESOX) ont été mesurées à l'aide d'un pyromètre optique monochromatique ( $5 \mu\text{m}$ ). Or, celles-ci dépendent de l'émissivité du matériau. Des mesures d'émissivité ont donc été réalisées à l'aide du dispositif MEDIASE (Moyen d'Essai et de Diagnostic en Ambiance Spatiale Extrême) du laboratoire PROMES.

Ce montage, schématisé en **Figure II - 18**, est placé au foyer du four solaire de puissance 1 MW. Une fenêtre hémisphérique en quartz (1), placée devant le système porte-échantillon + échantillon (2+3), permet le chauffage du matériau, jusqu'à 2500 K, grâce au flux solaire concentré incident. La température de l'échantillon est mesurée grâce à un pyroréfectomètre (4). Les mesures de luminance sont réalisées au niveau de la face arrière de l'échantillon à l'aide d'un chemin optique (5) et d'un spectro-radiomètre (6) via une fenêtre optique. Ce dernier a été calibré sur un corps noir porté à la même température. Les valeurs d'émissivité sont ensuite calculées et correspondent au rapport entre la luminance de l'échantillon et celle du corps noir à la même température.



**Figure II - 18. Schéma représentant le dispositif MEDIASE.**

Dans ce travail, des mesures d'émissivité ont été réalisées de 1100 K à 1800 K, à pression atmosphérique, et ce, pour deux échantillons référence : H80S20 et Z70S30. Cependant, dès 1500 K et à 1000 Pa, la volatilisation de l'un des produits d'oxydation ( $B_2O_3$ ) a perturbé la mesure de la température par le pyroréfectomètre car cette espèce s'est recondensée sur la fenêtre située devant l'entrée des fibres optiques. Les valeurs d'émissivité à prendre en compte sont donc celles qui ont été mesurées entre 1100 K et 1500 K et qui sont présentées en **Figure II - 19**. Il est à noter qu'une phase vitreuse riche en silice a été identifiée sur la surface des matériaux après ces essais.

Au regard des gammes de température différentes utilisées pour les dispositifs REHPTS (1250 K – 1800 K) et MESOX (1800 K – 2200 K), il serait judicieux d'adapter l'émissivité à chaque montage. D'après les deux graphiques exposés ci-après, la valeur de 0,75 semble appropriée pour les essais au REHPTS, réalisés sur l'intervalle de température 1250 K – 1800 K.

Par ailleurs, pour les deux échantillons, l'émissivité augmente avec la température. Il est donc préférable, dans le cas des traitements au MESOX, d'utiliser une émissivité supérieure à celle retenue dans le cas du dispositif REHPTS. Dans la gamme de température visée au MESOX (1800 K – 2200 K), la valeur 0,80 semble cohérente. Toutefois, cette dernière n'est valable que dans le cas où l'échantillon présente le même état de surface, à savoir également une phase vitreuse riche en silice en surface. Si l'état de surface venait à changer, l'émissivité utilisée pour le calcul de la température devrait être modifiée.

Les lois de température pour chacune de ces valeurs d'émissivité à 5  $\mu\text{m}$  sont les suivantes :

$$T (K, \varepsilon = 0,75) = 26,7V + 826 \quad (\text{Eq. II - 9})$$

$$T (K, \varepsilon = 0,80) = 25,4V + 816 \quad (\text{Eq. II - 10})$$

Avec  $V$  la tension mesurée par le pyromètre (en mV).

L'Annexe 1 détaille le choix des émissivités suivant l'échantillon et le dispositif d'oxydation.

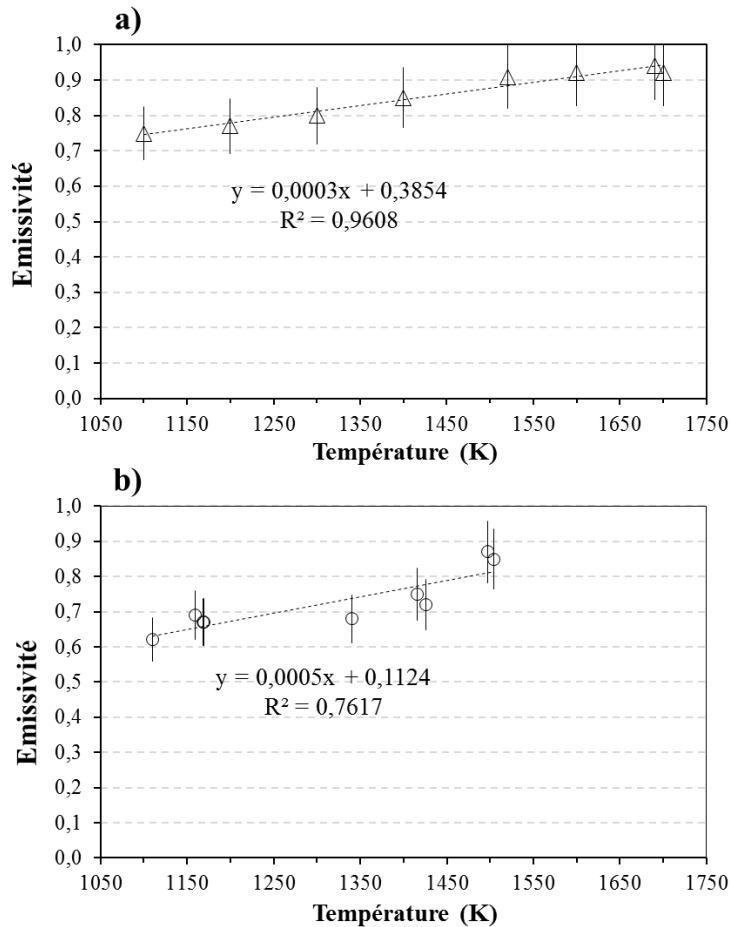


Figure II - 19. Mesures d'émissivité normale à 5 µm pour les composites : a) Z70S30 et b) H80S20.

### 4.3. Suivi du comportement des matériaux sous air (ATG)

Le comportement sous air des matériaux  $(\text{Hf}/\text{Zr})\text{B}_2\text{-SiC}$  a été évalué à l'aide d'un analyseur thermogravimétrique par le suivi des cinétiques d'oxydation pendant toute la durée des traitements. L'appareil Setsys Evo utilisé (Figure II - 20), conçu pour le laboratoire IRCER de Limoges par la société Setaram (Caluire, France), présente la spécificité de réaliser des isothermes en introduisant les échantillons dans une zone préalablement chauffée, en s'affranchissant ainsi des montées et descentes en température. Ce four est équipé d'un résistor en graphite, permettant de travailler de la température ambiante jusqu'à 1973 K en palier. Ces essais réalisés en régime permanent pourront donc être reliés aux oxydations effectuées à l'aide du montage REHPTS.

L'échantillon est placé sur un lit de poudre d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dans un creuset ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $V = 170 \mu\text{L}$ ,  $\varphi_{\text{int}} = 6,5 \text{ mm}$ ,  $\varphi_{\text{ext}} = 8 \text{ mm}$ ,  $h = 5 \text{ mm}$ ) afin qu'il puisse être facilement retiré après traitement. Il est à noter que des tests de réactivité entre l'alumine et les échantillons ont été effectués après oxydation à haute température. Ces essais n'ont pas révélé de diffusion de l'alumine dans les matériaux jusqu'à 1900 K. Le creuset contenant le lit de poudre et l'échantillon est lui-même déposé sur un barreau ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\varphi = 8 \text{ mm}$ ,  $h = 15 \text{ mm}$ ) dans un creuset ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $V = 1300 \mu\text{L}$ ,  $\varphi_{\text{int}} = 10 \text{ mm}$ ,  $\varphi_{\text{ext}} = 12 \text{ mm}$ ,  $h = 20 \text{ mm}$ ) de manière à éviter toute oscillation engendrée par le débit d'air. Ce dispositif est entièrement suspendu par une chaîne composée de plusieurs tiges en platine et d'alliage métallique RNC (matériau non défini par le fournisseur). Le four cylindrique est constitué d'une résistance chauffante (1), contenant un tube en graphite, le tout placé dans l'axe. Un manchon en feutre de graphite (3) isole thermiquement le résistor. Un écran tubulaire en alumine (2) sépare la chambre d'analyse de l'élément chauffant. Les gaz arrivent dans la partie haute du montage (8), balayent la zone à traiter puis ressortent dans la partie basse (9). Les orifices d'admission (4) et d'évacuation (7) du gaz de balayage de l'enceinte chauffante se situent sur l'enveloppe extérieure étanche de l'appareil. Un clapet anti-retour assure l'étanchéité au niveau de la sortie de gaz (6). Un thermocouple (5) de type « B » (Pt-Rh 30 % / Pt-Rh 6 %), placé dans la chambre d'analyse du four, assure la mesure et la régulation en température. Située dans la partie haute de l'appareil, la microbalance électronique permet de mesurer les variations de masse de l'échantillon et le contrepois du fléau est assuré par des billes en plomb.

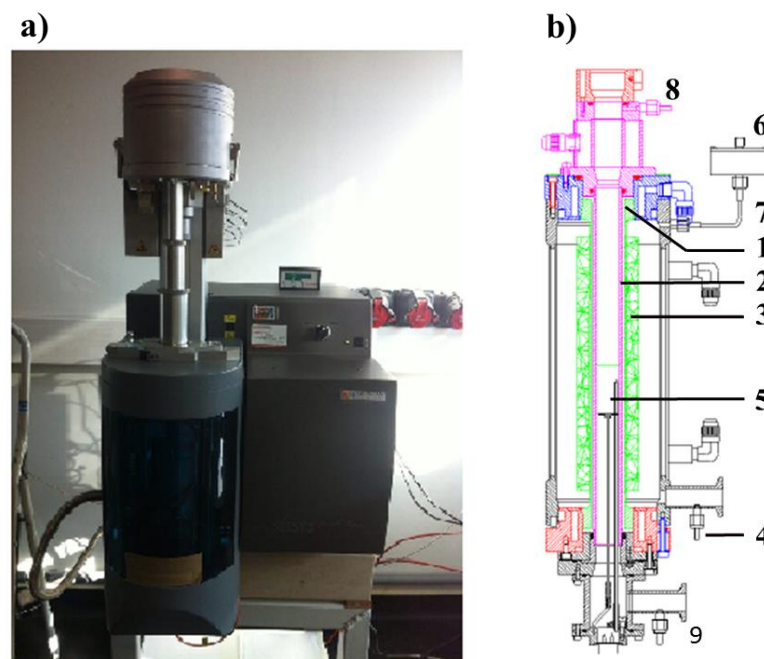


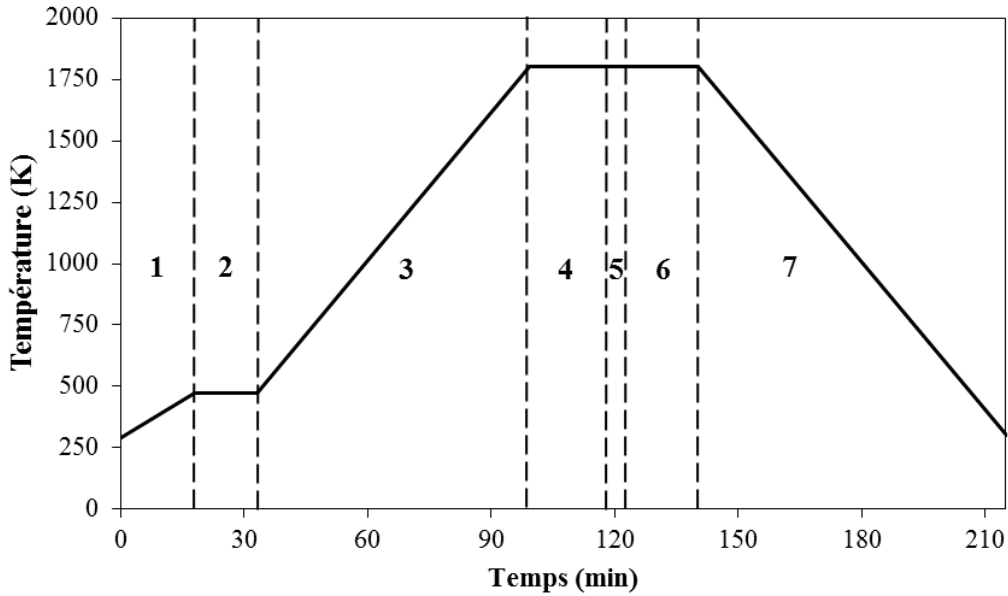
Figure II - 20. Thermobalance utilisée : a) vue de face et b) vue en coupe du four d'analyse.

Les échantillons traités sont découpés dans les pastilles frittées de manière à obtenir des matériaux de géométrie  $4,5 \times 4,5 \times 3 \text{ mm}^3$ . Toutes les faces sont préalablement polies miroir selon le protocole suivant : polissages à l'aide de papiers SiC de grades 180, 400, 600, 1000 et 2400. Par ailleurs, les arêtes sont chanfreinées de manière à éviter toute oxydation préférentielle à ces endroits. Enfin, les matériaux sont nettoyés dans un bain à ultrasons pendant 3 min dans l'acétone et dans l'éthanol, puis séchés à l'air libre.

Deux types de cycles thermiques ont été réalisés. Le premier, imposé à l'ensemble des échantillons des deux systèmes  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$  et  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ , a été effectué dans le but de suivre les cinétiques d'oxydation sur une unique période de 20 min. Ces traitements thermiques sont qualifiés de « simples ». Les seconds, dits « cycliques », ont, quant à eux, consisté à introduire plusieurs fois un même échantillon dans la zone chaude afin de mieux appréhender le comportement sous air des matériaux exposés à des cyclages. Dans les deux cas, l'échantillon est déposé sur un lit de poudre d'alumine au fond du creuset. Un débit d'air de  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  est imposé et permet d'assurer une stabilité du système tiges + creuset + échantillon lors des montées et descentes dans la zone chaude, empêchant ainsi tout balancement et donc toute fluctuation parasite de la masse.

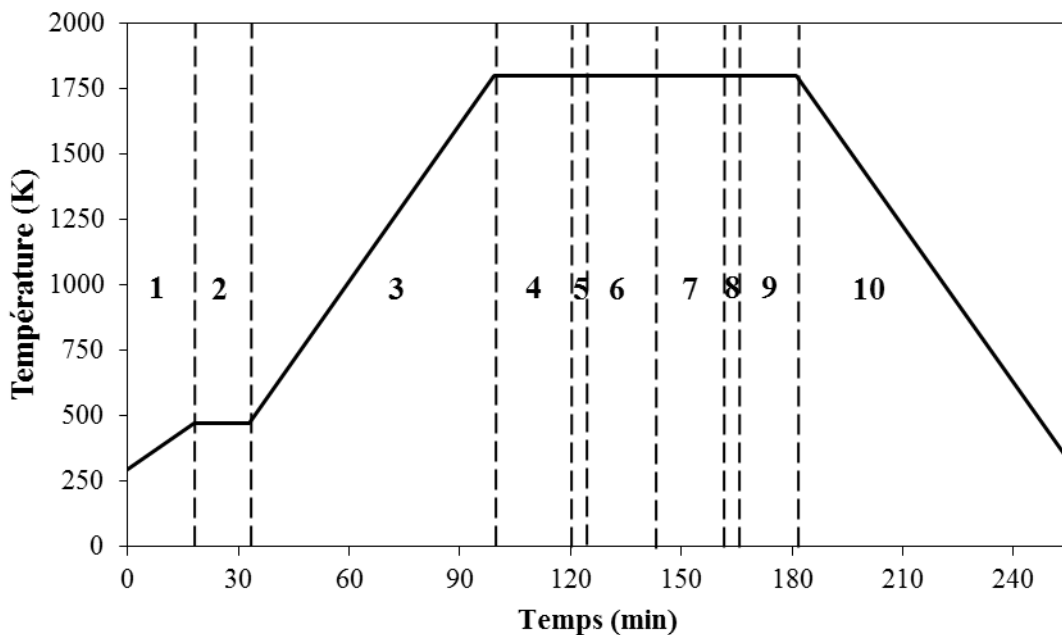
Le cycle thermique simple est séparé en sept phases, présentées en **Figure II - 21** comme exemple. Les deux premières étapes consistent en une montée en température de la zone chaude à  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  de l'ambiante à 473 K 1) et en un palier de 15 min à cette température 2). En effet, la plage de mesure en température du thermocouple de type « B » utilisé varie de 423 K à 1973 K. Ces phases permettent donc une stabilisation à 473 K, facilitant ainsi la détection du thermocouple. L'étape 3) correspond à une montée de  $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à la température d'oxydation, ici 1750 K. Puis, un palier de 20 min est imposé dans le but de stabiliser cette valeur 4). Une fois le régime permanent atteint, une tare de la masse totale 5) est effectuée afin de pouvoir, par la suite, suivre les variations de masse pendant le traitement d'oxydation. La phase 6) correspond au palier isotherme de 20 min. Au début de cette étape, le système creuset + échantillon est plongé dans la zone chaude. Généralement, 1 min est nécessaire pour stabiliser la valeur de la masse. Les courbes qui seront présentées dans les prochains chapitres correspondront donc à la variation de masse pendant le palier isotherme uniquement. Enfin, au début de l'étape 7) le système est extrait de la zone chaude et une descente en température de  $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  est imposée dans la partie chauffante.





**Figure II - 21. Cycle thermique simple imposé lors des traitements sous air.**

Les cycles thermiques successifs sont, quant à eux, composés d'au moins dix phases (cas où deux traitements consécutifs sont imposés) et sont présentés en **Figure II - 22**. Les six premières étapes ainsi que la dixième sont équivalentes à un cycle thermique simple, seules les phases 7), 8) et 9) diffèrent. Dans ce cas, la septième correspond à une remontée de l'échantillon en zone froide pendant 20 min de manière à ce que sa température diminue 7). Une tare de la masse totale est réalisée 8) avant une réintroduction de l'échantillon en zone chaude pendant 20 min 9). Le début de l'étape 10) est marqué par la remontée de l'échantillon et par la diminution de la température de  $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ .



**Figure II - 22. Cycles thermiques successifs imposés lors des traitements sous air.**





## **Chapitre III : Elaboration des composites $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ et $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$**



## 1. Introduction

La synthèse bibliographique présentée dans le **Chapitre 1** a mis en évidence les différentes exigences que doivent remplir les matériaux avant de les soumettre à un traitement sous air, à savoir une densité élevée et une microstructure contrôlée. Dans un premier temps, l'utilisation de poudres aux distributions granulométriques fines et centrées autour de 5 µm de diamètre pour les diborures d'hafnium et de zirconium et 1 µm de diamètre pour le carbure de silicium a été exigée. Ceci permet non seulement de favoriser la densification de ces composites, mais également de mieux contrôler le grossissement granulaire des diborures. Il a également été démontré dans le **Chapitre 1** que la répartition des différentes phases au sein du composite doit être homogène pour améliorer la résistance à l'oxydation des matériaux [35]. Le **Chapitre 2** s'est, tout d'abord, attaché à présenter les différentes poudres, leurs distributions granulométriques et leurs éventuels traitements pour respecter les prérequis. Une partie a été également consacrée à la préparation des poudres pour obtenir des mélanges homogènes en termes de répartition des phases. Ce **Chapitre 3** a pour objectif principal de présenter l'élaboration, par Spark Plasma Sintering, de composites (Hf/Zr)B<sub>2</sub>-SiC homogènes en termes de densité relatives et de microstructures. Il détaillera, dans une première partie, l'optimisation des paramètres de frittage pour les deux systèmes et mettra en évidence l'influence de la composition et de la nature du diborure sur la densification. Dans une seconde partie, les massifs obtenus seront caractérisés d'un point de vue microstructural mettant en évidence la répartition des phases primaires et secondaires et l'évolution des tailles de grains.

## 2. Mise en forme par Spark Plasma Sintering (SPS)

Le Spark Plasma Sintering (SPS) a été retenu comme méthode de frittage à l'issue du **Chapitre 2**. Cette technique non-conventionnelle permet d'obtenir des matériaux denses à des températures plus faibles et à des temps bien plus courts qu'avec des méthodes conventionnelles (pressage à chaud, frittage sous air, etc). Ces conditions peuvent limiter le grossissement granulaire, au profit de la résistance à l'oxydation. Deux tailles d'échantillons ont été sélectionnées dans ces travaux de recherche. Un premier diamètre de 13 mm a été retenu pour les oxydations de l'ensemble des compositions, de 0 à 30 % vol. SiC, des systèmes HfB<sub>2</sub>-SiC et ZrB<sub>2</sub>-SiC. Une seconde géométrie de matrice (diamètre intérieur de 25 mm) a été nécessaire pour effectuer les mesures d'émissivité. Ces dernières ont été réalisées sur les matériaux H80S20 et Z70S30 jugés comme référence. L'optimisation des paramètres de

frittage des échantillons mis en forme dans une matrice de diamètre 13 mm sera tout d'abord détaillée. Dans un second temps, les conditions de frittage imposées pour la plus grande géométrie d'échantillons ( $\varphi = 25$  mm) seront présentées.

### 2.1. Optimisation des paramètres de frittage pour les oxydations ( $\Phi = 13$ mm)

Cette première partie vise à détailler l'optimisation des paramètres de frittage pour les composites qui seront, par la suite, oxydés. Comme présenté dans le **Chapitre 2**, le diamètre sélectionné pour cette étude est de 13 mm. De plus, la synthèse bibliographique a montré que le carbure de silicium est un ajout de frittage particulièrement efficace dans les cas des diborures d'hafnium et de zirconium. En effet, l'introduction de SiC dans ces systèmes entraîne une augmentation de la densité relative du massif par rapport au diborure monolithique, dans des conditions de frittage similaires [4], [26]. Une tendance identique est observée lors de l'augmentation de la quantité initiale de SiC à ZrB<sub>2</sub> [22]. Il a également été montré, dans ce premier chapitre, que des matériaux denses peuvent être obtenus à plus basse température dans le cas des composites (Hf/Zr)B<sub>2</sub>-SiC que dans celui des diborures monolithiques (Hf/Zr)B<sub>2</sub>, à pression et temps de maintien de la température identiques [26]. De plus, dans des conditions identiques, la densification des matériaux à base de HfB<sub>2</sub> semble se produire à plus haute température que celle des monolithes ZrB<sub>2</sub> et composites ZrB<sub>2</sub>-SiC.

Dans le cadre de cette étude, une première optimisation des paramètres de frittage sera réalisée sur les mélanges présentant 100 % HfB<sub>2</sub>, nécessitant les températures les plus élevées. Les résultats obtenus seront ensuite utilisés pour favoriser la densification des composites HfB<sub>2</sub>-SiC. Enfin, les conditions de frittage seront optimisées pour les composites ZrB<sub>2</sub>-SiC.

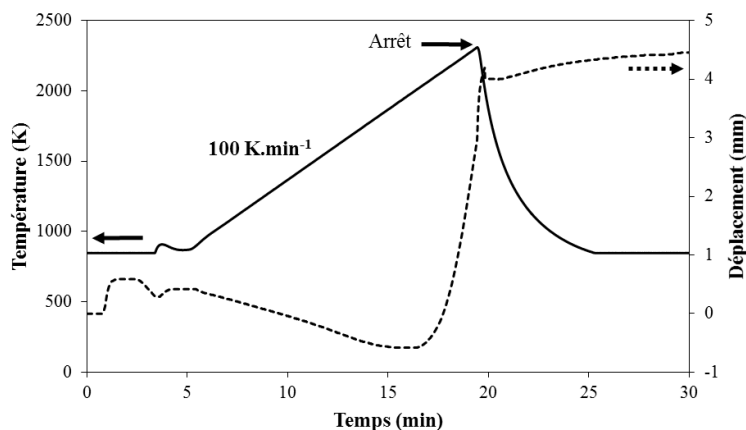
#### 2.1.1. Choix des conditions de frittage initiales

##### 2.1.1.1. Cas des matériaux à base de HfB<sub>2</sub>

Zapata-Solvas et *al.* [26] ont obtenu, dans une enceinte SPS placée sous vide, des monolithes ZrB<sub>2</sub> et HfB<sub>2</sub> présentant des densités relatives de 95,8 % et 99,2 %, respectivement. Dans le cas du borure de zirconium, une température de 2273 K a été imposée pendant 6 min sous une pression de 50 MPa. Le monolithe dense HfB<sub>2</sub> a, quant à lui, été obtenu à une température de 2373 K imposée pendant 5 min et sous une pression de 50 MPa. Si la densité relative atteinte pour HfB<sub>2</sub> est conforme aux exigences initialement définies dans cette thèse, celle obtenue pour ZrB<sub>2</sub> est insuffisante. Les paramètres de frittage imposés dans

ce travail se sont basés sur ces résultats et une étude préliminaire d'optimisation des paramètres de frittage a été réalisée sur les matériaux à base d'hafnium [26].

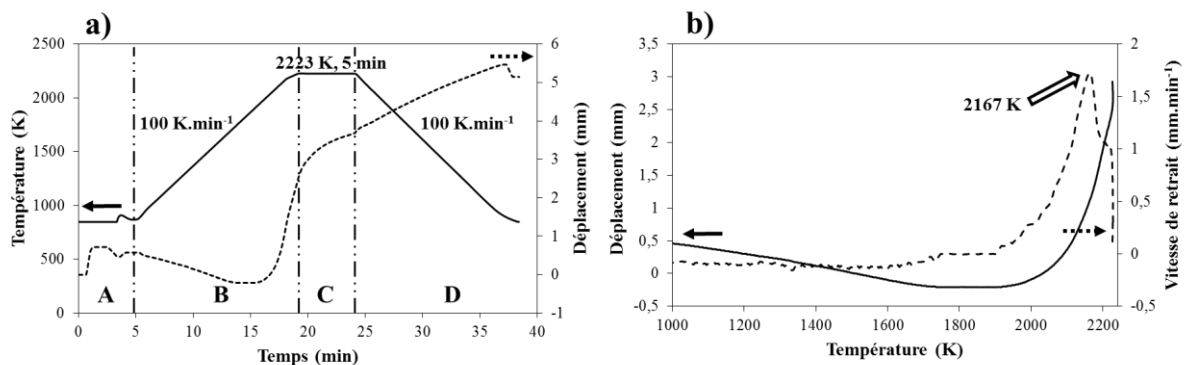
Un premier essai infructueux sur l'échantillon 100 % vol. HfB<sub>2</sub> a été effectué en tentant d'imposer 2373 K, pendant 5 min et sous une pression de 75 MPa. Cet essai a dû être arrêté au bout de 20 min après avoir atteint 2280 K car l'application d'une telle température a entraîné la sublimation du graphite de la matrice et des pistons. La **Figure III - 1** montre le cycle thermique imposé pour le frittage de HfB<sub>2</sub> et la courbe de densification associée, représentée par l'évolution du déplacement des pistons. Lorsque le déplacement augmente, l'ensemble fritté / pistons se contracte, et se relâche dans le cas où le déplacement diminue. Comme le montre la **Figure III - 1**, une augmentation rapide du déplacement s'est produite. Cet essai met en évidence les verrous techniques associés à cet appareil. Dans la suite de ce travail, la température devra être réduite afin de pouvoir réaliser les essais et éviter ce phénomène de sublimation du graphite. Cette diminution sera compensée par une augmentation des autres paramètres (pression appliquée et temps de maintien de la température).



**Figure III - 1. Cycle thermique imposé et courbe de densification associée pour le frittage de l'échantillon 100 % vol. HfB<sub>2</sub>.**

Ainsi, après ce premier essai infructueux, une augmentation de la pression jusqu'à 100 MPa et une diminution de la température à 2223 K ont été préférées. Les résultats obtenus sont présentés en **Figure III - 2 a)**. D'une manière générale, les courbes de densification sont composées de quatre zones distinctes, dépendantes de la température et de la pression. Il est à noter que la pression est appliquée pendant la totalité du frittage. La zone A correspond à une légère augmentation du déplacement, caractéristique d'une première compaction de la poudre. Cette étape se produit dès l'application de la pression, et ce, à une température d'environ 850 K, correspondant à la limite basse de détection du pyromètre. Le début de la zone B est

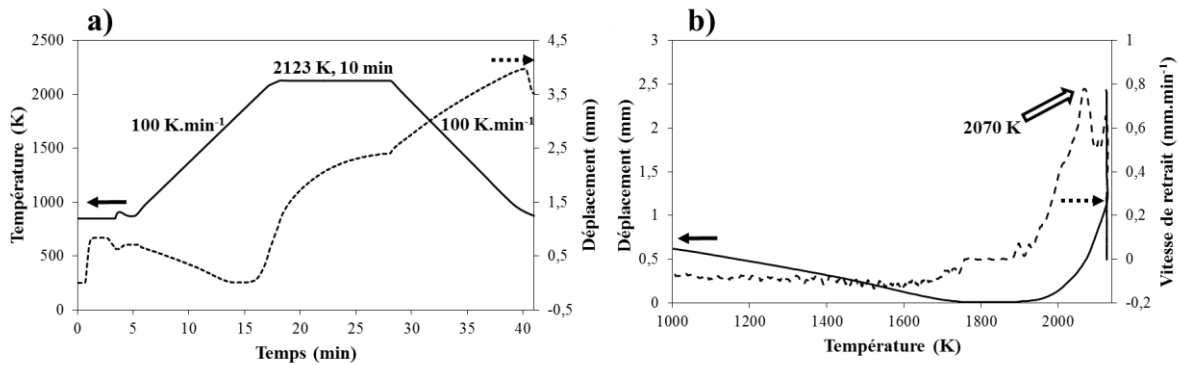
marqué par la diminution du déplacement pendant la montée en température. Ce phénomène correspond au relâchement des pistons sous l'effet de la dilatation thermique du graphite. Le début du frittage se produit avant la fin de la zone B (vers 16 min ici), lorsque le déplacement ré-augmente. Une rampe plus lente de température (50 K.min<sup>-1</sup>) est imposée avant d'atteindre le palier (zone C) de manière à éviter le dépassement de la consigne en température. Pendant le palier de température, la vitesse de déplacement diminue. Généralement, la densification atteint son maximum lorsque le déplacement tend vers une valeur constante. Enfin, la zone D correspond à la descente en température, entraînant toujours une augmentation du déplacement liée à la contraction de l'ensemble fritté / pistons. Ce phénomène peut s'expliquer par les différences de coefficients de dilatation thermique du système au changement de température. La température de frittage correspond au maximum de la vitesse de retrait observé en **Figure III - 2 b)**. Dans la suite de ce travail, l'appellation « température de frittage » sera utilisée pour caractériser cette valeur de vitesse de retrait maximale et la dénomination « température imposée » déterminera, quant à elle, la valeur de consigne du pyromètre lors des essais SPS.



**Figure III - 2. Cycle thermique imposé et courbe de densification associée pour le frittage de l'échantillon 100 %vol. HfB<sub>2</sub> sous 100 MPa, à 2223 K pendant 5 min (98,9 % densité relative).**

Les résultats présentés en **Figure III - 2 a)** montrent que le déplacement de la zone C ne tend pas vers une valeur constante. Ceci peut signifier que le frittage n'est pas entièrement terminé et cette hypothèse est confirmée par la densité relative obtenue pour cet échantillon atteignant une valeur de 98,9 %. De plus, la température de frittage repérée au maximum de la vitesse de retrait est bien plus basse (2167 K) que la température imposée (2223 K). Cette observation pourrait permettre de diminuer une fois de plus la température imposée. Ainsi, afin d'améliorer le taux de densification de ce massif et de limiter le grossissement granulaire, une diminution de la température de 100 K et un temps de palier doublé ont été choisis. Les résultats obtenus sont présentés en **Figure III - 3**. Dans ces conditions, le palier de température

est marqué par le ralentissement du déplacement, tendant vers une valeur constante. Cette allure de courbe montre donc que la densification a atteint son maximum à la fin du palier de 10 min. Le taux de densification élevé (100 % densité relative) obtenu pour ce massif (H100) certifie que les derniers paramètres de frittage sont optimaux pour cette composition. De plus, une température de frittage de 2070 K bien inférieure à la température imposée (2123 K) est relevée.



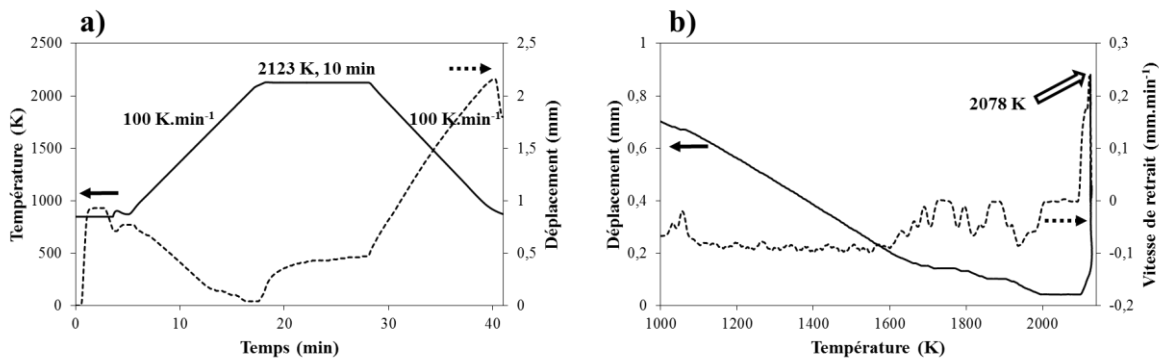
**Figure III - 3. Cycle thermique imposé a) et courbes de densification et de vitesse de retrait associées b) pour le frittage de l'échantillon 100 % vol. HfB<sub>2</sub> sous 100 MPa, à 2223 K pendant 5 min (98,9 % densité relative).**

Ces premiers essais montrent que les paramètres de frittage utilisés conduisent à l'obtention de monolithes denses à base d'hafnium tout en conservant l'intégrité des éléments environnants (matrice, pistons). L'augmentation de la pression appliquée (de 75 MPa à 100 MPa) et de la durée de palier (de 5 à 10 min) permet de diminuer la température imposée de 150 K (de 2273 K à 2123 K). L'étude de la croissance granulaire sera présentée ultérieurement.

Comme vu précédemment, la densification des composites (Hf/Zr)B<sub>2</sub>-SiC est favorisée par la présence de carbure de silicium. De plus, d'une manière générale, la température de frittage d'un mélange composite (Hf/Zr)B<sub>2</sub>-SiC est inférieure à celle des diborures monolithiques (Hf/Zr)B<sub>2</sub> [26]. Dans ce travail, les valeurs de pression et le temps de maintien seront conservés pour le frittage de la totalité des compositions, seule la température sera modifiée, le cas échéant. Cette optimisation permettra non seulement de limiter le phénomène de croissance granulaire, mais également de connaître l'influence du système et de la composition sur la densification.

Le mélange 95 % vol. HfB<sub>2</sub> + 5 % vol. SiC a été densifié sous 100 MPa, à 2123 K pendant 10 min, c'est-à-dire dans les mêmes conditions que le monolithe HfB<sub>2</sub> (**Figure III - 3**) et les résultats sont présentés en **Figure III - 4**. La principale différence entre ces deux

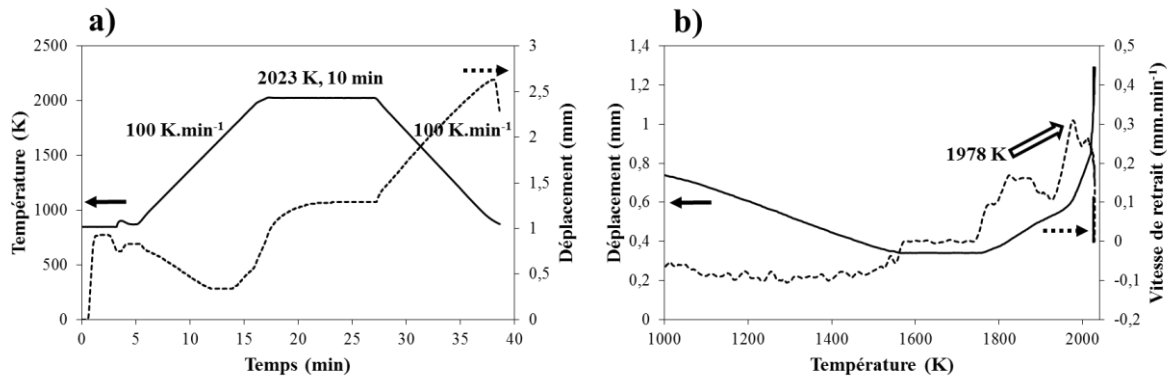
compositions réside dans l'évolution du déplacement pendant le maintien de la température à 2123 K. En effet, la courbe de densification du mélange 95 % vol. HfB<sub>2</sub> + 5 % vol. SiC semble tendre vers une valeur constante dès le début du palier de température, contrairement à la composition 100 % vol. HfB<sub>2</sub>. De plus, une valeur de 99,2 % de densité relative est obtenue pour cet échantillon. Ces deux observations montrent que le frittage du massif obtenu (H95S5) est total. Les courbes de déplacement et de vitesse de retrait tracées en fonction de la température (**Figure III - 4 b**) permettent de connaître la température de frittage de ce mélange obtenue au maximum de la vitesse de retrait. Ici, une valeur de 2078 K est atteinte. Il est à noter que les résultats sont reproductibles d'un échantillon à l'autre (même composition).



**Figure III - 4. Cycle thermique imposé a) et courbes de densification et de vitesse de retrait associées b) pour le frittage du mélange 95 % vol. HfB<sub>2</sub> + 5 % vol. SiC sous 100 MPa, à 2123 K pendant 10 min (99,2 % densité relative).**

A chaque ajout de 5 % vol. SiC supplémentaires, la température imposée lors des essais a été systématiquement diminuée de 50 K, toujours pour éviter un grossissement des grains. Les taux de densification de chacune des compositions ont été calculés et dans le cas où la valeur n'était pas supérieure à 99 % densité relative, la température a été ré-augmentée de 50 K. Par souci de simplification, seules les courbes de densification de la composition 80 % vol. HfB<sub>2</sub> + 20 % vol. SiC sont présentés.

Après optimisation de ces valeurs, une température de 2023 K a été imposée pendant 10 min pour la composition 80 % vol. HfB<sub>2</sub> + 20 % vol. SiC. Les résultats sont regroupés en **Figure III - 5** et présentent une évolution constante du déplacement dès 5 min de palier. Une densité relative de 100 % a été obtenue. La courbe représentant l'évolution de la vitesse de retrait en fonction de la température indique que la température de frittage du mélange est de 1978 K, correspondant à la vitesse maximale de retrait.



**Figure III - 5. Cycle thermique imposé a) et courbes de densification et de vitesse de retrait associées b) pour le frittage du mélange 80 %vol. HfB<sub>2</sub> + 20 %vol. SiC sous 100 MPa, à 2023 K, pendant 10 min (100 % de densité de relative).**

Le **Tableau III - 1** regroupe l'ensemble des valeurs de températures imposées, de températures de frittage et de densités relatives pour toutes les compositions du système HfB<sub>2</sub>-SiC, de 0 à 30 % vol. SiC, après optimisation. Ce tableau met en évidence l'optimisation des paramètres de frittage pour les valeurs de densité relative. La caractérisation microstructurale de ces matériaux sera présentée dans une deuxième partie.

	<b>H100</b>	<b>H95S5</b>	<b>H90S10</b>	<b>H85S15</b>	<b>H80S20</b>	<b>H75S25</b>	<b>H70S30</b>
<b>Température de frittage (K)</b>	2063	2078	2048	2013	1988	1933	1868
<b>Température imposée (K)</b>	2123	2123	2073	2023	2023	1973	1923
<b>Densité relative (%)</b>	100	99,2	99,8	99,8	100	99,8	100

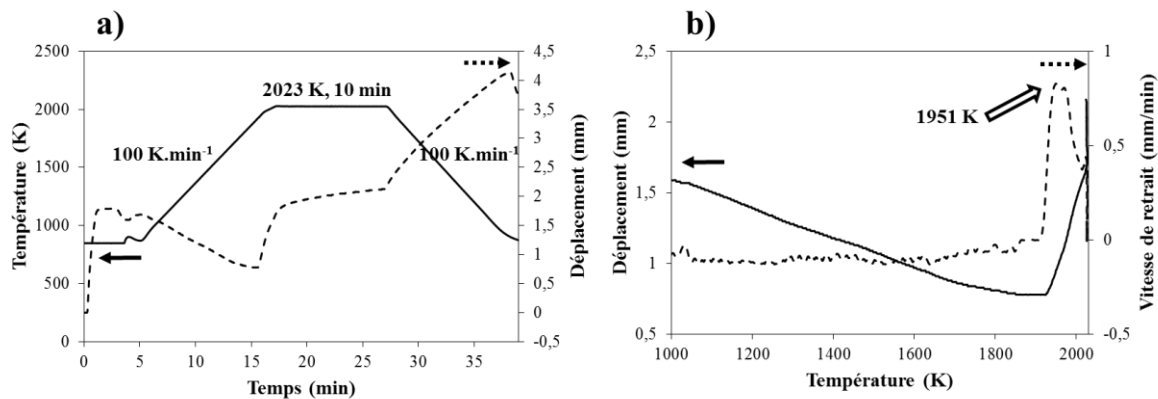
**Tableau III - 1. Récapitulatif des températures caractéristiques après optimisation des paramètres SPS pour le diamètre 13 mm ainsi que les densités relatives obtenues pour l'ensemble des échantillons du système HfB<sub>2</sub>-SiC.**

#### 2.1.1.2. Cas des matériaux à base de ZrB<sub>2</sub>

La synthèse bibliographique a montré, notamment à travers les travaux de Zapata-Solvas et al. [26], que le borure de zirconium peut être densifié à une température inférieure à celle du borure d'hafnium. L'optimisation des températures de frittage s'est donc basée sur ces observations, à pression appliquée, temps de maintien de la température et densités relatives obtenues identiques. Des premiers essais sur le diborure de zirconium monolithique ont été effectués en réduisant la température de 100 K par rapport à celle utilisée pour le frittage du diborure d'hafnium monolithique. Une température de 2023 K a donc été imposée lors de la densification de l'échantillon 100 %vol. ZrB<sub>2</sub>. L'évolution du déplacement en

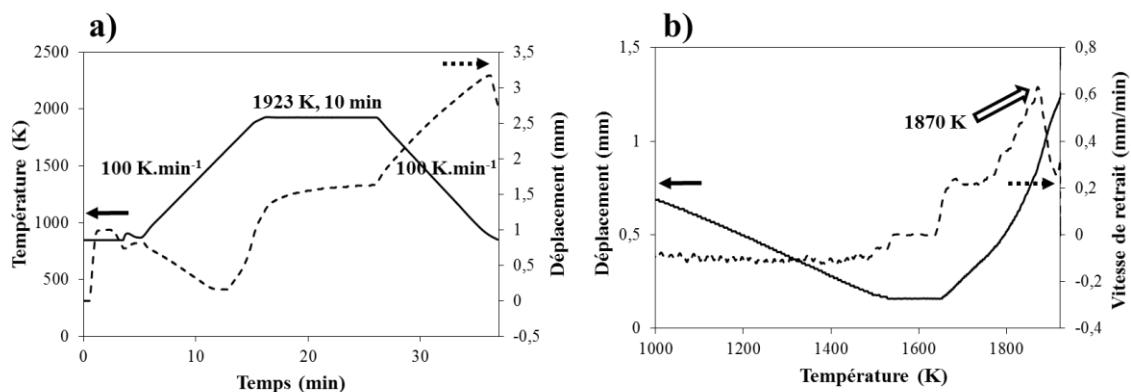


fonction du temps est présentée en **Figure III - 6 a)** et met en évidence une faible variation du déplacement dès le début du palier de température. La température de frittage de 1951 K, visible sur la **Figure III - 6 b)**, et les 100 % de densité relative obtenus pour le massif Z100 attestent de la réussite du frittage.



**Figure III - 6.** Cycle thermique imposé a) et courbes de densification et de vitesse de retrait associées b) pour le frittage du mélange 100 % vol. ZrB<sub>2</sub> sous 100 MPa, à 2023 K, pendant 10 min (100 % de densité relative).

D'après les résultats présentés dans la partie 2.1.1.1 pour le mélange 80 % vol. HfB<sub>2</sub> + 20 % vol. SiC, l'application d'une température de 100 K inférieure (2023 K) à celle de la composition monolithique (100 % vol. HfB<sub>2</sub> à 2123 K) conduit à l'obtention de deux matériaux (H100 et H80S20) totalement denses. Cette même tendance a été imposée pour le système ZrB<sub>2</sub>-SiC. En effet, alors qu'un monolithe dense de ZrB<sub>2</sub> (Z100) a été obtenu après un frittage à 2023 K, une température de 1923 K a été appliquée lors du frittage de la composition 80 % vol. ZrB<sub>2</sub> + 20 % vol. SiC. Une densité relative de 100 % a été atteinte pour le matériau Z80S20, certifiant le succès de cette densification. Les résultats sont présentés en **Figure III - 7.**



**Figure III - 7.** Cycle thermique imposé a) et courbes de densification et de vitesse de retrait associées b) pour le frittage du mélange 80 % vol. ZrB<sub>2</sub> + 20 % vol. SiC sous 100 MPa, à 1923 K, pendant 10 min (100 % de densité relative).

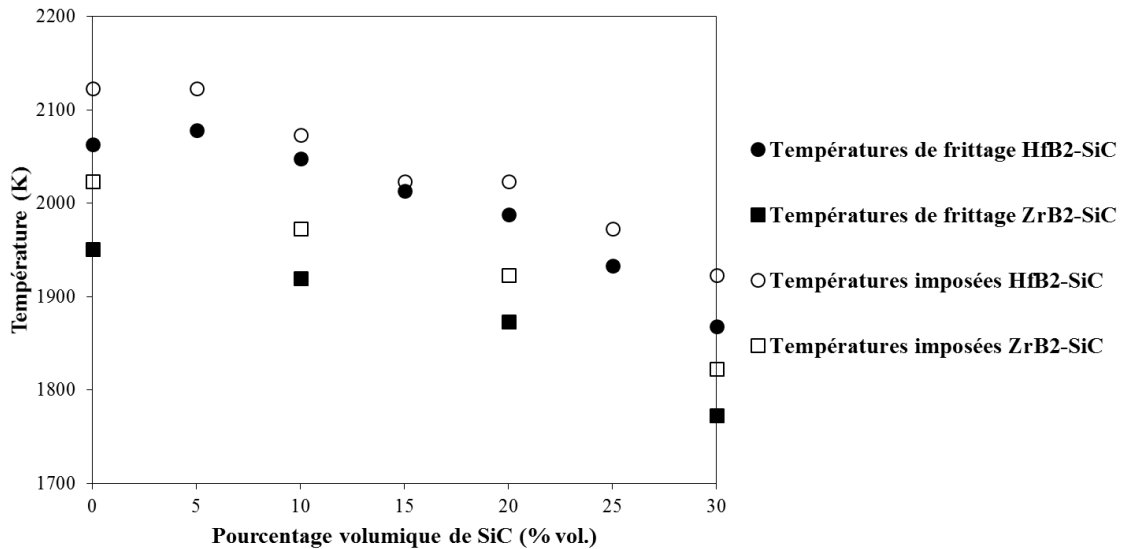
La réussite de ces essais a conduit à l'application systématique d'une température de 100 K inférieure dans le système ZrB<sub>2</sub>-SiC par rapport à celle des composites HfB<sub>2</sub>-SiC. Les résultats sont exposés dans le **Tableau III - 2**. Au regard des taux de densification obtenus (> 99,8 %), il est possible d'affirmer que les paramètres de frittage appliqués à chacune de ces quatre compositions du système à base de ZrB<sub>2</sub> ont été optimisés d'un point de vue de la densité relative. Dans une deuxième partie, une approche microstructurale réalisée sur ces massifs sera mise en œuvre pour contrôler la taille des grains après frittage.

	<b>Z100</b>	<b>Z90S10</b>	<b>Z80S20</b>	<b>Z70S30</b>
<b>Température de frittage (K)</b>	1951	1920	1870	1773
<b>Température imposée (K)</b>	2023	1973	1923	1823
<b>Densité relative (%)</b>	100	99,8	100	100

**Tableau III - 2. Récapitulatif des températures caractéristiques après optimisation des paramètres SPS pour le diamètre 13 mm ainsi que les densités relatives obtenues de l'ensemble des échantillons du système ZrB<sub>2</sub>-SiC.**

### 2.1.2. Influence de la composition et de la nature du borure

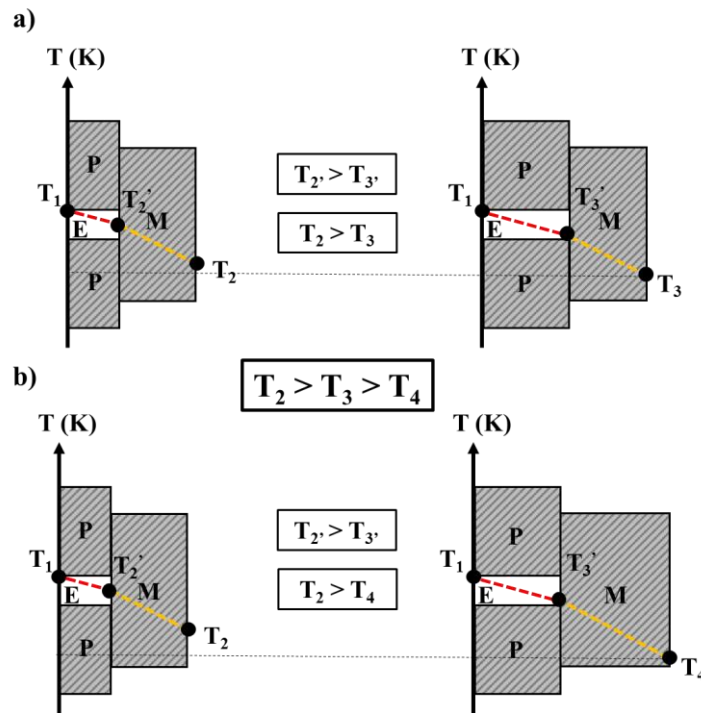
Les courbes de densification exposées dans la section précédente, et notamment en suivant l'évolution de la vitesse de retrait en fonction de la température, montrent des différences de températures de frittage suivant le système et la composition étudiés. L'évolution de ces valeurs en fonction de la quantité initiale de carbure de silicium et de la nature du borure est présentée en **Figure III - 8**. Les valeurs de températures de consigne, à savoir les températures imposées lors des essais, sont également précisées sur ce graphique. La plupart des densifications ont été réalisées environ 50 K au-dessus de la température de frittage de la composition, excepté pour le mélange présentant 15 %vol. SiC initialement. Dans ce cas, la température de frittage est très proche de celle imposée et la densification a eu lieu car un massif dense a été obtenu (99,8 % densité relative). Cette évolution montre bien la diminution de la température de frittage avec l'augmentation de la quantité initiale de carbure de silicium. Cette courbe met également en exergue le frittage à plus basse température des monolithes et composites ZrB<sub>2</sub>-SiC par rapport aux matériaux à base de HfB<sub>2</sub>.



**Figure III - 8. Evolution de la température de frittage en fonction de la nature du borure et de la quantité initiale de SiC pour l'obtention de matériaux denses (> 99,2 % densité relative).**

## 2.2. Conditions de frittage pour les mesures d'émissivité ( $\Phi = 25$ mm)

Les mesures d'émissivité réalisées à l'aide du montage MEDIASE du laboratoire PROMES ont été effectuées sur deux échantillons références H80S20 et Z70S30. Ce dispositif impose une géométrie particulière des échantillons, à savoir un diamètre de 25 mm ( $\pm 0,1$  mm) et une épaisseur d'environ 2 mm. L'émissivité dépend de la nature, de la composition mais également de la densité relative d'un massif. De ce fait, pour être représentatifs, les échantillons doivent présenter des taux de densification équivalents à ceux obtenus avec la géométrie  $\Phi = 13$  mm. Or, le changement d'échelle lors des essais SPS modifie la cinétique de densification et conduit bien souvent à des microstructures et densités relatives différentes. Dans ce cas, les paramètres de frittage doivent être adaptés. De manière similaire aux frittages réalisés sur le plus petit diamètre, la pression appliquée, les vitesses de montée et descente en température ainsi que le temps de maintien de la température ont été maintenus constants. Seule la température a été modulée en fonction de la composition et du système. D'une manière générale, lors d'un changement d'échelle vers un diamètre supérieur, la température doit être diminuée [92]. Afin de mieux comprendre ce phénomène, des schémas explicatifs présentant les gradients thermiques au sein de l'échantillon et de la matrice sont exposés en **Figure III - 9**. Il est à noter que ces représentations correspondent à la moitié d'un système échantillon + piston + matrice séparé par un axe vertical correspondant à la température.

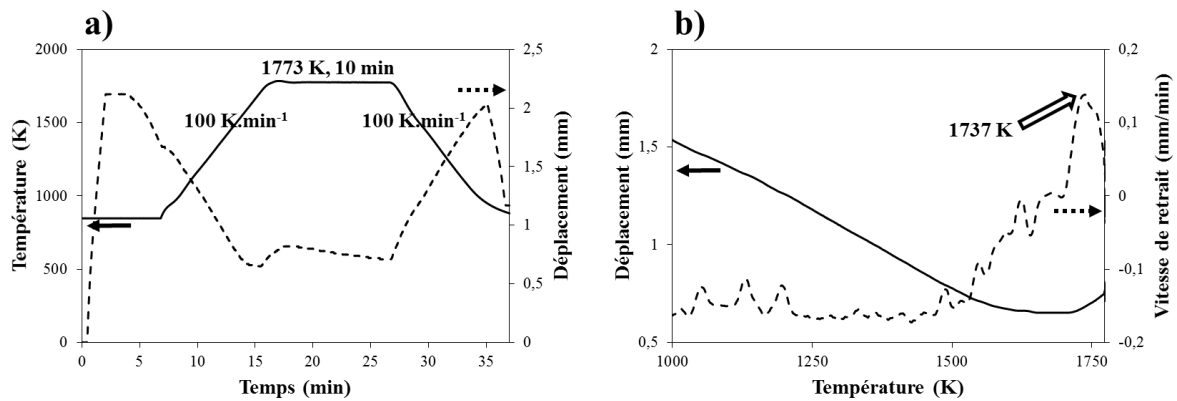


**Figure III - 9. Représentation des gradients thermiques lors d'un essai SPS : a) influence du rayon de l'échantillon et b) influence du rayon de l'échantillon et de l'épaisseur de la matrice. Les lettres P, E et M désignent le piston, l'échantillon et la matrice, respectivement.**

Le schéma a) est une première approche permettant de comprendre l'effet du rayon de l'échantillon sur les gradients thermiques, l'épaisseur de la matrice est maintenue constante. Les pentes repérées par des tirets rouge et orange correspondent aux gradients thermiques donnés à titre d'exemple et par souci de simplification. Dans la réalité, celles-ci ne sont pas linéaires [93]. Ainsi, pour atteindre une température identique  $T_1$  au centre de la surface extérieure de l'échantillon, la température imposée et mesurée par le pyromètre doit être inférieure dans le cas du diamètre plus grand ( $T_3 < T_2$ ). Le schéma b) prend en compte non seulement le rayon de l'échantillon mais également l'épaisseur de la matrice. En utilisant les mêmes pentes que celles du schéma a), la température  $T_4$  atteinte sur le côté de la matrice est encore plus faible que la température  $T_3$ . Ceci montre l'effet à la fois du rayon de l'échantillon et de l'épaisseur de la matrice sur les gradients thermiques. Ces phénomènes peuvent s'expliquer par la conductivité thermique élevée du graphite constituant la matrice et les pistons, entraînant une augmentation de la température de l'échantillon par rapport à la valeur de consigne, dans le cas où ce dernier est conducteur. Ainsi, plus le diamètre de la matrice est grand, plus ce phénomène est exacerbé.

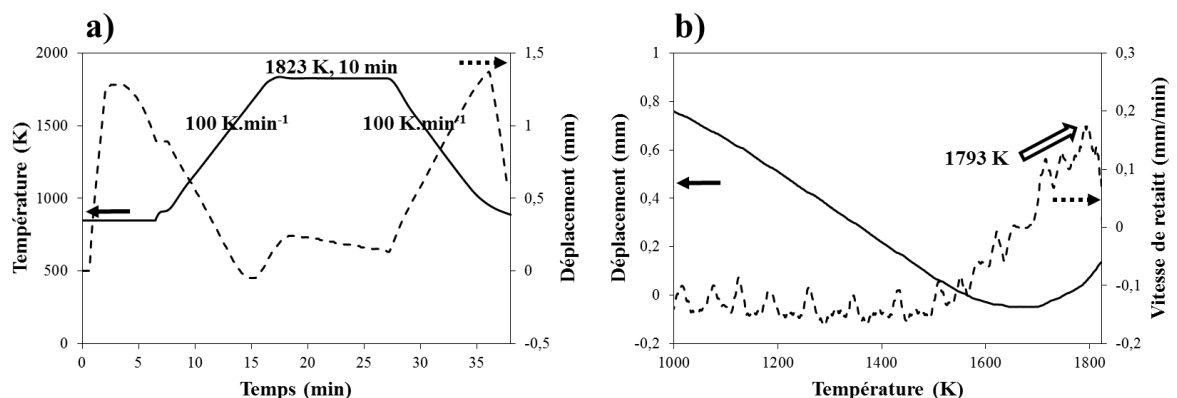
Dans un premier temps, la température imposée lors du frittage du mélange 70 % vol. ZrB<sub>2</sub> + 30 % vol. SiC dans la matrice de diamètre intérieur 25 mm a été diminuée de 50 K par rapport à celui de 13 mm, soit 1773 K au lieu de 1823 K.

La **Figure III - 10** représente le cycle thermique et les courbes de densification associées lors du frittage de Z70S30 à 1773 K. La vitesse de retrait maximale, correspondant à la température de frittage, est atteinte à 1737 K. Cependant, le matériau obtenu n'est pas totalement dense (95,7 % densité relative). En effet, lors du changement de géométrie vers un diamètre d'échantillon supérieur, la diminution de la température expliquée par la **Figure III - 9** n'assure pas l'obtention d'un matériau dense. Pour cela, une élévation de la température est donc nécessaire et une valeur de 1823 K a été imposée lors d'un second essai de frittage SPS (**Figure III - 11**).



**Figure III - 10.** Cycle thermique imposé a) et courbes de densification et de vitesse de retrait associées b) pour le frittage du mélange 70 %vol. ZrB<sub>2</sub> + 30 %vol. SiC sous 100 MPa, à 1773 K, pendant 10 min (95,7 % de densité relative).

La **Figure III - 11** présente le second cycle thermique imposé au même mélange 70 %vol. ZrB<sub>2</sub> + 30 %vol. SiC ainsi que les courbes de densification et de vitesse de retrait associées. Dans ce cas l'échantillon obtenu est dense à 99,6 % et la vitesse de retrait maximale est atteinte à 1793 K.



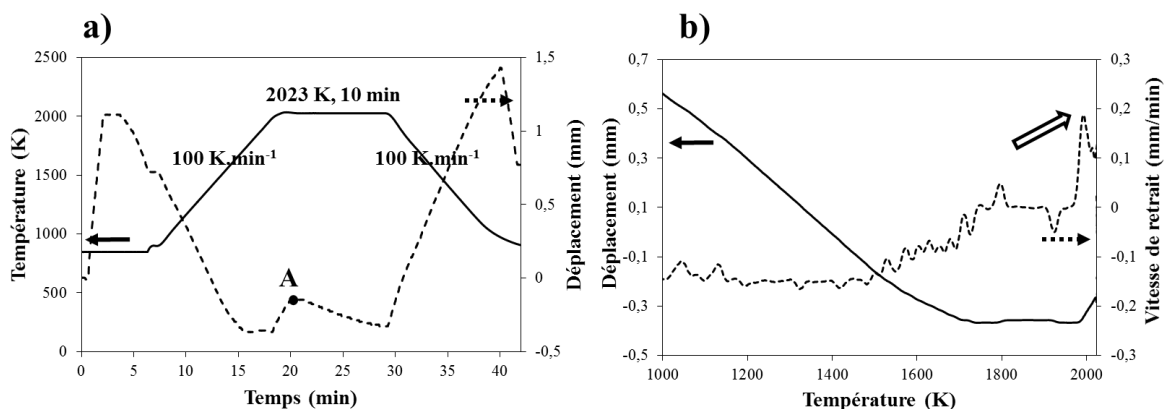
**Figure III - 11.** Cycle thermique imposé a) et courbes de densification et de vitesse de retrait associées b) pour le frittage du mélange 70 %vol. ZrB<sub>2</sub> + 30 %vol. SiC sous 100 MPa, à 1823 K, pendant 10 min (99,6 % de densité relative).

Finalement, afin d'obtenir un échantillon Z70S30 dense pour deux diamètres de pastille différents (ici 13 mm et 25 mm), les conditions de frittage imposées doivent être similaires. Le **Tableau III - 3** regroupe les températures caractéristiques et densités relatives obtenues pour la mise en forme par Spark Plasma du composite Z70S30 en fonction du diamètre intérieur de la matrice et de son épaisseur.

	Z70S30 Φ = 13 mm	Z70S30 Φ = 25 mm	Z70S30 Φ = 25 mm
Température de frittage (K)	1773	1737	1793
Température imposée (K)	1823	1773	1823
Densité relative (%)	100	95,7	99,6

**Tableau III - 3. Récapitulatif des températures imposées, de frittage ainsi que les densités relatives obtenues pour la mise en forme du composite Z70S30 en fonction du diamètre de l'échantillon.**

C'est suite à ces observations que le composite H80S20 de diamètre 25 mm a été densifié. Les paramètres de frittage appliqués au diamètre 13 mm pour cette composition ont donc été imposés à cette géométrie supérieure. Les courbes de densification sont présentées en **Figure III - 12**. La **Figure III - 12 a)** met en évidence, dès 18 min de traitement, une augmentation rapide du déplacement, associée à une densification rapide du système, dont le maximum est atteint au point A. Cette évolution est suivie d'une diminution du déplacement pendant le reste du palier de température et pourrait s'expliquer par la dilatation d'un système dont la densification maximale a déjà été atteinte dans ces conditions. La valeur de densité relative de 100 % obtenue pour ce composite (H80S20) montre que les paramètres de frittage imposés permettent de densifier totalement le mélange initial.



**Figure III - 12. Cycle thermique imposé a) et courbes de densification et de vitesse de retrait associées b) pour le frittage du mélange 80 %vol. HfB<sub>2</sub> + 20 %vol. SiC sous 100 MPa, à 2023 K, pendant 10 min (100 % de densité relative).**

Pour résumer l'ensemble de cette étude, le **Tableau III - 4** présente les températures caractéristiques et les taux de densification obtenus lors de la mise en forme par SPS des composites Z70S30 et H80S20 en fonction de l'épaisseur des pastilles. Au regard des valeurs, des matériaux homogènes en termes de densité relative ont été obtenus pour les deux systèmes et les deux géométries.

	<b>Z70S30</b> <b>Φ = 13 mm</b>	<b>Z70S30</b> <b>Φ = 25 mm</b>	<b>H80S20</b> <b>Φ = 13 mm</b>	<b>H80S20</b> <b>Φ = 25mm</b>
<b>Température de frittage (K)</b>	1773	1793	1988	1994
<b>Température imposée (K)</b>	1823	1823	2023	2023
<b>Densité relative (%)</b>	100	99,6	100	100

**Tableau III - 4. Comparaison des températures de frittage apparentes et des densités relatives obtenues en fonction de la géométrie de la matrice lors de la mise en forme par Spark Plasma Sintering de Z70S30 et H80S30.**

### 3. Caractérisations microstructurales des massifs

Après avoir été densifiés par Spark Plasma Sintering, les massifs ( $\Phi = 13$  mm) ont été caractérisés d'un point de vue microstructural afin d'évaluer la pureté des échantillons et l'évolution de la taille des grains au cours du frittage. Dans un premier temps, la répartition des phases primaires et secondaires sera étudiée dans les deux systèmes. Le contrôle de la taille des grains sera présenté dans un second temps.

#### 3.1. Distribution des phases primaires et secondaires

D'après les analyses chimiques élémentaires et les diffractogrammes des rayons X présentés dans le **Chapitre 2**, les poudres de diborures d'hafnium et de zirconium contiennent deux phases secondaires : les carbures d'hafnium ou zirconium cubiques (HfC ou ZrC) ainsi que l'hafnie ou la zircone monoclinique (HfO<sub>2</sub> ou ZrO<sub>2</sub>). Les spectres de fluorescence X ont, quant à eux, révélés la présence de tantale (Ta), de cuivre (Cu) et de tungstène (W). Il a été montré que le broyage de la poudre de HfB<sub>2</sub> n'est pas à l'origine de la formation de l'ensemble de ces phases. La faible augmentation de la quantité d'oxygène a été attribuée à un possible échauffement de la poudre pendant le broyage, entraînant une légère oxydation en surface des particules. De plus, aucune autre phase étrangère n'a été détectée dans la poudre de SiC. Les diffractogrammes de deux composites frittés (H80S20 et Z80S20) sont représentés en **Figure III - 13**. Il est à noter que ceux-ci sont donnés à titre d'exemple et que des résultats similaires sont obtenus pour l'ensemble des matériaux de cette étude. L'indexation des raies met en



évidence la présence des phases primaires (HfB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub> et SiC) et secondaires (HfC, HfO<sub>2</sub>) des poudres de départ dans le composite H80S20. Dans le cas de Z80S20, aucune nouvelle phase cristallisée n'est identifiée. Finalement, la diffraction des rayons X n'a pas mis en évidence la présence de nouvelles phases dans les matériaux frittés par Spark Plasma Sintering.

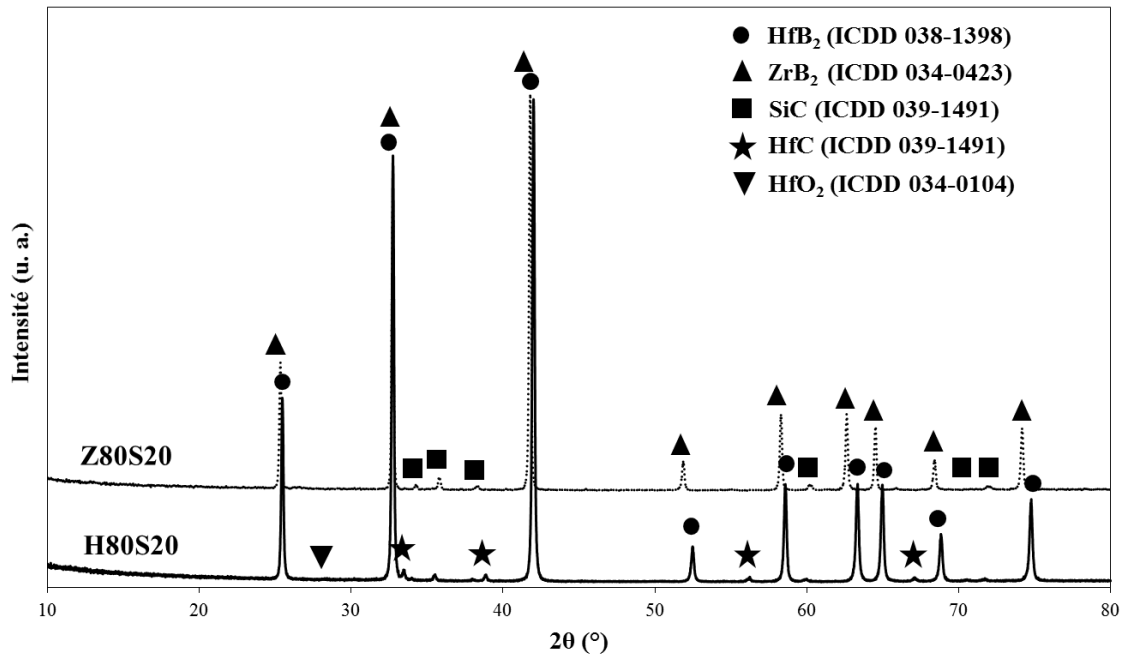


Figure III - 13. Diffractogrammes des composites frittés H80S20 et Z80S20.

### 3.1.1. Cas des composites HfB<sub>2</sub>-SiC

La distribution des phases primaires (HfB<sub>2</sub> et SiC) des massifs H90S10, H80S20 et H70S30 peut être observée sur la **Figure III - 14**. Les grains gris et noirs correspondent aux phases HfB<sub>2</sub> et SiC, respectivement. La répartition homogène des deux poudres de départ HfB<sub>2</sub> et SiC présentée dans le **Chapitre 2** a permis l'obtention d'une distribution homogène de ces phases dans les massifs.

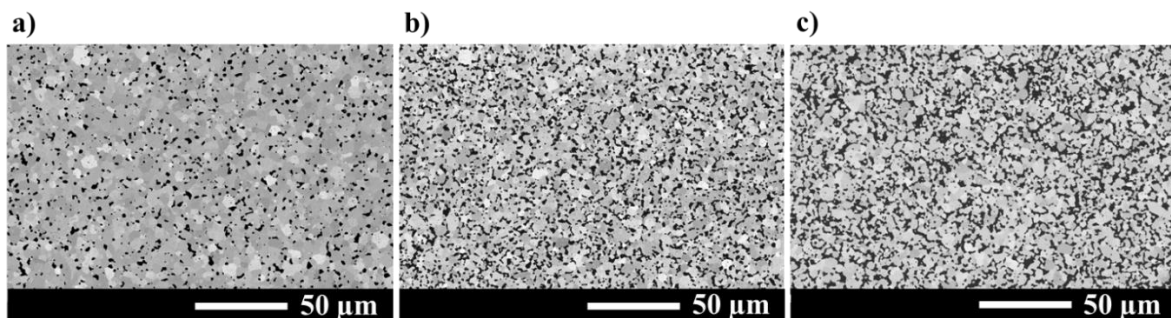
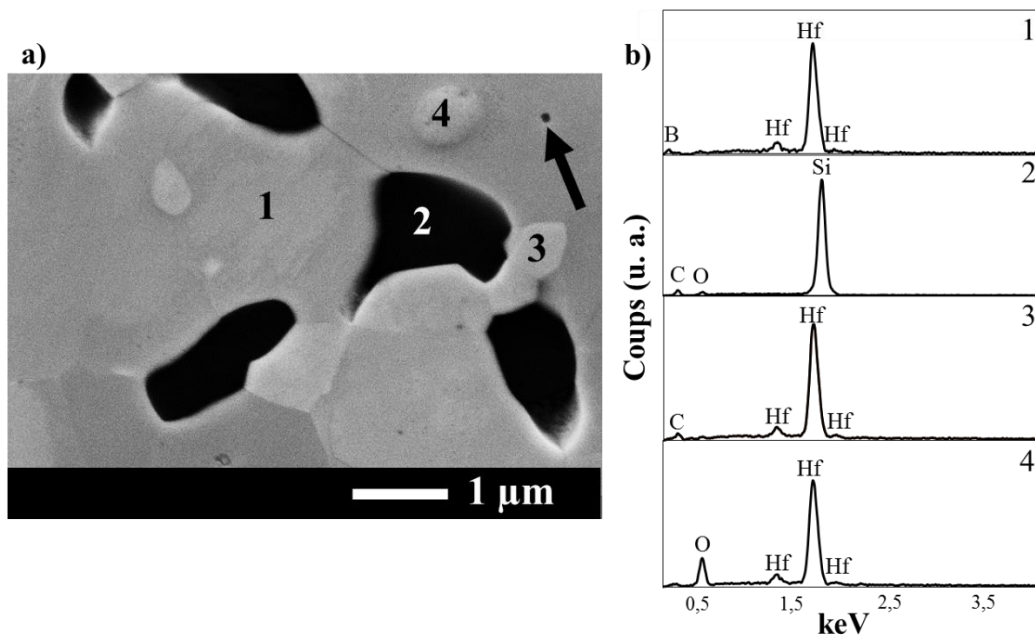


Figure III - 14. Microstructure des massifs frittés : a) H90S10, b) H80S20) et c) H70S30.

La répartition des phases secondaires a été étudiée sur les composites frittés et l'exemple du massif H70S30 est présenté en **Figure III - 15**. Il est à noter que cette image est représentative de l'ensemble des compositions frittées. Si les grains noirs sont associés au carbure de silicium (spectre 2), les gris au borure d'hafnium (spectre 1), les grains plus clairs, quant à eux, correspondent aux phases secondaires HfC (spectre 3) et HfO<sub>2</sub> (spectre 4). Des analyses en dispersion d'énergie ont permis d'attribuer chacun de ces grains à une phase. D'après la **Figure III - 15 b**), le carbure d'hafnium est réparti de manière intergranulaire alors que l'hafnie est localisée à l'intérieur même des grains de HfB<sub>2</sub>. Tous deux présentent des tailles de grains submicroniques. La flèche noire de la **Figure III - 15 a**) révèle la présence d'un pore. Les pores sont peu nombreux et ont de très petits diamètres (< 100 nm). Ces observations sont bien en accord avec les taux de densification très élevés (> 99 % densité relative) obtenus sur les massifs frittés. Il est à noter que la présence des éléments W, Ta et Cu révélée dans le **Chapitre 2** sur les spectres du rayonnement de fluorescence X de la poudre HfB<sub>2</sub> avant et après broyage n'a pas été mise en évidence par EDS.



**Figure III - 15. Distribution des phases primaires et secondaires après frittage de la composition 70 %vol. HfB<sub>2</sub> + 30 %vol. SiC (massif H70S30) et spectres EDS associés.**

### 3.1.2. Cas des composites ZrB<sub>2</sub>-SiC

La **Figure III - 16** montre la répartition homogène des phases ZrB<sub>2</sub> et SiC au sein des composites Z90S10, Z80S20 et Z70S30. Ceci a été facilité par un mélange intime des deux poudres avant le frittage par Spark Plasma Sintering.

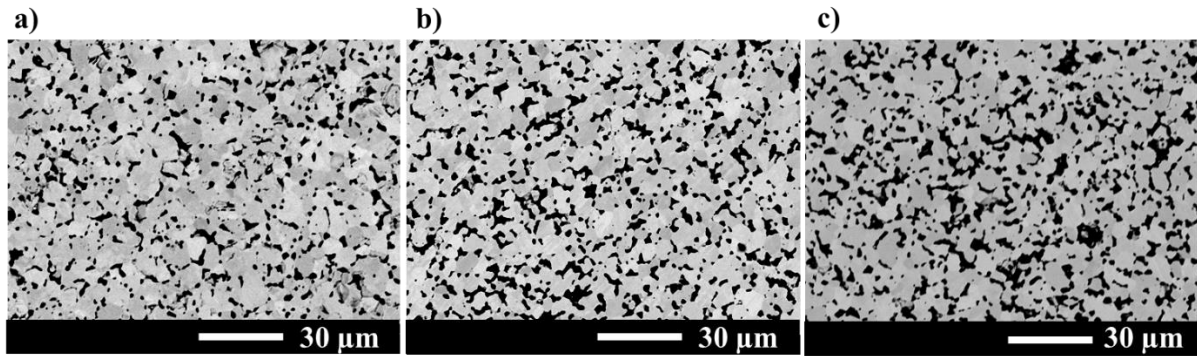


Figure III - 16. Microstructure des massifs frittés : a) Z90S10, b) Z80S20) et c) Z70S30.

Comme l'a montré le diffractogramme des rayons X de la **Figure III - 13**, aucune phase secondaire n'a été détectée sur les composites frittés ZrB<sub>2</sub>-SiC (**Figure III - 17**). Un pore d'environ 200 nm de diamètre est pointé par la flèche noire. La présence des éléments carbone et oxygène détectée sur les spectres EDS 1 et 2 (ZrB<sub>2</sub> et SiC, respectivement) pourrait être due à une légère contamination de surface des matériaux. Ces éléments ont d'ailleurs été mis en évidence dans les deux poudres par analyse quantitative élémentaire dans le **Chapitre 2**. Le pic du zirconium observé sur le spectre 2 provient du fait que la poire d'interaction sous la surface, d'environ 1 μm<sup>3</sup>, peut analyser une zone adjacente étant donné que les grains de carbure de silicium présentent des diamètres médians de l'ordre de 1 μm.

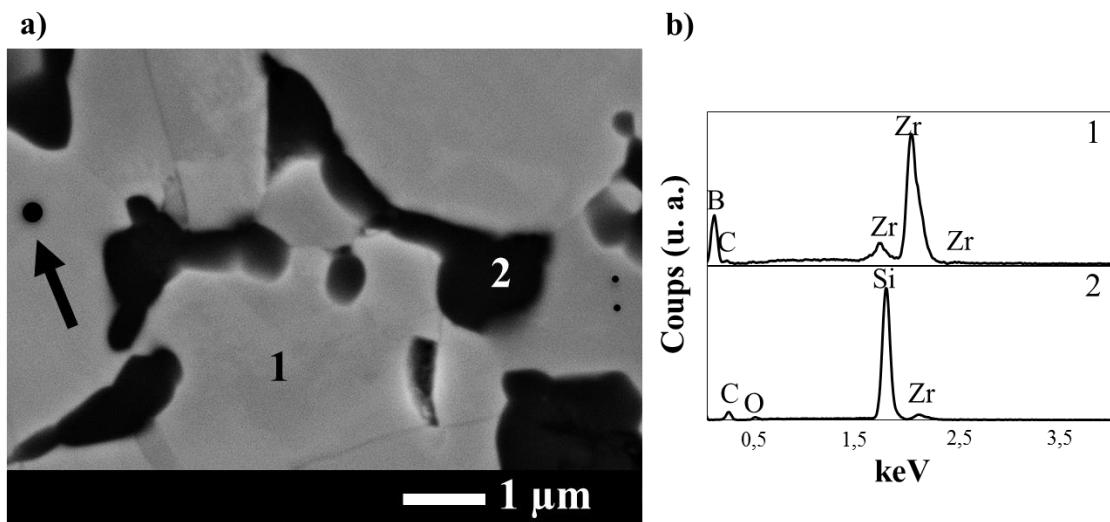


Figure III - 17. Distribution des phases après frittage de la composition 70 %vol. ZrB<sub>2</sub> + 30 %vol. SiC (massif Z70S30) et spectres EDS associés.

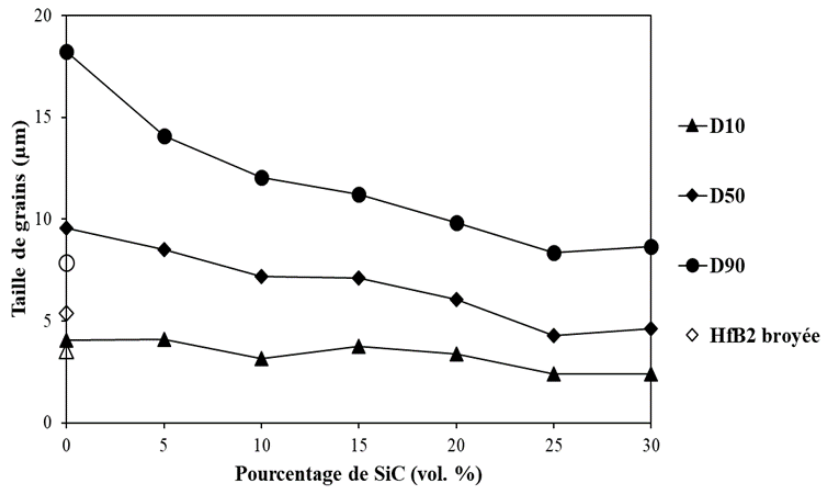
### 3.2. Evolution des tailles de grains

Les tailles de grains des composites frittés ont été calculées selon le protocole défini dans le **Chapitre 2**. A titre d'exemple, les quelques images MEB des **Figure III - 14** et **Figure**

**III - 16** ont servi à cette détermination. L'évolution des diamètres caractéristiques ( $D_{10}$ ,  $D_{50}$  et  $D_{90}$ ) est tracée en fonction de la composition, grâce au pourcentage volumique initial de carbure de silicium, dans le cas des deux systèmes HfB<sub>2</sub>-SiC et ZrB<sub>2</sub>-SiC. Les résultats sont présentés en **Figure III - 18** et **Figure III - 19** et sont comparés aux tailles de particules des poudres de départ (HfB<sub>2</sub> broyée et ZrB<sub>2</sub> commerciale).

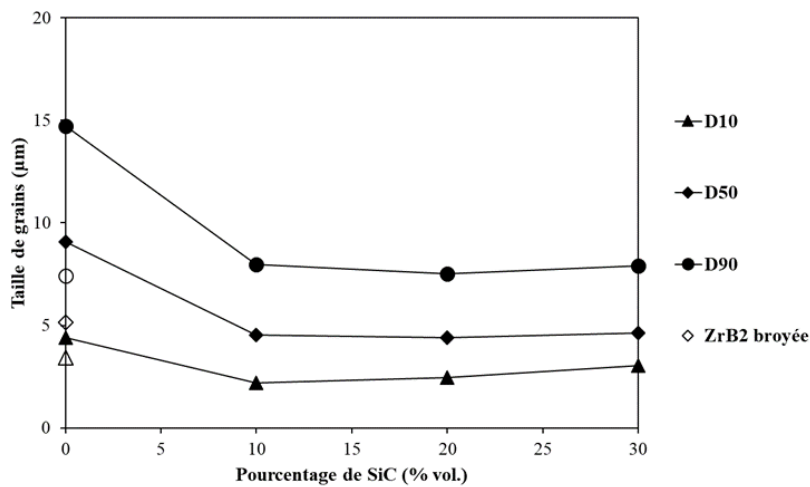
Dans le cas des composites HfB<sub>2</sub>-SiC, les valeurs associées au  $D_{10}$  ne varient que très peu et sont proches de celle de la poudre de départ. Les valeurs attribuées au  $D_{90}$  et  $D_{50}$ , quant à elles, augmentent à mesure que la quantité de SiC diminue. De plus, lorsque le pourcentage volumique de SiC est supérieur ou égal à 25 %, les trois diamètres caractéristiques sont similaires à ceux de la poudre broyée de HfB<sub>2</sub>. L'hypothèse d'une limitation de la croissance granulaire par la présence du carbure de silicium est donc proposée. En effet, bien que la température imposée puisse avoir une influence sur la taille des grains, les massifs H100 et H95S5 ainsi que H85S15 et H80S20 ont été densifiés dans les mêmes conditions à 2123 K et 2023 K, respectivement, et présentent des valeurs de diamètres caractéristiques différentes. Pour ces deux températures de frittage, les  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  et  $D_{90}$  diminuent avec l'augmentation de la quantité initiale de SiC. Cet effet de la présence du carbure de silicium au sein d'une matrice de HfB<sub>2</sub> sur la croissance granulaire pourrait s'expliquer par le fait que le réseau formé par le carbure est davantage interconnecté lorsque sa quantité est élevée, permettant un meilleur revêtement des grains de HfB<sub>2</sub> et une limitation de leur croissance. Comme décrit dans le **Chapitre 1**, plusieurs auteurs s'accordent à dire que ce phénomène proviendrait principalement d'une contamination par l'oxygène des poudres de départ. En effet, le carbure de silicium réagirait avec l'oxygène présent en surface des particules de diborure, facilitant l'élimination de la porosité lors de la densification [40].

Néanmoins, la comparaison des diamètres caractéristiques de HfB<sub>2</sub> après frittage avec celles de la poudre de départ ne met pas en évidence un grossissement granulaire significatif, excepté pour le monolithe H100 (100 % vol. HfB<sub>2</sub>). Il est à noter que la taille des grains de carbure de silicium a également été contrôlée pour chaque composition et n'a révélé aucun phénomène de croissance.



**Figure III - 18. Evolution de la taille des grains de HfB<sub>2</sub> après frittage. Comparaison avec la poudre broyée de HfB<sub>2</sub>.**

Dans le cas des composites à base de diborure de zirconium (Z90S10, Z80S20 et Z70S30), des valeurs similaires de D<sub>10</sub>, D<sub>50</sub> et D<sub>90</sub>, par rapport à celles de la poudre de départ, sont obtenues. Le monolithe Z100 (100 % vol. ZrB<sub>2</sub>), quant à lui, présente des valeurs de D<sub>50</sub> et de D<sub>90</sub> supérieures à celles de la poudre de départ. Encore une fois, la présence de carbure de silicium s'avère être bénéfique pour la limitation du grossissement granulaire de ZrB<sub>2</sub>.

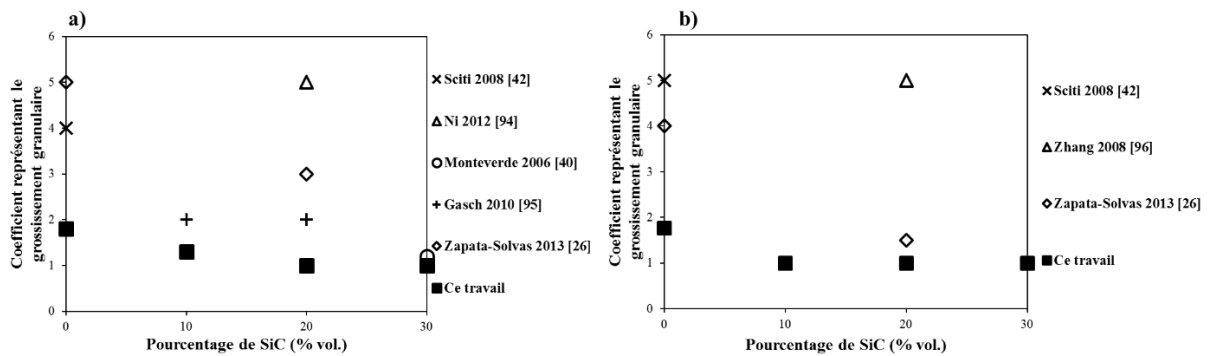


**Figure III - 19. Evolution de la taille des grains de ZrB<sub>2</sub> après frittage. Comparaison avec la poudre commerciale de ZrB<sub>2</sub>.**

Finalement, ces deux systèmes semblent se comporter de la même manière lors de la densification. D'après les résultats obtenus, la quantité de carbure de silicium agit non seulement sur la température de frittage mais également sur la croissance granulaire des borures d'hafnium et de zirconium. Dans le cas des monolithes, malgré l'absence de carbure de silicium, une croissance granulaire significative a pu être évitée grâce à l'optimisation des paramètres de frittage.



Le grossissement granulaire des borures d'hafnium et de zirconium est représenté quantitativement dans les graphiques a) et b), respectivement, de la **Figure III - 20**. Plus précisément, il est modélisé par un coefficient correspondant au rapport entre les diamètres médians du diborure après frittage et de la poudre de diborure de départ. Ainsi, plus ce coefficient est proche de 1, moins le grossissement granulaire est significatif. Les valeurs obtenues dans ce travail sont comparées aux données disponibles dans la littérature. Pour toutes les compositions mises en forme dans cette thèse, le rapport représentant le grossissement granulaire est compris entre 1 et 1,8. La plupart des données extraites des travaux de la littérature [26], [40], [42], [94]–[96] met en évidence une croissance granulaire significative (coefficients de l'ordre de 4 à 5), exceptés quelques matériaux présentant des compositions riches en SiC [26], [40] (coefficients de l'ordre de 1,6 à 2). Ceci montre, une fois de plus, le rôle du carbure de silicium dans la limitation du grossissement des grains des deux diborures.



**Figure III - 20. Comparaison entre ce travail et la littérature [26], [40], [42], [94]–[96] du grossissement granulaire du borure en fonction du pourcentage de carbure de silicium dans les systèmes : a) HfB<sub>2</sub>-SiC et b) ZrB<sub>2</sub>-SiC.**

Finalement, la maîtrise du procédé de Spark Plasma Sintering a permis de contrôler la taille des grains des borures lors du frittage et d'obtenir des composites homogènes en termes de microstructures.

## 4. Conclusion

La maîtrise du procédé de frittage SPS a favorisé, à travers l'optimisation des paramètres de frittage, l'obtention de massifs denses (> 99,2 %) pour les deux systèmes HfB<sub>2</sub>-SiC et ZrB<sub>2</sub>-SiC, et ce, pour toutes les compositions, de 0 à 30 % vol. SiC. De par le maintien de la pression appliquée (100 MPa), du temps de maintien de la température (10 min) et des vitesses de montée et de descente en température (100 K.min<sup>-1</sup>), cette étude a mis en exergue l'influence de la quantité initiale de carbure de silicium sur la température de frittage des mélanges. En effet, une diminution de celle-ci a été observée avec l'augmentation du pourcentage volumique de SiC, et ce pour les deux types de composites. Ce phénomène a été expliqué par la présence d'oxygène en surface des particules de départ qui entraînerait une réaction entre le carbure de silicium et les diborures. Ces réactions faciliteraient la coalescence des grains entre eux et donc l'élimination de la porosité lors de la densification [40].

La comparaison des deux systèmes a mis en lumière des températures de frittage inférieures dans le cas des monolithes ZrB<sub>2</sub> et composites ZrB<sub>2</sub>-SiC par rapport aux matériaux à base de HfB<sub>2</sub>. En conséquence, les températures de consigne lors des essais SPS ont été diminuées avec l'augmentation de la quantité de SiC et placées environ 50 K au-dessus des températures de frittage pour chaque échantillon afin de limiter au maximum le phénomène de croissance granulaire. Les différences de températures nécessaires pour densifier les composites à base de HfB<sub>2</sub> et ZrB<sub>2</sub> peuvent s'expliquer par des caractéristiques intrinsèques différentes entre ces borures, notamment de leurs conductivités thermiques [27]. En effet, l'augmentation de la conductivité thermique entraîne une amélioration de la résistance aux chocs thermiques. Ceci se traduit par une libération plus rapide de la chaleur emmagasinée et donc par une diminution des gradients thermiques au sein du matériau. Les valeurs de conductivités thermiques plus élevées de HfB<sub>2</sub> (105-60 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> de 293 K à 1300 K) par rapport à ZrB<sub>2</sub> (84-82 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> de 293 K à 1300 K) confirment donc bien cette hypothèse dans la mesure où des températures supérieures sont nécessaires pour densifier les matériaux à base de HfB<sub>2</sub>. Ces écarts de valeurs peuvent s'expliquer par la grande différence de masse moléculaire entre Hf et Zr qui affecte les modes acoustiques des phonons [97], [98].

Les massifs ont été caractérisés d'un point de vue microstructural afin de vérifier l'homogénéité de l'ensemble des matériaux. Dans les deux types de matériaux, les phases primaires (Hf/Zr)B<sub>2</sub> et SiC sont réparties de manière homogène après frittage. Par ailleurs, dans le système HfB<sub>2</sub>-SiC, le carbure d'hafnium et l'hafnie décelés dans les poudres commerciales ont été localisés, après frittage, au niveau des joints de grains et à l'intérieur



même des grains de HfB<sub>2</sub>, respectivement. Aucune nouvelle phase n'a été détectée après frittage SPS dans ces matériaux. Concernant le système ZrB<sub>2</sub>-SiC, l'absence de phase secondaire mise en évidence dans les poudres de départ a été confirmée dans les massifs. De par leurs faibles quantités, le carbure d'hafnium et l'hafnie ne seront pas pris en compte dans l'étude des mécanismes d'oxydation présentés dans les prochains chapitres.

Le contrôle de la granulométrie initiale des poudres de HfB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub> et SiC couplé à l'optimisation des paramètres de frittage a conduit à des matériaux homogènes en termes de taille de grains. Aucune croissance granulaire significative pendant le frittage des composites (Hf/Zr)B<sub>2</sub>-SiC ne s'est produite. Concernant les diborures monolithiques, un facteur de grossissement granulaire de 1,8 a été calculé après leur mise en forme par SPS.

Pour conclure sur ces deux systèmes, des valeurs identiques de densités relatives ont été atteintes, des tailles de grains équivalentes ont été calculées sur les massifs frittés et la croissance granulaire a été fortement limitée lors du frittage par Spark Plasma Sintering. D'une manière plus générale, la microstructure et la densité des monolithes (Hf/Zr)B<sub>2</sub> et des composites (Hf/Zr)B<sub>2</sub>-SiC ont été contrôlées et des résultats similaires ont été obtenus pour les deux systèmes. L'étude du comportement à l'oxydation de ces matériaux pourra donc être menée de manière pertinente et les résultats pourront être comparés.



## **Chapitre IV : Comportement des composites $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ et $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ sous oxygène moléculaire**



## 1. Introduction

Dans le **Chapitre 3**, l'élaboration de différentes nuances de composites HfB<sub>2</sub>-SiC et ZrB<sub>2</sub>-SiC par Spark Plasma Sintering a été présentée. Des massifs denses (> 99 % de densité relative) à la microstructure contrôlée ont été obtenus grâce à une optimisation de la granulométrie des poudres de départ ainsi que des paramètres de frittage.

Ce **Chapitre 4** a pour vocation l'étude du comportement à l'oxydation de ces matériaux ainsi que la compréhension des mécanismes d'oxydation associés dans le cas des applications aéronautiques. Pour simuler ces conditions extrêmes, les composites seront traités sous oxygène moléculaire, à pression atmosphérique et à plusieurs températures. Dans un premier temps, les échantillons oxydés au REHPTS seront caractérisés macroscopiquement à l'aide des relevés de variations de masse après les traitements et de l'aspect des matériaux après une exposition à de telles conditions. Les cinétiques d'oxydation seront, quant à elles, obtenues par des analyses thermogravimétriques (ATG) en conditions isothermes de 20 min suite à une introduction à chaud de l'échantillon.

Pour chacun des systèmes, la composition la plus résistante à l'oxydation sera retenue et fera l'objet d'une étude complète des mécanismes d'oxydation. L'établissement de ces derniers s'appuiera, non seulement sur les cinétiques, mais également sur différentes techniques de caractérisation telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse dispersive en énergie (EDS) ainsi que les spectroscopies Raman et de photo-électrons X (XPS). Cette étude permettra de mettre en évidence la température maximale d'utilisation des matériaux sélectionnés.

De plus, dans les applications aéronautiques visées dans ce travail, les matériaux doivent être capables de résister à plusieurs fonctionnements successifs. Les échantillons les plus résistants pour chaque système seront donc soumis à un cyclage par ATG à la température maximale d'utilisation. Ceux-ci seront donc exposés à des atmosphères oxydantes successives, entrecoupées de trempes et des mécanismes d'oxydation au cyclage seront proposés.

## 2. Oxydation des composites HfB<sub>2</sub>-SiC et ZrB<sub>2</sub>-SiC au four solaire (REHPTS)

Le **Chapitre 2** s'est attaché à présenter les moyens d'essais solaires du laboratoire PROMES utilisés dans le cadre de ces travaux de recherche. Le dispositif REHPTS (REacteur Hautes Pression et Température Solaire) a permis l'oxydation des matériaux sous air stagnant, à pression atmosphérique ( $P_{O_2} = 2.10^4$  Pa) pendant 20 min et à des températures atteignant 2000 K en quelques dizaines de secondes seulement. Ces conditions extrêmes se rapprochent de celles auxquelles sont soumises les chambres de combustion des moteurs utilisés dans l'aéronautique. Le **Tableau IV - 1** regroupe l'ensemble des échantillons oxydés par ce dispositif ainsi que les températures utilisées pour les essais.

	<b>H100</b>	<b>H95S5</b>	<b>H90S10</b>	<b>H85S15</b>	<b>H80S20</b>	<b>H75S25</b>	<b>H70S30</b>
<b>%vol. SiC</b>	0	5	10	15	20	25	30
<b>%vol. HfB<sub>2</sub></b>	100	95	90	85	80	75	70
<b>Température d'oxydation (K)</b>	1250	1450	1450	1450	1450	1450	1450
	1550	1550	1550	1550	1550	1550	1550
	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800
					1850		1850
					1900		1900
							2000
	<b>Z100</b>	<b>Z90S10</b>		<b>Z80S20</b>		<b>Z70S30</b>	
<b>%vol. SiC</b>	0	10		20		30	
<b>%vol. ZrB<sub>2</sub></b>	100	90		80		70	
<b>Température d'oxydation (K)</b>	1250	1450		1450		1450	
	1550	1550		1550		1550	
	1800	1800		1800		1800	
				1850		1850	
				1900		1900	
						2000	

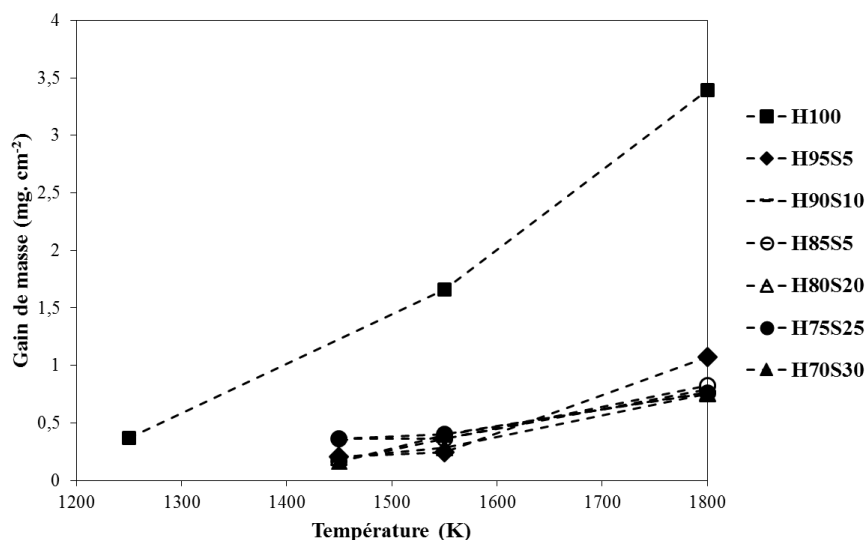
**Tableau IV - 1. Récapitulatif des échantillons oxydés et des températures visées lors des essais au REHPTS.**

Pour rappel, les températures d'oxydation sélectionnées pour les deux systèmes correspondent aux différentes étapes de l'oxydation des monolithes et composites. Ces choix permettent de mieux appréhender les mécanismes d'oxydation associés à ces matériaux. Tout d'abord, l'apparition d'îlots de silice vitreuse en surface de ces matériaux vers 1450 K a été

présentée par Monteverde et Bellosi [23]. L'étalement d'une phase vitreuse riche en silice a été démontré vers 1550 K par les mêmes auteurs. Cette étape serait caractéristique de l'amélioration de la protection contre l'oxydation de ces matériaux par une diminution de la diffusion de l'oxygène à travers une telle surface. D'après la littérature [21], [23] l'oxydation de ces matériaux vers 1800 K semble marquer la formation d'un verre borosilicaté protecteur en surface. Certains échantillons ont également été traités sous air à des températures supérieures (1850 K, 1900 K et 2000 K) de manière à les tester dans des conditions encore plus extrêmes.

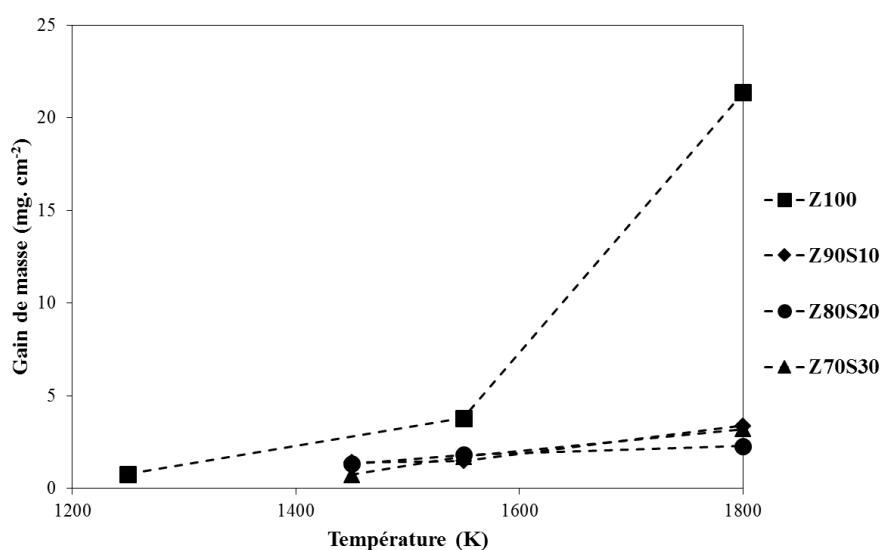
### 2.1. Influence du système sur le comportement à l'oxydation : approche macroscopique

A la suite des traitements isothermes au REHPTS, les matériaux ont été pesés ce qui a permis d'obtenir des premières informations de l'influence du système sur le comportement à l'oxydation. La **Figure IV - 1** correspond à l'évolution du gain de masse surfacique après les traitements sous air en fonction de la température et de la composition dans le système HfB<sub>2</sub>-SiC. D'un point de vue général, ce graphique met en évidence une augmentation du gain de masse avec l'élévation de la température, et ce, pour toutes les compositions. Plus particulièrement, des valeurs supérieures sont relevées pour le monolithe H100 à 1550 K et 1800 K par rapport aux composites. L'ajout du carbure de silicium au diborure d'hafnium permet ainsi de limiter le gain de masse final des matériaux. Ceci mettrait donc en évidence l'intérêt des composites HfB<sub>2</sub>-SiC par rapport aux diborures monolithiques HfB<sub>2</sub> dans la résistance à l'oxydation.



**Figure IV - 1. Evolution du gain de masse en fonction de la température et de la composition pour l'ensemble des échantillons du système HfB<sub>2</sub>-SiC oxydés au REHPTS.**

Des résultats similaires sont obtenus pour le système ZrB<sub>2</sub>-SiC et sont présentés en **Figure IV - 2**. Une fois de plus, l'ajout de SiC à ZrB<sub>2</sub> prend tout son sens dans la mesure où il permet de réduire le gain de masse final. De plus, la comparaison entre les valeurs obtenues dans ces deux systèmes met en lumière une prise de masse supérieure pour les matériaux à base de ZrB<sub>2</sub>. A titre d'exemple, après un traitement sous air à 1800 K, l'échantillon Z100 présente un gain de masse final de 21,4 mg.cm<sup>-2</sup> contre 3,4 mg.cm<sup>-2</sup> uniquement pour H100. Dans le cas des composites oxydés à 1800 K, l'échantillon H80S20 possède un gain de masse de 0,75 mg.cm<sup>-2</sup> à la fin du palier isotherme de 20 min, alors que la valeur atteinte pour Z80S20 est de 2,3 mg.cm<sup>-2</sup>.

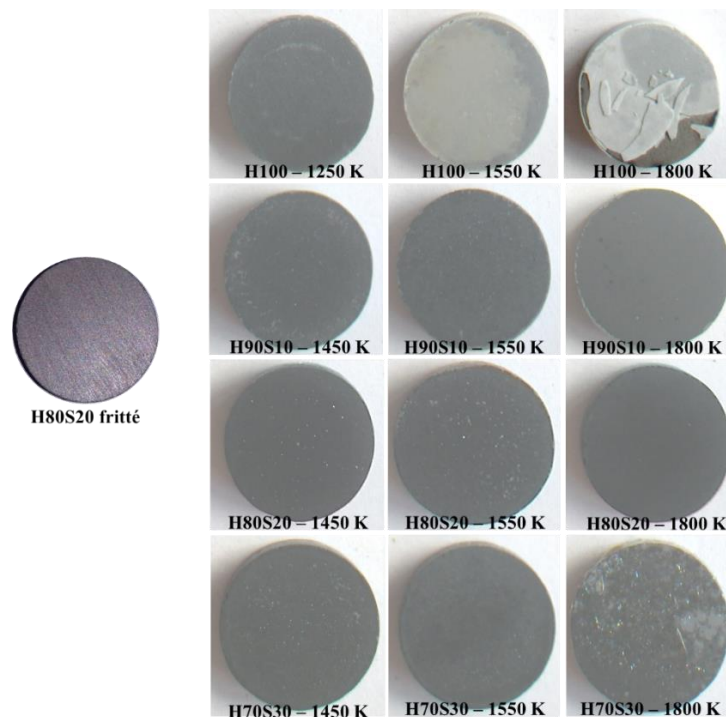


**Figure IV - 2. Evolution du gain de masse en fonction de la température et de la composition pour l'ensemble des échantillons du système ZrB<sub>2</sub>-SiC oxydés au REHPTS.**

Enfin, d'un point de vue massique, les échantillons du système HfB<sub>2</sub>-SiC présentent des gains de masse finaux inférieurs à ceux du système ZrB<sub>2</sub>-SiC, de 1250 K à 1800 K, dans les conditions du REHPTS. Malgré des valeurs plus faibles pour certains matériaux, à ce stade, il n'est pas possible de statuer sur la tenue à l'oxydation de ces matériaux. En effet, la compréhension de leur comportement à l'oxydation dépend également de leur état après traitement ainsi que des phénomènes mis en jeu pendant le palier.



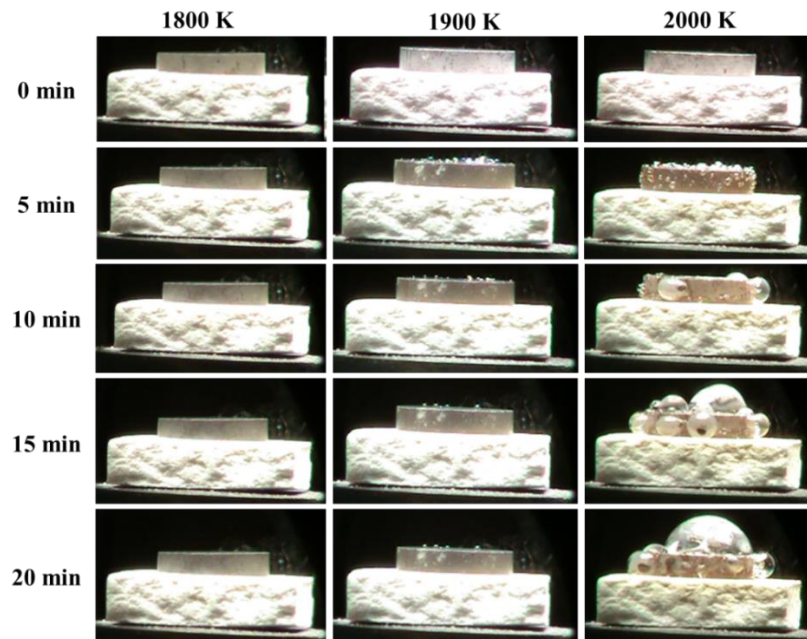
Les vues macroscopiques des échantillons HfB<sub>2</sub>-SiC oxydés au REHPTS, pour les compositions présentant 0, 10, 20 et 30 % vol. SiC, sont présentées en **Figure IV - 3**.



**Figure IV - 3. Vues macroscopiques des échantillons HfB<sub>2</sub>-SiC oxydés au REHPTS à 1450 K, 1550 K et 1800 K. Comparaison avec le composite H80S20 de départ non-oxydé.**

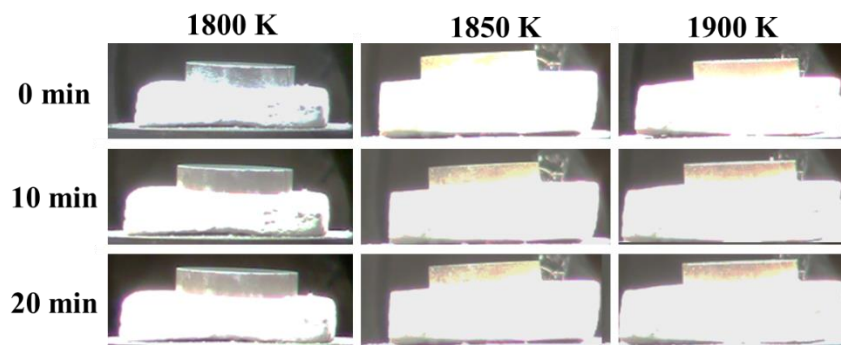
Dans ce système, les échantillons H100 (0 % vol. SiC) et H70S30 (30 % vol. SiC) présentent les modifications de surface les plus significatives. En effet, une couche gris clair se forme progressivement avec l'élévation de la température dans le cas de H100, jusqu'à se détacher du matériau après le traitement à 1800 K. L'échantillon H70S30, quant à lui, présente des traces de bulles visibles en surface après un traitement sous air à 1800 K. Sur la **Figure IV - 4**, des clichés extraits des vidéos réalisées pendant l'oxydation de H70S30 à trois températures différentes mettent en lumière la formation de bulles pendant le palier de 20 min. Si à 1800 K et 1900 K la formation et la persistance de bulles ne semble pas être impactée par le temps, leur quantité et leur diamètre augmentent pendant le palier isotherme à 2000 K. La présence de bulles uniquement sous la forme de traces en surface de certains matériaux révèle un éclatement au refroidissement sous l'effet du changement brutal de température. Il est à noter que ce phénomène de formation et d'éclatement de bulles au cours du palier indique une certaine vulnérabilité du matériau vis-à-vis de l'oxydation. En effet, cela peut être dû à un fort dégagement d'espèces gazeuses et peut entraîner une perte de masse liée à la volatilisation ou au détachement de parties solides. Ainsi, les matériaux soumis à ces phénomènes, tel que le

composite H70S30, ne pourront pas être considérés comme étant résistants vis-à-vis de l'oxydation.



**Figure IV - 4. Vues macroscopiques pendant le palier d'oxydation au REHPTS du composite H70S30 oxydé à 1800 K, 1900 K et 2000 K.**

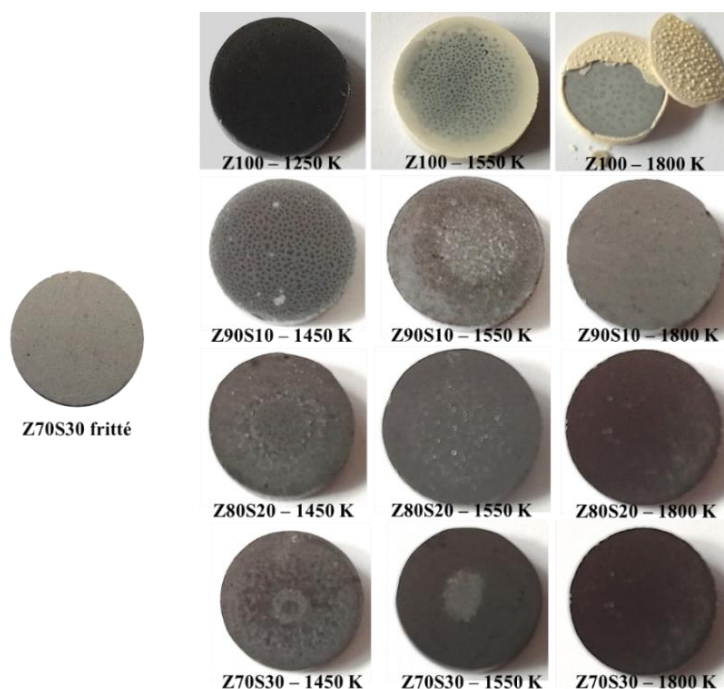
La **Figure IV - 5** regroupe les clichés extraits des vidéos pendant les traitements à 1800 K, 1850 K et 1900 K dans le cas du composite H80S20 qui ne semble pas présenter de dégradation particulière d'après la **Figure IV - 3**. Aucune bulle n'est visible pendant ces trois paliers isothermes de 20 min. D'après ces deux figures, une bonne tenue à l'oxydation de l'échantillon H80S20 peut être mise en évidence jusqu'à 1900 K.



**Figure IV - 5. Vues macroscopiques pendant le palier d'oxydation au REHPTS du composite H80S20 à 1800 K, 1850 K et 1900 K.**

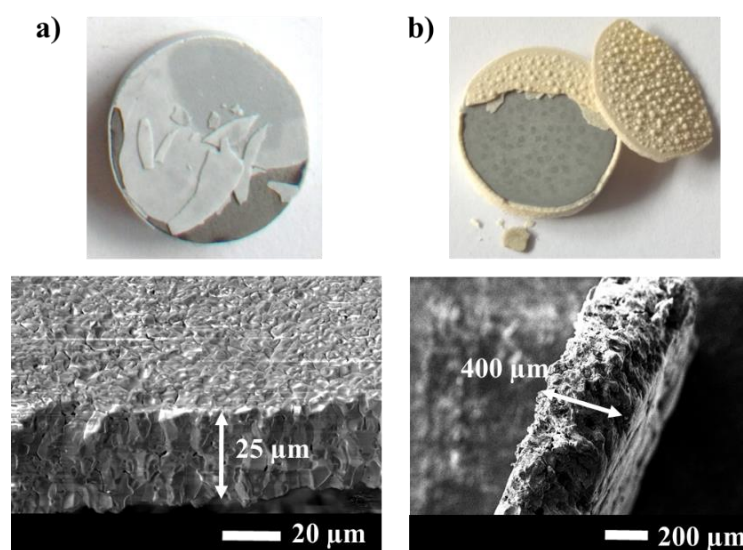
Les vues macroscopiques des échantillons du système ZrB<sub>2</sub>-SiC sont regroupées en **Figure IV - 6** et comparées avec un massif non-oxydé. Tout d'abord, concernant le monolithe Z100, une couche claire, plus épaisse que celle observée sur H100, s'est en partie désolidarisée du matériau après un traitement à 1800 K. Il est à noter que cette dernière était déjà formée

après un traitement à 1550 K. Des micrographies de ces deux couches détachées sont exposées en **Figure IV - 7**. Celles-ci mettent en évidence une épaisseur d'environ 25 µm pour celle de H100 contre 400 µm pour celle de Z100.



**Figure IV - 6.** Vues macroscopiques des échantillons oxydés au REHPTS dans le système ZrB<sub>2</sub>-SiC et températures d'oxydation. Comparaison avec le composite Z70S30 de départ non-oxydé.

Les composites à base de ZrB<sub>2</sub>, quant à eux, présentent une surface beaucoup plus sombre et irrégulière que le massif fritté. De plus, aucun détachement de matière n'a été observé pendant les oxydations.



**Figure IV - 7.** Vues macroscopiques et microscopiques de la couche détachée des échantillons H100 a) et Z100 b) après oxydation en REHPTS à 1800 K.

Finally, the two systems seem to behave differently during oxidation. Disparities at the level of mass variations and surface states have been evidenced from a macroscopic point of view. These observations also showed an influence of the initial composition on the oxidation behavior. To study these phenomena, a microscopic approach is necessary.

## 2.2. Influence de la composition sur le comportement à l'oxydation : approche microscopique

The study of the oxidation behavior of HfB<sub>2</sub>-SiC and ZrB<sub>2</sub>-SiC materials is based on solar furnace (REHPTS) oxidations, on the associated kinetics obtained by thermogravimetric analysis (ATG) as well as on the characterization of treated materials. These two oxidation techniques have been used for their complementarity but they present disparities, notably in the heating technique. In fact, in the solar furnace, samples are heated with a solar flux, while in ATG, a resistive heating is used. Moreover, a flow of air of 50 mL.min<sup>-1</sup> is imposed in the ATG furnace while oxidations are performed under stagnant air in the case of REHPTS. To ensure the compatibility of the results obtained with the two oxidation techniques, a first comparison of mass gains has been carried out. The oxidized surfaces obtained by the two techniques have then been compared to identify their differences. If similar results are obtained in terms of mass gain and surface states, the oxidation kinetics could be used for the study of oxidation mechanisms during REHPTS oxidations.

### 2.2.1. Comparaison des résultats obtenus par ATG et au REHPTS

The **Figure IV - 8** and **Figure IV - 9** regroup the mass gains measured after oxidation in ATG and in REHPTS for the whole set of samples and at all the imposed temperatures.

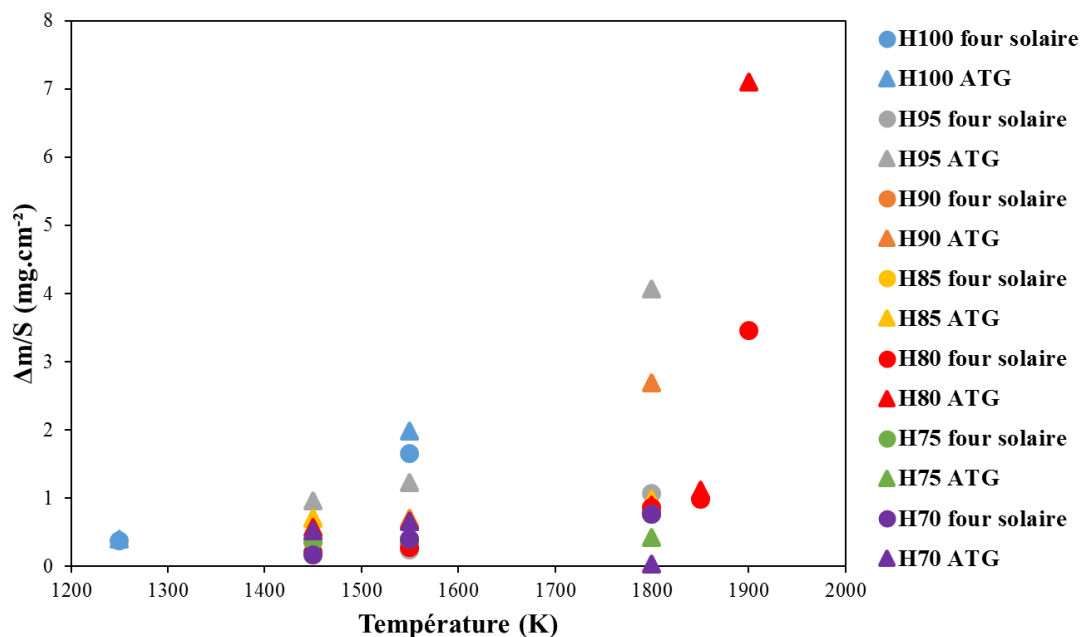


Figure IV - 8. Comparaison des gains de masse au REHPTS et en ATG pour le système HfB<sub>2</sub>-SiC.

Les valeurs semblent similaires jusqu'à 1850 K, excepté pour certains échantillons. D'une manière générale, les gains de masse issus des tests en ATG sont toujours supérieurs à ceux calculés après traitement au REHPTS. Ceci peut s'expliquer par la présence d'un flux d'air dans l'analyseur thermogravimétrique qui renouvelle constamment le gaz oxydant. Ainsi, un rejet permanent des espèces volatiles émanant de l'oxydation de l'échantillon se produit, facilitant l'interaction entre l'oxygène incident et le matériau.

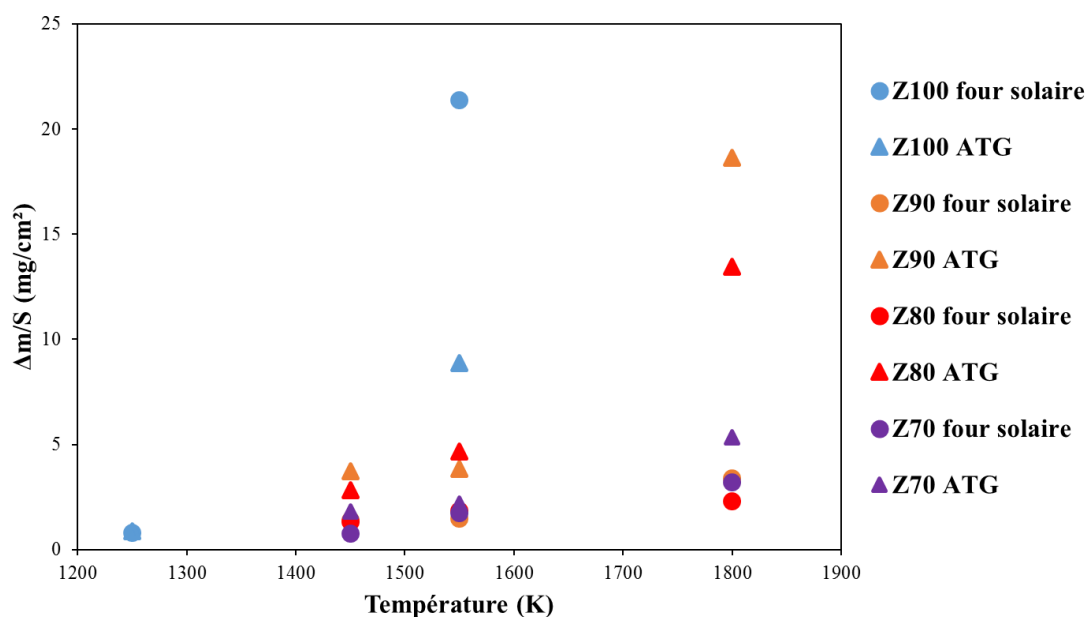
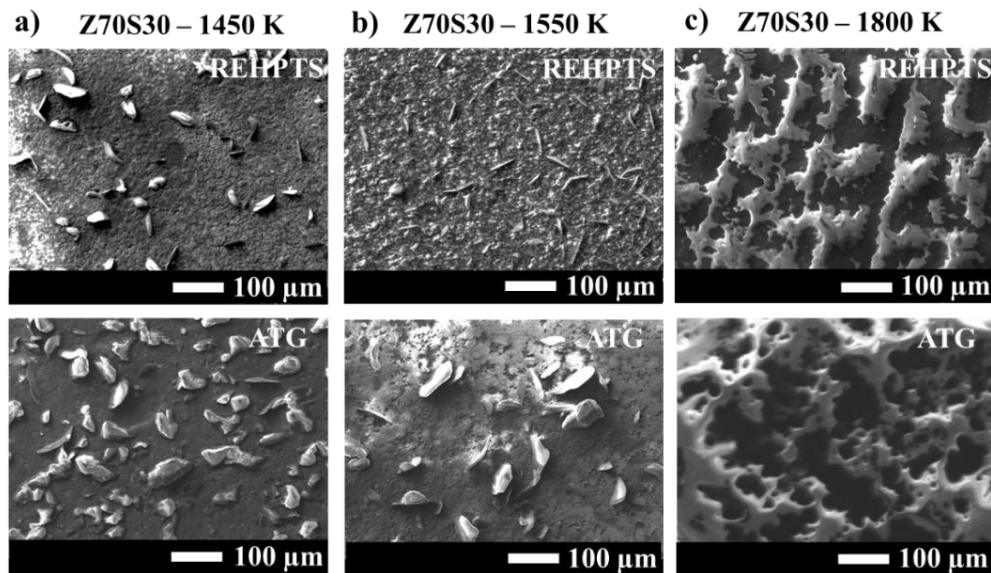


Figure IV - 9. Comparaison des gains de masse au REHPTS et en ATG pour le système ZrB<sub>2</sub>-SiC.



Ces deux graphiques montrent des gains de masse proches pour la plupart des échantillons traités à l'aide des deux montages (REHPTS et ATG). L'étude des mécanismes d'oxydation mis en jeu pourra donc s'appuyer sur les résultats obtenus par ces deux dispositifs. Toutefois, les interprétations associées aux matériaux présentant des différences significatives devront être modérées.

Pour compléter cette étude, une comparaison des états de surfaces oxydés a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB). A titre d'exemple, les résultats obtenus pour les composites Z70S30 et H80S20 sont présentés en **Figure IV - 10** et **Figure IV - 11**, respectivement. Pour l'échantillon Z70S30, les surfaces oxydées sont similaires, et ce, aux trois températures d'oxydation. A 1450 K et 1550 K, des feuillettes sont visibles sur la surface alors qu'à 1800 K une phase à l'aspect vitreux semble recouvrir le matériau.



**Figure IV - 10.** Micrographies MEB des surfaces du composite Z70S30 oxydé au REHPTS et par ATG à : a) 1450 K, b) 1550 K et c) 1800 K.

Concernant l'échantillon H80S20, à 1450 K et 1550 K, les surfaces sont équivalentes pour les deux techniques. Cependant, à 1800 K et 1850 K, une phase vitreuse est présente en surface sous la forme de cloques après oxydation au REHPTS, alors qu'elle semble être davantage couvrante dans le cas d'une oxydation en ATG. Quoiqu'il en soit, les gains de masse sont similaires pour cet échantillon H80S20 d'après la **Figure IV - 8**. Il se peut que le flux d'air de 50 mL.min<sup>-1</sup> imposé dans l'enceinte de l'ATG modifie l'aspect du verre en surface contrairement aux traitements au REHPTS, effectués sous air stagnant.

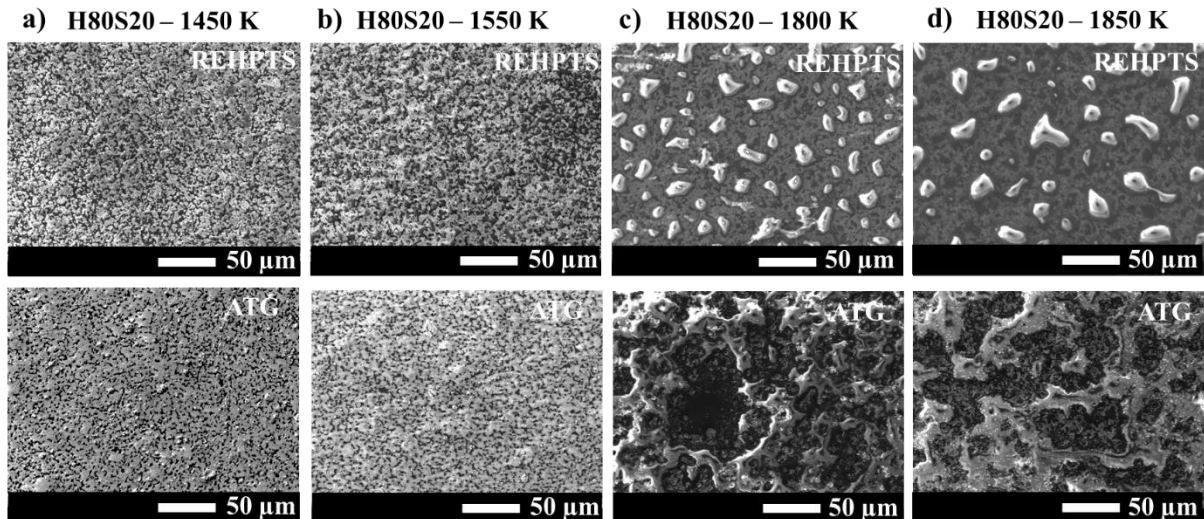


Figure IV - 11. Micrographies MEB des surfaces du composite H80S20 oxydé au REHPTS et par ATG à : a) 1450 K, b) 1550 K, c) 1800 K et d) 1850 K.

La comparaison des résultats obtenus, entre les échantillons traités au REHPTS et en ATG, a montré des similitudes en termes de gains de masse et d'états de surface. Une étude pertinente des mécanismes d'oxydation lors des traitements au REHPTS pourra donc être menée en s'appuyant sur les cinétiques obtenues par ATG.

### 2.2.2. Cinétiques d'oxydation de toutes les compositions du système HfB<sub>2</sub>-SiC

L'analyse des cinétiques d'oxydation de l'ensemble des échantillons du système HfB<sub>2</sub>-SiC a mis en évidence des similitudes à 1450 K et 1550 K. Par souci de simplification, seuls les résultats obtenus à 1550 K seront présentés parmi ces deux températures. Les analyses à 1800 K, quant à elles, seront exposées séparément.

#### 2.2.2.1. Isothermes à 1450 K et 1550 K

L'étude des mécanismes d'oxydation présentée dans ce travail, s'appuie sur le suivi des cinétiques associées par analyse thermogravimétrique en régime isotherme. Comme présenté dans le **Chapitre 2**, l'introduction des échantillons dans une zone préalablement chauffée permet de s'affranchir des étapes de montée et descente en température. Ces conditions s'approchent de celles auxquelles sont soumis certains éléments constituant les véhicules utilisés dans l'aéronautique, tels que les moteurs des chambres de combustion.

Les cinétiques d'oxydation isothermes sous air de céramiques à base de carbure de silicium sont généralement traitées à partir d'un modèle de type Deal et Grove [56]. Celui-ci



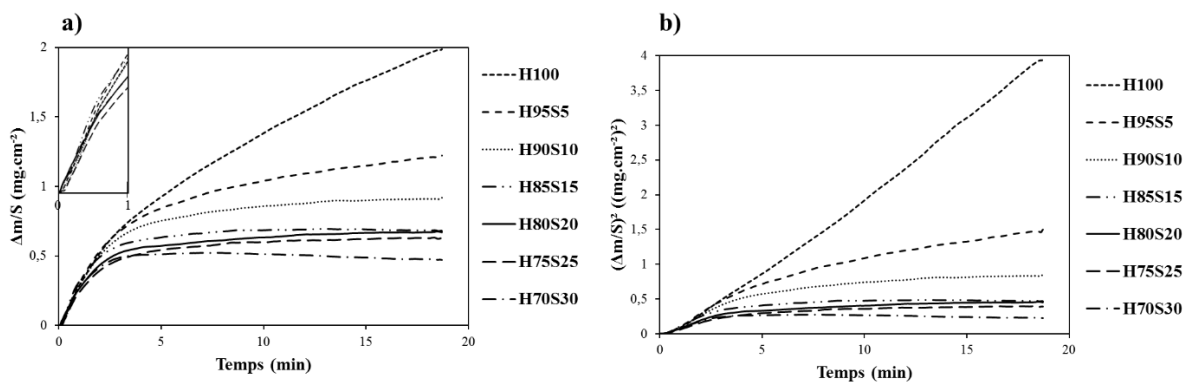
utilise une loi parabolique pour décrire l'évolution du gain de masse en fonction du temps (Eq. IV - 1). Ces auteurs ont mis en évidence une très bonne corrélation entre cette formule et des résultats expérimentaux sur l'intervalle de température 973-1573 K et de pression totale d'air 10<sup>4</sup>-10<sup>5</sup> Pa. Il est à noter qu'en dehors de ces valeurs, la correspondance des résultats reste satisfaisante.

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = K_p^0 t + B_0 \quad (\text{Eq. IV - 1})$$

avec  $K_p^0$  la constante de vitesse parabolique et  $B_0$  une constante.

Ce modèle, décrit dans la partie 4.2.2.1 du **Chapitre 1**, considère la diffusion d'espèces dans la couche d'oxyde en surface comme l'étape limitante. Le tracé de la transformée parabolique  $(\Delta m/S)^2$  associé au signal thermogravimétrique  $(\Delta m/S)$  devra donc toujours être analysé. Si la transformée suit une régression linéaire, le régime est considéré comme parabolique.

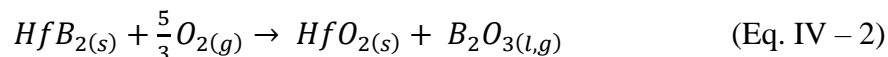
La **Figure IV - 12** regroupe les signaux thermogravimétriques ainsi que leurs transformées paraboliques lors de l'isotherme à 1550 K de l'ensemble des compositions du système HfB<sub>2</sub>-SiC, de 0 à 30 %vol. SiC. D'une manière générale, le gain de masse final diminue avec l'augmentation de la quantité initiale de carbure de silicium. L'analyse plus précise des courbes montre qu'elles sont toutes constituées de trois zones de nature différente. Le monolithe H100 est pris en exemple en **Figure IV - 13** pour mieux illustrer la distinction de ces trois zones.



**Figure IV - 12. Signaux thermogravimétriques a) et leurs transformées paraboliques b) lors de l'isotherme à 1550 K sous oxygène moléculaire des composites H100, H95S5, H90S10, H85S15, H80S20, H75S25 et H70S30.**

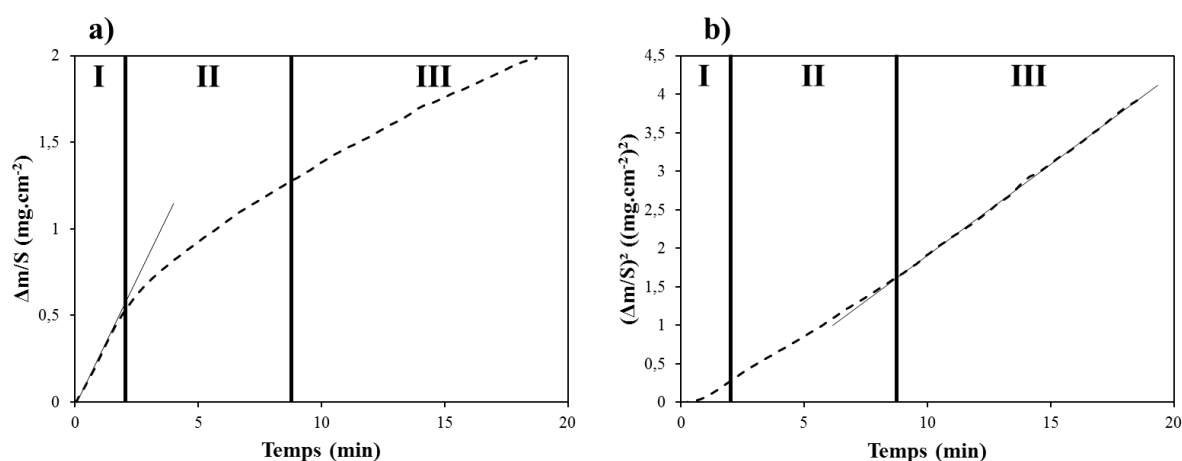
L'analyse du signal thermogravimétrique de la **Figure IV - 13 a)** met en évidence un régime d'oxydation suivant une loi linéaire lors des deux premières minutes de traitement isotherme à 1550 K (zone I). Ceci correspond à un régime réactionnel associé à la formation d'une couche superficielle non couvrante en surface. Cette évolution linéaire semble être

associée à une seule et même pente pour toutes les compositions. Cette valeur commune entre le monolithe H100 et tous les composites, d'après la **Figure IV - 12**, met donc en évidence l'oxydation du borure d'hafnium dans cette première zone. Ainsi, il est envisageable qu'une couche superficielle non couvrante d'hafnie se forme en présence de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Eq. IV - 2) :



Cette hypothèse peut s'appuyer sur les calculs de variation de l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta_r G^0$ ) des réactions mises en jeu. En effet, d'un point de vue thermodynamique et à pression atmosphérique, l'oxydation de HfB<sub>2</sub> nécessite une énergie inférieure à celle de l'oxydation de SiC. Ceci pourrait donc justifier la formation d'hafnie avant celle des produits issus de l'oxydation du carbure de silicium.

La nature de la zone III est déterminée par l'évolution linéaire de la transformée parabolique en **Figure IV - 13 b)** dès 9 min de palier à 1550 K. Un régime diffusionnel est alors proposé, traduisant la formation d'une couche d'oxyde passivante en surface, dont la croissance serait contrôlée par la diffusion de l'oxygène au sein de cette couche [99]. La zone II, quant à elle, n'obéit pas à une loi connue d'oxydation. Ce régime sera donc qualifié de « complexe » puisqu'il marque la transition entre un régime réactionnel (I) et un régime diffusionnel (III). Dans ce travail, il sera donc associé à une diffusion d'espèces dans le matériau ainsi qu'à la croissance d'une couche d'oxydation générée par la réaction d'espèces oxydantes avec le matériau non-oxydé.

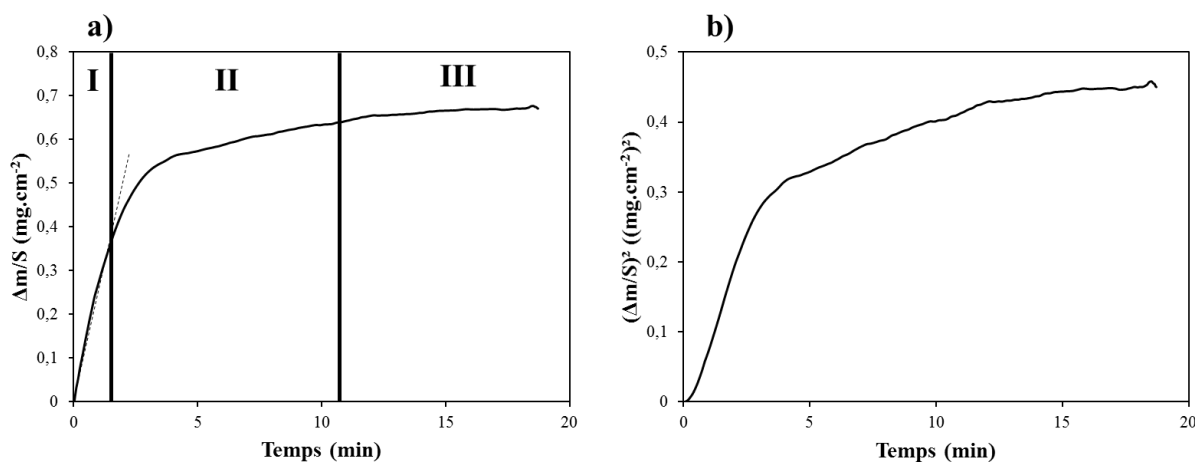


**Figure IV - 13. Signal thermogravimétrique a) et sa transformée parabolique b) lors de l'isotherme à 1550 K sous oxygène moléculaire du monolithe H100.**

Finalement, dans ces conditions, le monolithe H100 serait, dans un premier temps (zone I), soumis à la formation, en surface, d'hafnie et de sesquioxyde de bore B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liquide. Le régime complexe constituant la zone II traduirait, premièrement, une diffusion de

l'oxygène moléculaire dans les pores de HfO<sub>2</sub> et à travers la phase liquide B<sub>2</sub>O<sub>3(l)</sub> dont le coefficient associé a été estimé dans la littérature à environ 10<sup>-9</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> à 970 K [54]. Le régime complexe correspondrait, deuxièmement, à la réaction de l'oxygène avec le matériau sain en profondeur ou avec les grains non-oxydés en surface. Le ralentissement du gain de masse observé sur cette seconde zone pourrait s'expliquer par le caractère passivant du sesquioxyde de bore en surface dans la mesure où celui-ci comblerait les pores de l'hafnie et donc diminuerait la diffusion de l'oxygène en profondeur. Finalement, la zone III, marquée par un régime parabolique, traduirait la formation d'une couche d'oxyde passivante en surface contrôlée uniquement par la diffusion de l'oxygène. L'existence de cette évolution parabolique montre que la surface est uniformément oxydée. Il est à noter qu'une volatilisation partielle du B<sub>2</sub>O<sub>3(l)</sub> peut se produire et être également à l'origine d'une perte de masse. En effet, la température de volatilisation de B<sub>2</sub>O<sub>3(l)</sub> étant de l'ordre de 1373 K, à 1550 K une partie de cette phase est susceptible de se vaporiser.

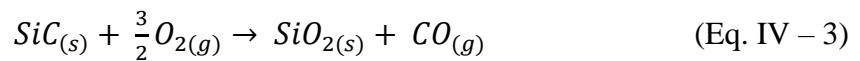
L'analyse des autres cinétiques d'oxydation montre que les échantillons H95S5 et H90S10 présentent les mêmes zones que H100. Bien que les gains de masse obtenus à la fin du palier isotherme diffèrent selon la composition initiale, les quatre autres composites (H85S15, H80S20, H75S25 et H70S30) possèdent les mêmes régimes d'oxydation. A titre d'exemple, le signal thermogravimétrique de l'échantillon H80S20 traité à 1550 K et sa transformée parabolique sont présentés en **Figure IV - 14**.



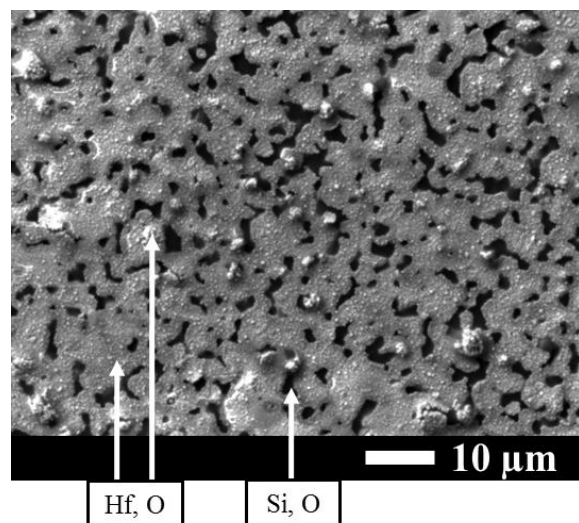
**Figure IV - 14. Signal thermogravimétrique a) et sa transformée parabolique b) lors de l'isotherme à 1550 K sous oxygène moléculaire du monolithe H80S20.**

L'analyse du signal thermogravimétrique met en lumière deux zones obéissant à une loi linéaire, entrecoupées d'un régime complexe (zone II). Cependant, ces deux évolutions ne présentent pas les mêmes pentes, signifiant l'existence de deux phénomènes différents. Alors que la zone I représente un gain de masse associé à une vitesse d'environ 0,26 mg.cm<sup>-2</sup>.min<sup>-1</sup>,

la zone III, quant à elle, correspond à une vitesse de gain de masse nulle. Comme il l'a été mentionné précédemment, la pente associée à l'évolution linéaire de la zone I pour le composite H80S20 est similaire à celle obtenue pour le monolithe H100. L'échantillon H80S20 serait donc, dans un premier temps (zone I), soumis à l'oxydation du borure d'hafnium en hafnie HfO<sub>2(s)</sub> et sesquioxyde de bore liquide B<sub>2</sub>O<sub>3(l)</sub>. Lors du régime complexe de la zone II, la vitesse de gain de masse diminue avec le temps, démontrant la formation d'une phase protégeant davantage le matériau par rapport à HfO<sub>2(s)</sub> et B<sub>2</sub>O<sub>3(l)</sub>. D'après, d'une part, les réactions probables entre les espèces présentes de ce système et l'oxygène moléculaire et, d'autre part, les conditions d'oxydation expérimentales, il est envisageable que la formation de la silice vitreuse à cette température, soit à l'origine de cette diminution de la vitesse de gain de masse (Eq. IV – 3) :



En effet, d'après la littérature, la diffusion de l'oxygène moléculaire au sein d'un verre de silice est plus faible que celle à travers un verre à base d'oxyde de bore [45]. Suivant l'évolution du signal thermogravimétrique de la **Figure IV - 14 a)**, la silice se formerait progressivement, de 2 min à 11 min du palier isotherme à 1550 K, et un autre phénomène prendrait place dès 11 min, et ce, jusqu'à la fin du traitement. La surface obtenue après 20 min de traitement par ATG à 1550 K est présentée en **Figure IV - 15**. L'obtention d'une vitesse de gain de masse nulle en zone III du composite H80S20 oxydé à cette température est également observée dans le cas des échantillons H85S15, H75S25 et H70S30. Celle-ci sera qualifiée, dans ce travail, de « régime constant » et son existence sera expliquée ultérieurement.



**Figure IV - 15. Surface oxydée du composite H80S20 après traitement en ATG à 1550 K pendant 20 min.**

Finalement, bien qu'il ait été associé, dans la littérature [25], [50], [99], à la formation d'une couche d'oxydation passivante en surface, le régime parabolique indique forcément un gain de masse non-négligeable des matériaux. Or, l'existence d'un régime constant en fin de palier isotherme, sans prise de masse, démontre une meilleure résistance du matériau vis-à-vis de l'oxydation. Il sera donc, par la suite, considéré comme étant le régime d'oxydation le plus protecteur avec la formation d'une couche dite « passivante ». La couche formée en surface pendant un régime parabolique sera, quant à elle, qualifiée de « semi-passivante ». Une analyse de toutes les cinétiques d'oxydation a permis de déterminer la nature des régimes d'oxydation pour chaque échantillon du système HfB<sub>2</sub>-SiC oxydé à 1450 K et 1550 K. Les résultats sont présentés dans le **Tableau IV - 2**. Alors que les deux premières zones sont communes à tous les matériaux, la zone III, quant à elle, dépend de la composition initiale des échantillons. En effet, les échantillons contenant 0, 5 et 10 % vol. SiC, présentent un régime parabolique. Une évolution constante est observée pour tous les autres matériaux.

	<b>H100</b>	<b>H95S5</b>	<b>H90S10</b>	<b>H85S15</b>
<b>Zone I</b>	Linéaire	Linéaire	Linéaire	Linéaire
<b>Zone II</b>	Complexe	Complexe	Complexe	Complexe
<b>Zone III</b>	Parabolique	Parabolique	Parabolique	Constant

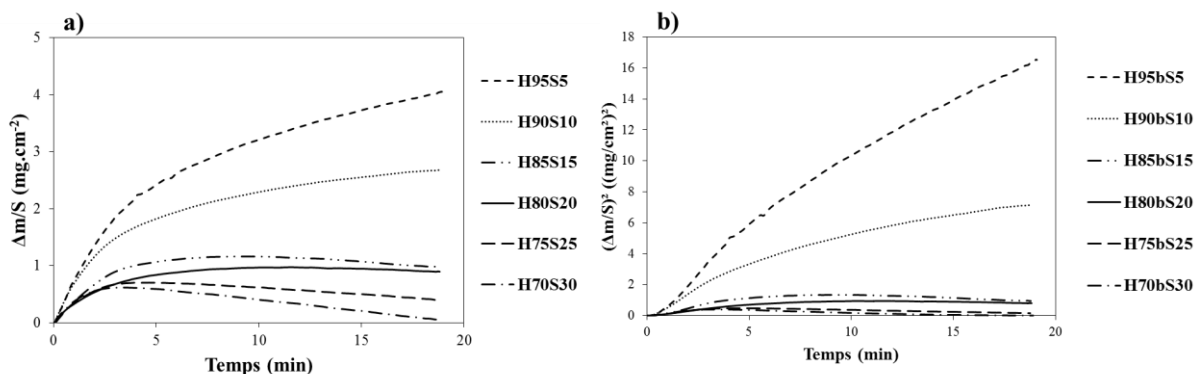
	<b>H80S20</b>	<b>H75S25</b>	<b>H70S30</b>
<b>Zone I</b>	Linéaire	Linéaire	Linéaire
<b>Zone II</b>	Complexe	Complexe	Complexe
<b>Zone III</b>	Constante	Constante	Constante

**Tableau IV - 2. Récapitulatif des évolutions identifiées sur les différentes zones des cinétiques d'oxydation à 1450 K et 1550 K pour chaque matériau du système HfB<sub>2</sub>-SiC.**

#### 2.2.2.2. Isothermes à 1800 K

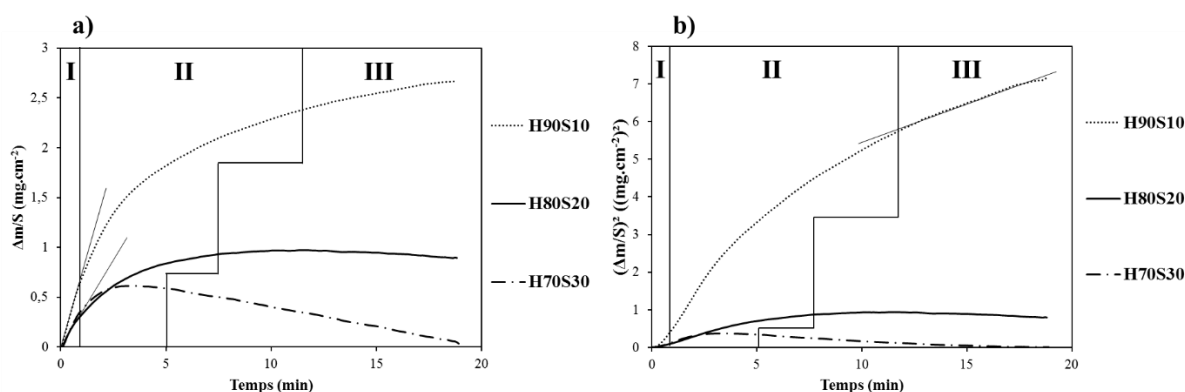
La **Figure IV - 16** regroupe les cinétiques d'oxydation obtenues à 1800 K pour l'ensemble des composites du système HfB<sub>2</sub>-SiC, de 5 à 30 % vol. SiC. A cause de la forte volatilisation de B<sub>2</sub>O<sub>3(g)</sub> à 1800 K pouvant engendrer une contamination des éléments environnants (enceinte, creuset, suspensions), le monolithe H100 n'a pas été oxydé en ATG à cette température.





**Figure IV - 16. Signaux thermogravimétriques a) et leurs transformées paraboliques b) lors de l'isotherme à 1800 K sous oxygène moléculaire des composites H95S5, H90S10, H85S15, H80S20, H75S25 et H70S30.**

Une fois de plus, une diminution du gain de masse final avec l'augmentation de la quantité initiale de carbure de silicium est mise en évidence. Trois zones sont également présentes sur ces courbes. Les zones I et II correspondent à un régime réactionnel et complexe, respectivement. En observant plus précisément les régimes d'oxydation de la zone III, les échantillons H85S15, H75S25 et H70S30 présentent une diminution du gain de masse pendant le palier isotherme. Les composites H95S5 et H90S10 sont, quant à eux, associés à un gain de masse élevé pendant le traitement. A première vue, la cinétique d'oxydation du matériau H80S20 semble, encore une fois, montrer un régime constant en fin de palier. Afin de représenter ces trois évolutions différentes, les cinétiques d'oxydation des échantillons H90S10, H80S20 et H70S30 sont exposées en **Figure IV - 17**.



**Figure IV - 17. Signaux thermogravimétriques a) et leur transformées paraboliques b) lors de l'isotherme à 1800 K sous oxygène moléculaire des composites H90S10, H80S20 et H70S30.**

L'évolution parabolique de l'échantillon H90S10 en zone III correspondrait à la formation d'une couche semi-passivante en surface. L'évolution linéaire et décroissante du signal thermogravimétrique associé au composite H70S30 dès 5 min de palier est le résultat d'un, ou plusieurs, phénomènes responsables d'une perte de masse constante. Dans ce travail, ce régime particulier est dit « de récession ». Son origine pourrait être liée à une volatilisation

excessive d'espèces gazeuses qui entraîneraient avec elles de très petits grains, d'hafnie par exemple. L'existence d'un régime de récession atteste donc d'une tenue médiocre vis-à-vis de l'oxydation. L'échantillon H70S30 ne pourra donc pas être qualifié de matériau prometteur pour les applications visées dans ce travail. Enfin, le composite H80S20 présente un régime constant associé à un gain de masse très faible, de 0,8 mg.cm<sup>-2</sup> uniquement. L'origine de ce régime constant sera discutée ultérieurement.

Le **Tableau IV - 3** résume les différents régimes identifiés lors des traitements isothermes sous air à 1800 K de l'ensemble des composites du système HfB<sub>2</sub>-SiC.

	<b>H95S5</b>	<b>H90S10</b>	<b>H85S15</b>
<b>Zone I</b>	Linéaire	Linéaire	Linéaire
<b>Zone II</b>	Complexe	Complexe	Complexe
<b>Zone III</b>	Parabolique	Parabolique	Récession
	<b>H80S20</b>	<b>H75S25</b>	<b>H70S30</b>
<b>Zone I</b>	Linéaire	Linéaire	Linéaire
<b>Zone II</b>	Complexe	Complexe	Complexe
<b>Zone III</b>	Constante	Récession	Récession

**Tableau IV - 3. Récapitulatif des évolutions identifiées sur les différentes zones des cinétiques d'oxydation à 1800 K pour chaque matériau du système HfB<sub>2</sub>-SiC.**

Finalement, l'étude des cinétiques d'oxydation montre que, parmi les échantillons du système HfB<sub>2</sub>-SiC, le composite H80S20 présente la meilleure tenue à l'oxydation à 1450 K, 1550 K et 1800 K, avec l'existence d'un régime constant dans la troisième zone du signal thermogravimétrique.

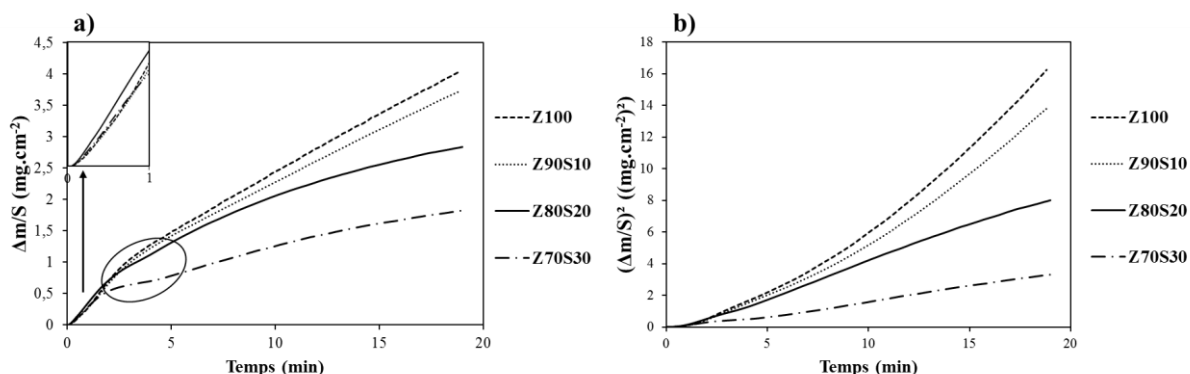
### 2.2.3. Cinétiques d'oxydation de toutes les compositions du système ZrB<sub>2</sub>-SiC

De manière équivalente aux composites HfB<sub>2</sub>-SiC, les cinétiques d'oxydation relevées à 1450 K et 1550 K sont similaires pour l'ensemble des échantillons du système ZrB<sub>2</sub>-SiC. Ainsi, seuls les résultats obtenus à 1450 K seront présentés parmi ces deux températures. Les cinétiques à 1800 K, quant à elles, seront exposées séparément.



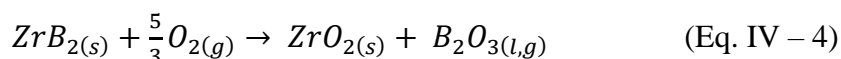
2.2.3.1. Isothermes à 1450 K et 1550 K

Les signaux thermogravimétriques et les transformées paraboliques associées pour chaque échantillon du système ZrB<sub>2</sub>-SiC traité à 1450 K pendant 20 min sont présentées en **Figure IV - 18**.



**Figure IV - 18. Signaux thermogravimétriques a) et leurs transformées paraboliques b) lors de l'isotherme à 1450 K sous oxygène moléculaire des composites Z100, Z90S10, Z80S20 et Z70S30.**

Comme dans le cas du système HfB<sub>2</sub>-SiC, une diminution du gain de masse final est observée avec l'augmentation de la quantité initiale de SiC. De plus, ces cinétiques peuvent, encore une fois, être séparées en différentes zones. Tout d'abord, de 0 à 1 min, les échantillons présentent tous une évolution linéaire et la pente associée est la même pour tous (environ  $0,32 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Le phénomène réactionnel associé à cette zone pourrait ainsi provenir de l'élément commun à ces matériaux, à savoir le borure de zirconium. L'hypothèse proposée ici est que la zone I correspondrait à l'oxydation du borure de zirconium en zircone en présence de sesquioxyde de bore B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Eq. IV – 4). De manière similaire au cas des composites HfB<sub>2</sub>-SiC, d'un point de vue thermodynamique, l'oxydation de ZrB<sub>2</sub> présente une énergie libre de Gibbs inférieure à celle de SiC. Ceci pourrait donc justifier l'oxydation de ZrB<sub>2</sub> avant celle de SiC. Il est à noter que, dans ces conditions de pression et de température, ce dernier peut se trouver sous sa forme liquide B<sub>2</sub>O<sub>3(l)</sub> ou gazeuse B<sub>2</sub>O<sub>3(g)</sub> :



La zone II, quant à elle, n'est pas commune à tous les matériaux. En effet, Z100 et Z90S10 semblent montrer une seconde évolution linéaire du gain de masse sur tout le reste du palier. Il est à noter que la pente associée à la zone II est plus faible ( $0,19 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$  pour Z100 et  $0,17 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$  pour Z90S10) que celle de la zone I ( $0,32 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Pour le monolithe Z100, une telle réduction de la pente pourrait correspondre à la formation d'un verre B<sub>2</sub>O<sub>3(l)</sub> en surface qui limiterait la diffusion des espèces oxydantes en profondeur et donc

protègerait le matériau d'une consommation significative par l'oxygène. Dans ce cas, le caractère couvrant du sesquioxyde de bore liquide serait mis en évidence. Concernant le massif Z90S10, l'oxydation du carbure de silicium doit être prise en considération et pourrait expliquer la pente plus faible que Z100. En effet, il a été précisé précédemment que le coefficient de diffusion de l'oxygène à travers un verre de silice est inférieur à celui d'un verre de sesquioxyde de bore [54].

Pour les massifs Z80S20 et Z70S30, la deuxième zone suit également une évolution linéaire. Cependant, celle-ci n'existe que de 1 à 4 min et présente une pente plus faible (0,19 mg.cm<sup>-2</sup>.min<sup>-1</sup> pour Z80S20 et 0,07 mg.cm<sup>-2</sup>.min<sup>-1</sup> pour Z70S30) que celle de la zone I (0,32 mg.cm<sup>-2</sup>.min<sup>-1</sup>). Ce changement de pente entre les zones I et II laisse apparaître un épaulement entouré sur les deux courbes correspondantes exposées en **Figure IV - 18**. Une fois de plus, l'étalement du verre B<sub>2</sub>O<sub>3(l)</sub> en surface pourrait être à l'origine de cette diminution de la vitesse de gain de masse. La troisième zone, quant à elle, obéit à une loi parabolique. Elle correspondrait donc à un régime diffusionnel traduisant la formation d'une couche d'oxyde passivante en surface et dont la croissance serait contrôlée par la diffusion de l'oxygène au sein de cette couche.

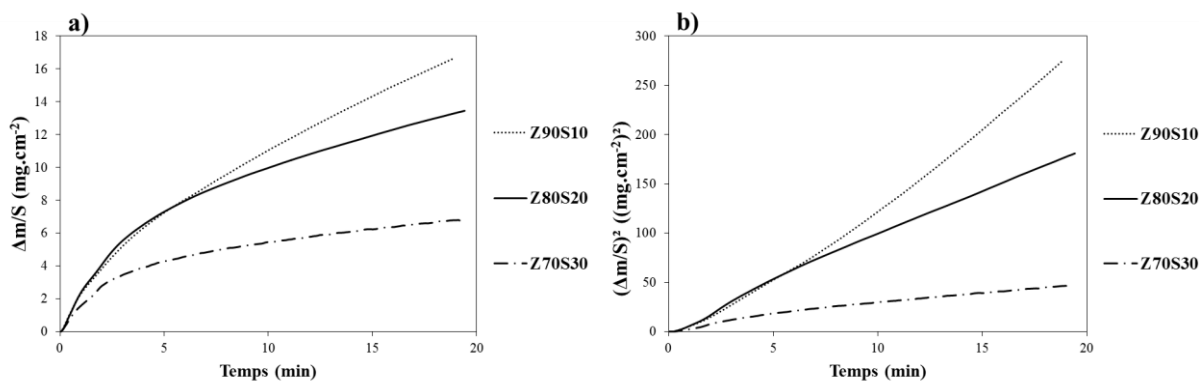
Finalement, l'analyse des cinétiques d'oxydation des quatre matériaux du système ZrB<sub>2</sub>-SiC montre que l'échantillon Z70S30 est le plus résistant à l'oxydation à 1450 K. Ce résultat s'appuie sur l'existence d'un régime parabolique dès 4 min ainsi que sur un gain de masse inférieur sur l'ensemble du palier par rapport aux trois autres nuances. Le **Tableau IV - 4** résume les différents régimes d'oxydation identifiés à partir des cinétiques d'oxydation de la **Figure IV - 18**. Il est à noter que des évolutions identiques ont été obtenues à 1550 K, seuls les gains de masse augmentent avec la température.

	Z100	Z90S10	Z80S20	Z70S30
<b>Zone I</b>	Linéaire	Linéaire	Linéaire	Linéaire
<b>Zone II</b>	Linéaire	Linéaire	Linéaire	Linéaire
<b>Zone III</b>			Parabolique	Parabolique

**Tableau IV - 4. Récapitulatif des évolutions identifiées sur les différentes zones des cinétiques d'oxydation à 1450 K et 1550 K pour chaque matériau du système ZrB<sub>2</sub>-SiC.**

2.2.3.2. Isothermes à 1800 K

Les signaux thermogravimétriques et leurs transformées paraboliques obtenus à 1800 K pour les trois composites du système ZrB<sub>2</sub>-SiC sont présentés en **Figure IV - 19**. Le monolithe Z100 n'a pas été oxydé à cette température par ATG à cause de la volatilisation de B<sub>2</sub>O<sub>3(g)</sub> et à sa condensation en zone froide qui pourrait contaminer l'enceinte. Les résultats sont différents de ceux obtenus à 1450 K et 1550 K. Tout d'abord, des gains de masse supérieurs sont observés à 1800 K, et ce, pour les trois composites. Ensuite, des régimes d'oxydation distincts sont notés par rapport aux températures inférieures. Il est à noter que ces régimes sont identiques pour les trois échantillons, seule la durée de chacun d'entre eux et les gains de masse associés diffèrent selon la composition. Un premier régime linéaire est observé au début du traitement isotherme, suivi d'un régime complexe. La suite du palier est caractérisée par une évolution parabolique du signal thermogravimétrique.



**Figure IV - 19. Signaux thermogravimétriques a) et leurs transformées paraboliques b) lors de l'isotherme à 1800 K sous oxygène moléculaire des composites Z90S20, Z80S20 et Z70S30.**

Le **Tableau IV - 5** fournit un récapitulatif des régimes d'oxydation déterminés à l'aide des signaux thermogravimétriques et de leurs transformées paraboliques de la **Figure IV - 19**.

	Z90S10	Z80S20	Z70S30
<b>Zone I</b>	Linéaire	Linéaire	Linéaire
<b>Zone II</b>	Complexe	Complexe	Complexe
<b>Zone III</b>	Parabolique	Parabolique	Parabolique

**Tableau IV - 5. Récapitulatif des évolutions identifiées sur les différentes zones des cinétiques d'oxydation à 1800 K pour chaque matériau du système ZrB<sub>2</sub>-SiC.**

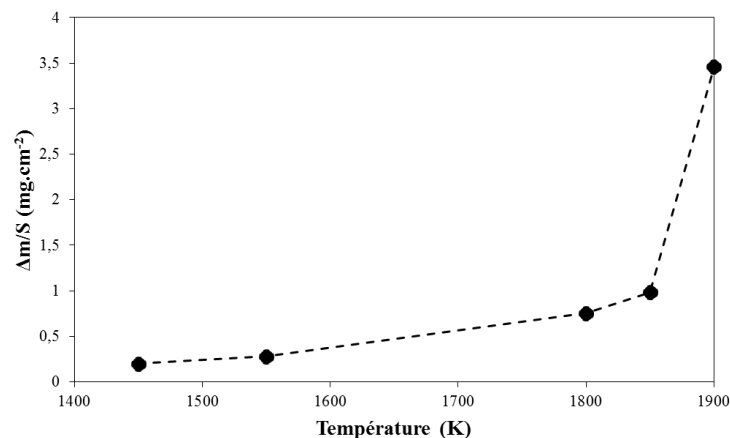
Pour conclure, la nature des régimes d'oxydation dépend de la température de traitement et de la composition initiale des composites. Dans tous les cas, le gain de masse diminue avec l'augmentation de la quantité initiale de SiC. De plus, il a été précisé que

l'évolution parabolique attestait de la présence d'un régime diffusionnel caractéristique de la formation d'une couche semi-passivante.

Au vu de l'existence de régimes paraboliques en zone III pour les composites traités à 1800 K et des valeurs de gains de masse plus faibles pour Z70S30 sur la totalité du palier, cet échantillon est considéré comme étant le plus résistant à l'oxydation dans le système ZrB<sub>2</sub>-SiC à 1800 K. Il est à noter que ce matériau présente également la meilleure tenue à l'oxydation à 1450 K et 1550 K.

### 3. Etude du comportement sous oxygène moléculaire du composite H80S20

D'après les résultats présentés dans les sections précédentes, le composite H80S20 est le plus résistant à l'oxydation de 1450 K à 1800 K parmi les échantillons du système HfB<sub>2</sub>-SiC. En effet, l'existence d'un régime constant pendant le palier de 20 min fait de lui un matériau prometteur pour les applications aéronautiques visées dans cette partie. Afin de statuer sur sa température maximale d'utilisation, cet échantillon a été traité sous air jusqu'à 1900 K au REHPTS. L'évolution de son gain de masse en fonction de la température est représentée en **Figure IV - 20**.



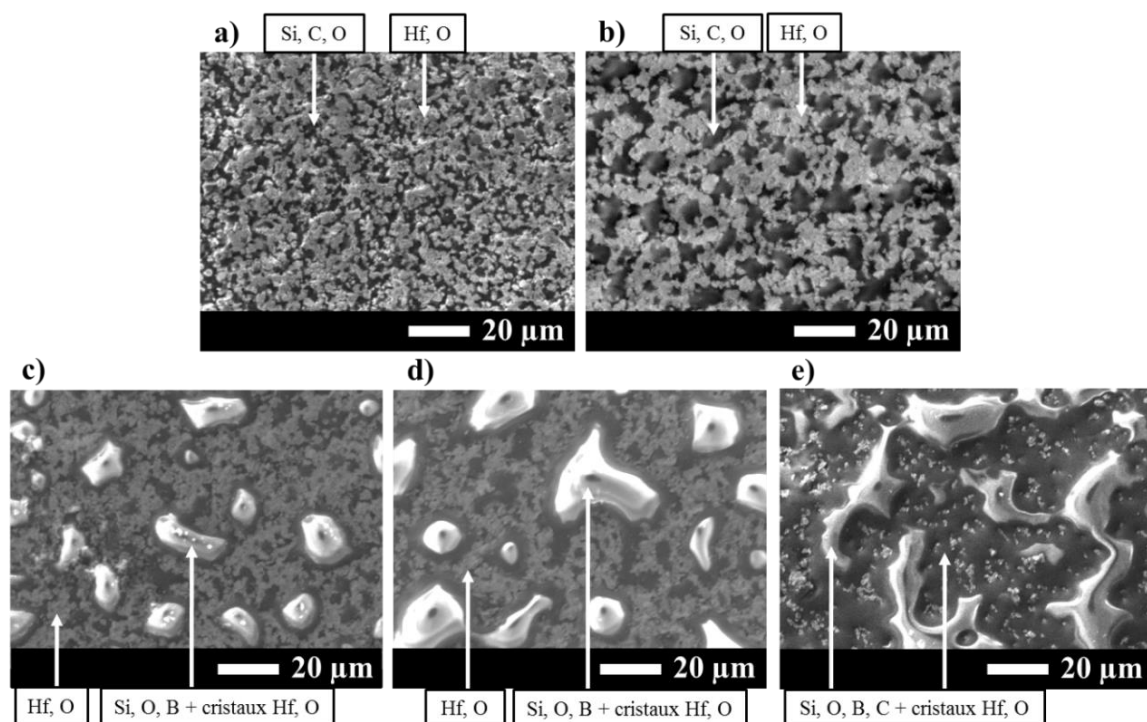
**Figure IV - 20. Evolution du gain de masse en fonction de la température de l'échantillon H80S20 oxydé pendant 20 min de 1450 K à 1900 K au REHPTS.**

D'après ce graphique, le gain de masse croît de 1450 K à 1900 K. Une première étude, présentant l'influence de la température sur le comportement à l'oxydation, sera donc menée de 1450 K à 1900 K et des mécanismes d'oxydation seront proposés. Un second travail traitant du comportement au cyclage de l'échantillon H80S20, c'est-à-dire à des atmosphères oxydantes successives entrecoupées de trempes, sera exposé.

### 3.1. Influence de la température jusqu'à 1900 K

#### 3.1.1. Sur l'état des surfaces oxydées

L'influence de la température sur l'état des surfaces oxydées a été caractérisée à l'aide de différentes techniques. Dans un premier temps, celles-ci ont été observées au MEB et analysées chimiquement par EDS. Les résultats obtenus sont présentés en **Figure IV - 21**.

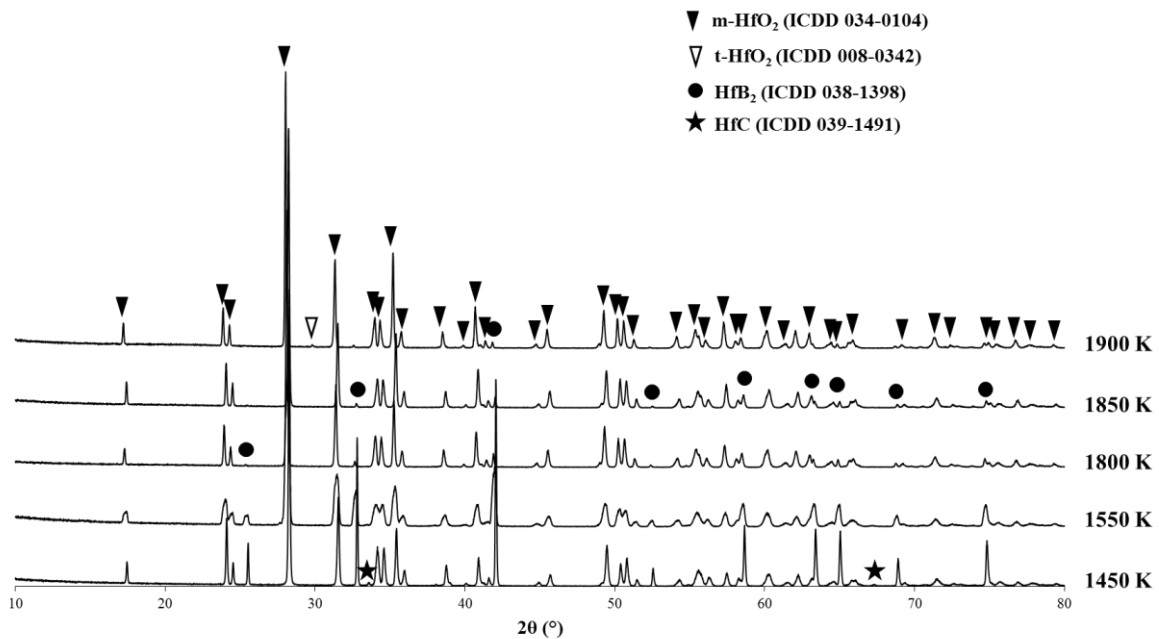


**Figure IV - 21. Surfaces oxydées du composite H80S20 après traitement au REHPTS pendant 20 min à : a) 1450 K, b) 1550 K, c) 1800 K, d) 1850 K et e) 1900 K.**

A 1450 K et 1550 K, les surfaces oxydées sont similaires. Tout d'abord, une surface poreuse constituée des éléments Hf et O est observée. Dans certains pores, une phase à l'aspect vitreux constituée de Si, C et O apparaît. Il pourrait s'agir de grains de carbure de silicium partiellement oxydés. La seule différence observée entre ces deux micrographies réside dans la croissance de ces grains avec l'élévation de la température. Ceci pourrait s'expliquer par une augmentation de la cinétique d'oxydation du carbure de silicium entre 1450 K et 1550 K ainsi que par l'expansion volumique importante engendrée par la formation d'oxyde de silicium (118 % [21]). Il est à noter qu'aucune trace de sesquioxyde de bore n'est détectée sur ces surfaces, attestant de la volatilisation de B<sub>2</sub>O<sub>3(g)</sub>. L'ensemble de ces observations montre, qu'à la fin du palier de 20 min à ces deux températures, le borure d'hafnium a subi une oxydation totale en hafnie, contrairement au carbure de silicium qui a été soumis à une oxydation partielle en SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub>. A 1800 K et 1850 K, une évolution significative de la surface

est notée par rapport aux deux premières températures. En effet, des cloques constituées des éléments Si, O, B reposant sur une surface composée de Hf et de O ont été repérées. Ces cloques semblent croître avec l'élévation de la température. A 1900 K, une phase vitreuse constituée des éléments Si, O, B et C recouvre la surface. La présence du carbone à cette température pourrait être dû à la présence de CO(g) piégé dans le verre. L'absence de cet élément aux températures inférieures n'a cependant pas pu être expliquée. Il est à noter que des cristaux à base de Hf et de O sont détectés dans le verre à 1800 K, 1850 K et 1900 K.

L'identification des phases cristallisées présentes en surface est réalisée à l'aide des diffractogrammes obtenus à toutes les températures. Ces derniers sont exposés en **Figure IV - 22**.



**Figure IV - 22. Diffractogrammes du composite H80S20 oxydé au REHPTS à 1450 K, 1550 K, 1800 K, 1850 K et 1900 K.**

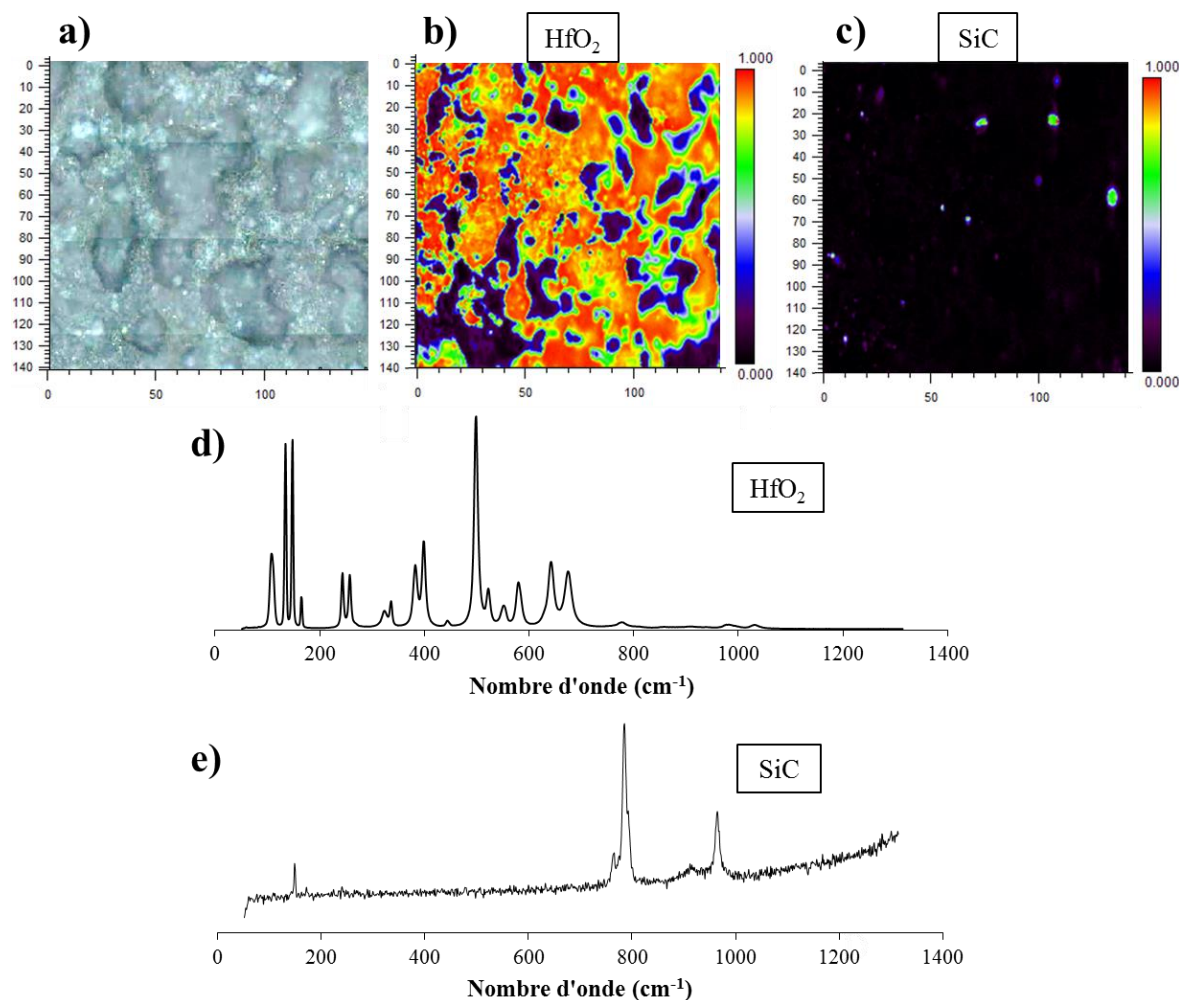
Les raies de diffraction correspondant à l'hafnie monoclinique (ICDD 034-0104) sont visibles sur tous les diffractogrammes et leur intensité augmente avec l'élévation de la température. Ceci confirme la présence de HfO<sub>2</sub> aux endroits où les éléments Hf et O ont été révélés. D'autres phases cristallisées sont observées et leur présence dépend de la température. Tout d'abord, jusqu'à 1850 K, les raies du borure d'hafnium (ICDD 038-1398) sont visibles mais très peu intenses. Du carbure d'hafnium (ICDD 039-1491) est également détecté à 1450 K. Ceci pourrait être dû à la profondeur de pénétration du faisceau qui peut détecter certaines phases sous la surface. La présence de ces raies ne signifie donc pas que les phases associées sont présentes en surface. Par ailleurs, bien que les analyses EDS aient révélé la

présence de silicium, aucune phase cristallisée à base de cet élément n'a été mise en évidence par DRX. L'aspect vitreux des cloques composées de Si, de O et de B et l'absence de raie de diffraction associée à l'élément Si confirment la présence d'un verre.

Il est important de préciser que la technique de caractérisation EDS ne permet d'avoir qu'une information chimique élémentaire. De plus, la technique de diffraction des rayons X employée ici ne met en évidence que des phases cristallisées. Ainsi, l'utilisation de la spectroscopie Raman prend tout son sens dans la mesure où cette technique peut révéler la présence de liaisons chimiques aussi bien au sein d'une phase cristallisée que dans une phase amorphe.

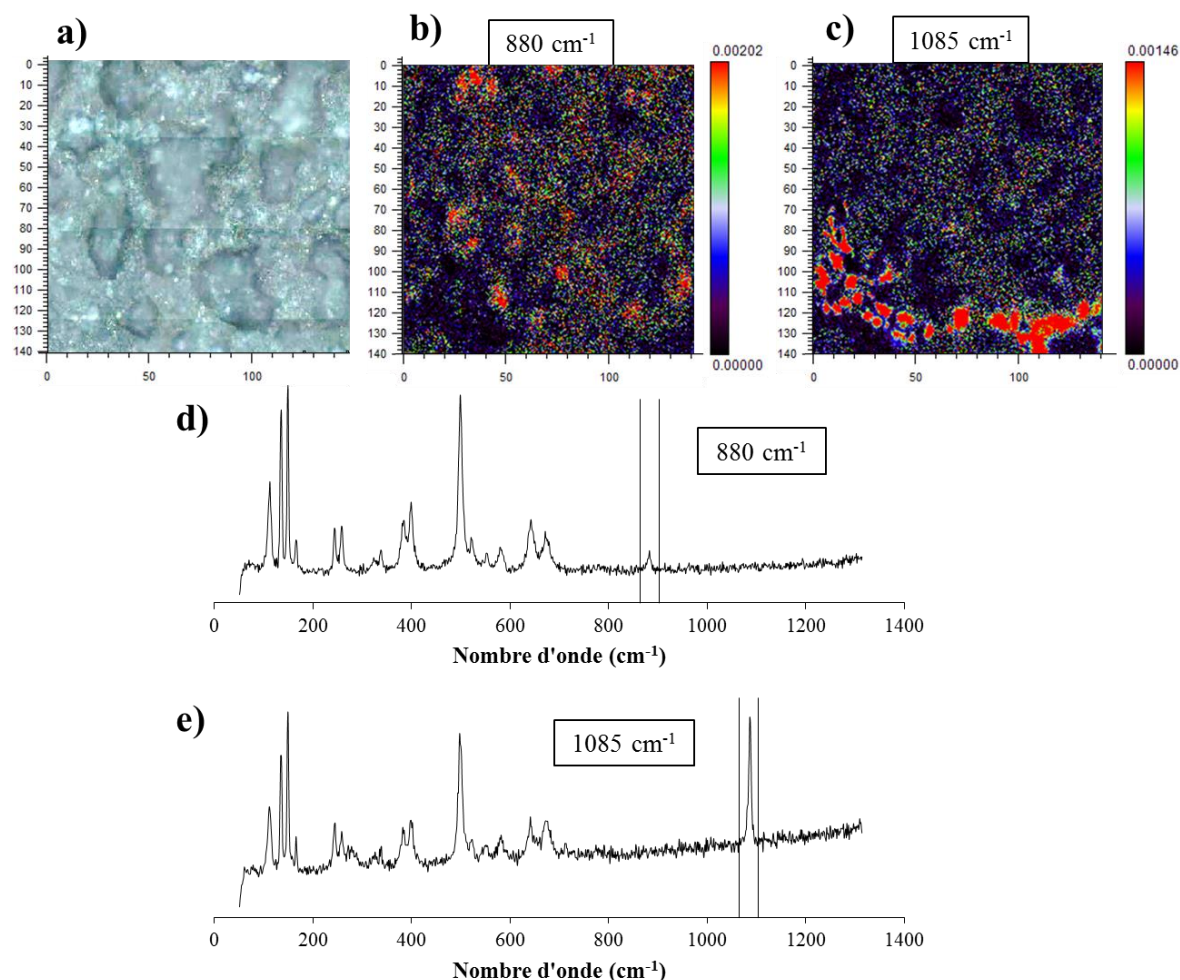
Des cartographies Raman ont été réalisées sur la surface des échantillons oxydés afin d'obtenir des informations chimiques et spatiales des phases présentes. Dans la mesure où des résultats similaires ont été obtenus à 1800 K, 1850 K et 1900 K, une seule surface oxydée sera présentée. Un total de 54756 spectres a été acquis sur une zone de 140  $\mu\text{m}$  x 140  $\mu\text{m}$  (pas : 0,6  $\mu\text{m}$ ) en surface de l'échantillon H80S20 traité sous air pendant 20 min à 1850 K. La **Figure IV - 23 a)** correspond à sa surface obtenue par imagerie Raman à l'aide du microscope optique intégré au spectromètre. Les cartographies **b) et c)** ont été reconstruites par chimiométrie à l'aide de la méthode DCLS (Direct Classical Least Squares). Plus précisément, elles résultent d'une corrélation entre les 54756 spectres acquis et les spectres de référence de l'hafnie **d)** et du carbure de silicium **e)**, respectivement. Il est à noter que toutes les bandes présentes sur les spectres **d)** et **e)** sont caractéristiques de la vibration des bandes Hf-O et Si-C, respectivement. La cartographie **b)** montre que l'hafnie est détectée sur la quasi-totalité de la surface. La cartographie **c)**, quant à elle, met en évidence seulement quelques grains de SiC.





**Figure IV - 23.** Image Raman de la surface de l'échantillon H80S20 oxydé au REHPTS à 1850 K pendant 20 min a), cartographies Raman associées b) et c) reconstruites par DCLS à partir : d) du spectre de référence de HfO<sub>2</sub> et e) du spectre de référence de SiC, respectivement.

L'analyse de l'ensemble des spectres acquis dans cette zone a révélé la présence de deux nouvelles bandes de vibration à 880 cm<sup>-1</sup> et 1085 cm<sup>-1</sup>, ne correspondant pas aux modes de vibration caractéristiques de l'hafnie ou du carbure de silicium. Ces dernières ont été détectées séparément, sur des spectres qui contenaient également les bandes de vibration très intenses de la liaison Hf-O. Généralement, dans ce cas, la méthode DCLS n'est pas appliquée pour reconstruire des cartographies. Une méthode plus appropriée consiste à prédéfinir un intervalle de longueur d'onde dans lequel la bande d'intérêt est présente et de retraiter le jeu de données. Ainsi, les spectres contenant cette bande vont permettre de générer une nouvelle cartographie et de localiser spatialement la présence de la vibration de la liaison d'intérêt. Les résultats obtenus sont présentés en **Figure IV - 24**.



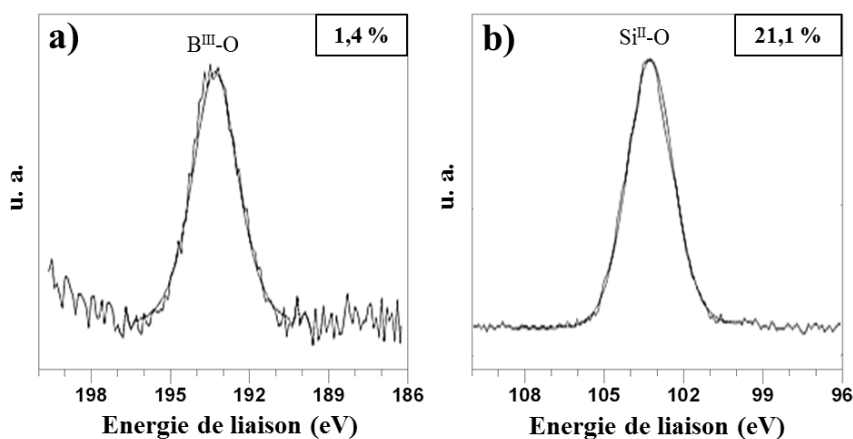
**Figure IV - 24.** Image Raman de la surface de l'échantillon H80S20 oxydé au REHPTS à 1850 K pendant 20 min a) cartographies Raman associées b) et c) reconstruites sur un intervalle de nombre d'onde prédéfini autour des bandes à : d) 880 cm<sup>-1</sup> et e) 1085 cm<sup>-1</sup>.

Le spectre **d)** montre une bande à 880 cm<sup>-1</sup> mise en évidence dans ce travail mais non référencée dans la littérature. Or, dans le cadre de cette thèse, cette signature est apparue sur les feuillets principalement observés en surface des composites ZrB<sub>2</sub>-SiC oxydés, comme l'a montré la **Figure IV - 10**. Les analyses EDS ont révélé, sur ces feuillets, la présence des éléments B, O et C. Bien que la présence d'un oxyde de bore puisse être envisagée, l'absence de la bande de vibration de la liaison B-O à 808 cm<sup>-1</sup> [100] affaiblit cette hypothèse. L'identification des éléments B, O et C par analyse élémentaire EDS peut donc amener à envisager l'existence d'une liaison entre ces trois éléments dont la bande à 880 cm<sup>-1</sup> en serait la signature Raman. Afin d'appuyer cette hypothèse, un massif B<sub>4</sub>C a été oxydé à 673 K pendant 1 h. Des spectres Raman ont été réalisés ponctuellement en surface au niveau d'une phase vitreuse composée des éléments B, O et C, d'après les analyses EDS. Les résultats sont présentés en **Annexe 2** et mettent en évidence l'apparition d'une bande à 880 cm<sup>-1</sup> après ce

traitement d'oxydation. Il est donc envisageable que cette bande corresponde à la vibration d'un réseau constitué des éléments B, O et C. Sur la **Figure IV - 24**, la cartographie **b)** reconstruite à partir de la bande de vibration à 880 cm<sup>-1</sup> montre la présence d'îlots, potentiellement constitués des éléments B, O et C.

La bande à 1085 cm<sup>-1</sup>, quant à elle, a pu être associée, à l'aide de la littérature [10], à la vibration de la liaison Si-O dans un réseau contenant un oxygène non-pontant (environnement Q<sup>3</sup>). Dans la mesure où le spectre d'une silice pure n'a pas été observé dans ce jeu de données, l'hypothèse, qu'une silice modifiée soit présente en surface est proposée. De plus, la structure Q<sup>3</sup> atteste que le silicium est lié à trois oxygènes et à un quatrième élément non identifié. Au vu du système étudié, il pourrait s'agir du bore. Cependant, d'après la littérature, le verre borosilicaté peut être caractérisé par l'identification d'une bande très intense à 935 cm<sup>-1</sup>, associée à la vibration de la liaison Si-O-B [102]. Cette bande n'a pas été mise en évidence par spectroscopie Raman.

Afin de statuer sur l'existence d'un verre borosilicaté, des analyses complémentaires par spectroscopie photo-électronique X (XPS) ont été effectuées à la surface de ce même échantillon. Les résultats sont exposés en **Figure IV - 25**.



**Figure IV - 25.** Spectres XPS réalisés sur la surface de l'échantillon H80S20 oxydé au REHPTS à 1850 K pendant 20 min : a) B 1s et b) Si 2p<sub>1/2, 3/2</sub>.

Ces spectres mettent en évidence la présence des liaisons B-O dans le composé B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [103] (notées B<sup>III</sup>-O) et Si-O dans le composé SiO<sub>2</sub> [104] (notées Si<sup>II</sup>-O). Les proportions de présence de ces liaisons, respectivement 1,4 % et 21,1 %, montrent que B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apparaît en faible quantité. L'absence d'autres pics ou d'épaulement certifie que le sesquioxyde de bore n'est lié à aucun autre élément. Par ailleurs, d'après la littérature [105], l'existence d'un verre borosilicaté se traduit, sur les spectres XPS, par la présence d'un pic à 101,8 eV. Or, comme

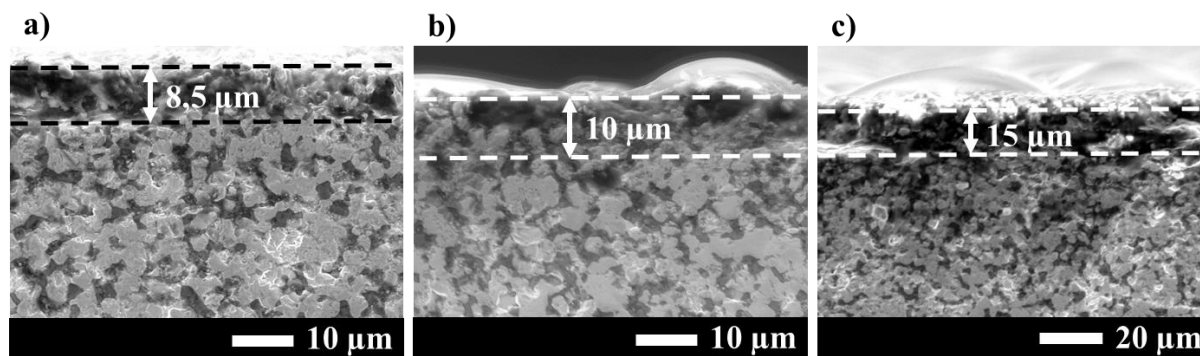
le montre la **Figure IV - 25 b**), aucun pic ni épaulement ne sont détectés à cette énergie de liaison.

Finalement, ces analyses XPS confirment l'étude réalisée par spectroscopie Raman dans la mesure où aucun signal de verre borosilicaté n'a été observé sur l'échantillon H80S20 traité au REHPTS à 1850 K pendant 20 min. Il est donc envisageable que la surface soit constituée d'un verre de silice modifié dans lequel surnagent des cristaux d'hafnie et des grains de sesquioxyde de bore. Toutefois, les techniques de caractérisation utilisées dans ce travail ne permettent pas de statuer sur la nature du quatrième élément lié au silicium dans l'environnement Q<sup>3</sup> détecté par spectroscopie Raman.

Pour résumer cette partie, l'échantillon H80S20 présente de faibles gains de masse (< 1,2 mg.cm<sup>-2</sup>) jusqu'à 1850 K. A cette température, la surface est composée d'hafnie sur laquelle reposent un verre et des cloques à l'aspect vitreux constituées d'un verre de silice modifié dans lequel surnagent des cristaux d'hafnie ainsi que des grains de sesquioxyde de bore. Malgré l'utilisation de plusieurs techniques de caractérisation complémentaires, le verre borosilicaté souvent présenté dans la littérature n'a pas été mis en évidence.

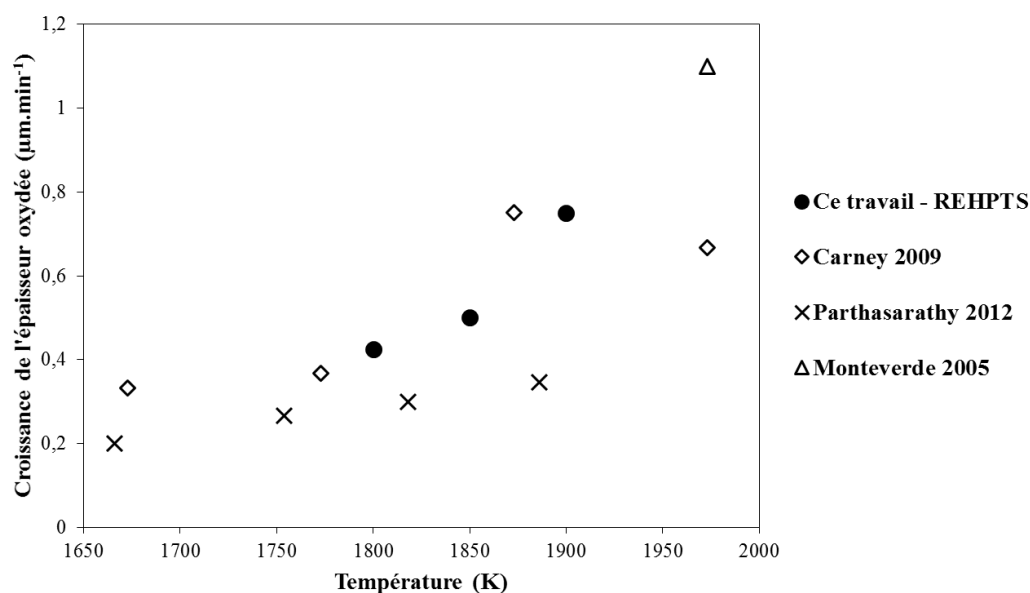
### 3.1.2. Sur les sections oxydées

Si la température a une influence sur l'état de surface des matériaux oxydés, elle impacte également les couches formées en profondeur. En effet, suivant la nature de la surface, l'oxygène pourra diffuser dans le matériau plus ou moins rapidement. Dans la mesure où la couche oxydée est très fine après un traitement à 1450 K et 1550 K, les sections ne seront pas présentées à ces températures. La **Figure IV - 26** regroupe les sections obtenues après oxydation du composite H80S20 oxydé à 1800 K, 1850 K et 1900 K. Sur ces micrographies, les tirets représentés permettent de délimiter la couche oxydée préalablement caractérisée par EDS. Une augmentation de l'épaisseur de la couche oxydée est observée avec l'élévation de la température.



**Figure IV - 26. Sections oxydées et épaisseurs associées du composites H80S20 après traitement au REHPTS pendant 20 min à : a) 1800 K, b) 1850 K et c) 1900 K.**

Une comparaison des résultats obtenus dans ce travail avec les données de littérature est exposée en **Figure IV - 27**. Pour cela, l'évolution de la croissance de l'épaisseur oxydée est tracée en fonction de la température dans le cas de la composition 80 % vol. HfB<sub>2</sub> + 20 % vol. SiC. Les valeurs calculées dans ce travail sont bien en accord avec les données recueillies dans la littérature. Les différences notées avec le travail de Parthasarathy [87] sont liées au fait que ses résultats proviennent d'une modélisation et non pas de valeurs expérimentales. En effet, dans ce cas, la taille des grains, la densité du matériau de départ et la présence d'impuretés ne sont pas prises en compte.



**Figure IV - 27. Evolution de la croissance de la couche oxydée en fonction de la température de traitement dans le cas du composite H80S20 oxydé au REHPTS pendant 20 min. Comparaison avec les données de la littérature : Carney 2009 [19], Parthasarathy 2012 [87] et Monteverde 2005 [25].**

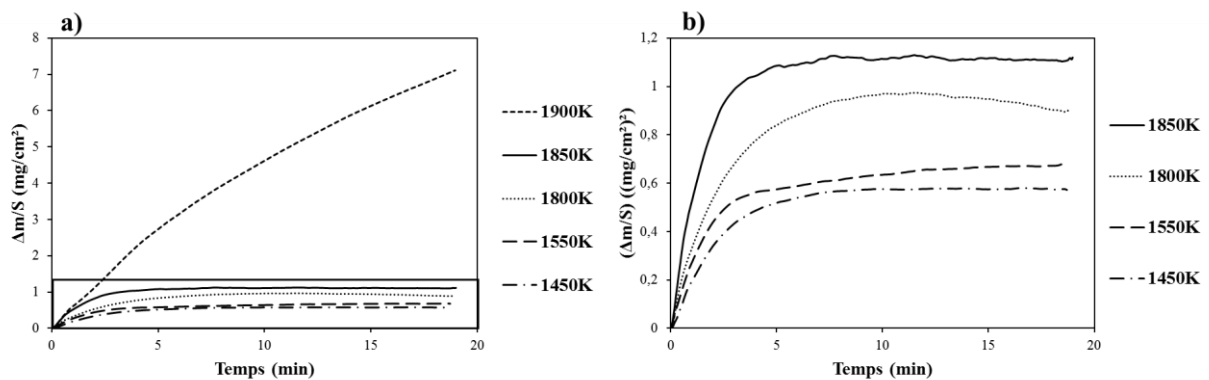


L'analyse des sections (**Figure IV - 26**) a montré de faibles épaisseurs de couches oxydées aux températures de traitement. Les résultats sont bien en accord avec ceux de la littérature et semblent mettre en évidence une relativement bonne tenue à l'oxydation du composite H80S20 dans ces conditions.

### 3.1.3. Sur les cinétiques d'oxydation

Dans les sections **3.1.1** et **3.1.2** les surfaces et les sections du composite H80S20, oxydé au REHPTS, ont été caractérisées afin de connaître l'influence de la température sur les phases cristallisées et vitreuses formées. Cette partie a pour but de mettre en exergue l'effet de la température sur les cinétiques d'oxydation obtenues par ATG en régime isotherme. De plus, ces résultats serviront à décrire les mécanismes associés.

La **Figure IV - 28** présente les signaux thermogravimétriques obtenus à cinq températures : 1450 K, 1550 K, 1800 K, 1850 K et 1900 K.



**Figure IV - 28. Signaux thermogravimétriques lors des isothermes de 1450 K à 1900 K pour le composite H80S20 a) et zoom jusqu'à 1850 K.**

Tout d'abord, d'après la **Figure IV - 28 a)** les cinétiques d'oxydation présentent une augmentation des gains de masse sur toute la durée du palier avec l'élévation de la température. Ensuite, si les gains de masse restent faibles (inférieurs à  $1,2 \text{ mg.cm}^{-2}$ ) de 1450 K à 1850 K, une forte augmentation est notée à 1900 K avec une valeur finale d'environ  $7 \text{ mg.cm}^{-2}$ . Ces courbes mettent en évidence un comportement littéralement différent du composite H80S20 à 1900 K par rapport aux températures inférieures. De plus, de 1450 K à 1850 K, les signaux thermogravimétriques présentent un régime constant pendant les paliers isothermes alors qu'à 1900 K une forte augmentation de la masse est notée à la fin d'un régime parabolique. Ainsi, la température maximale d'utilisation de ce composite est de 1850 K. Les cinétiques d'oxydation seront donc davantage étudiées de 1450 K à 1850 K.

D'après la **Figure IV - 28 b)**, des mécanismes similaires sont observés. En effet, la présence de trois zones de natures identiques est constatée et seule la durée de chacune d'entre elles diffère selon la température. Pour des raisons de clarté sur le graphique, ces trois zones ne sont pas présentées dans cette partie. La première correspond à un régime linéaire associé à la formation d'une couche superficielle non couvrante en surface. La deuxième zone est attribuée à un régime complexe combinant un régime réactionnel et diffusionnel. Enfin, la dernière présente une allure constante du gain de masse, c'est-à-dire qu'aucune variation de masse n'est décelée.

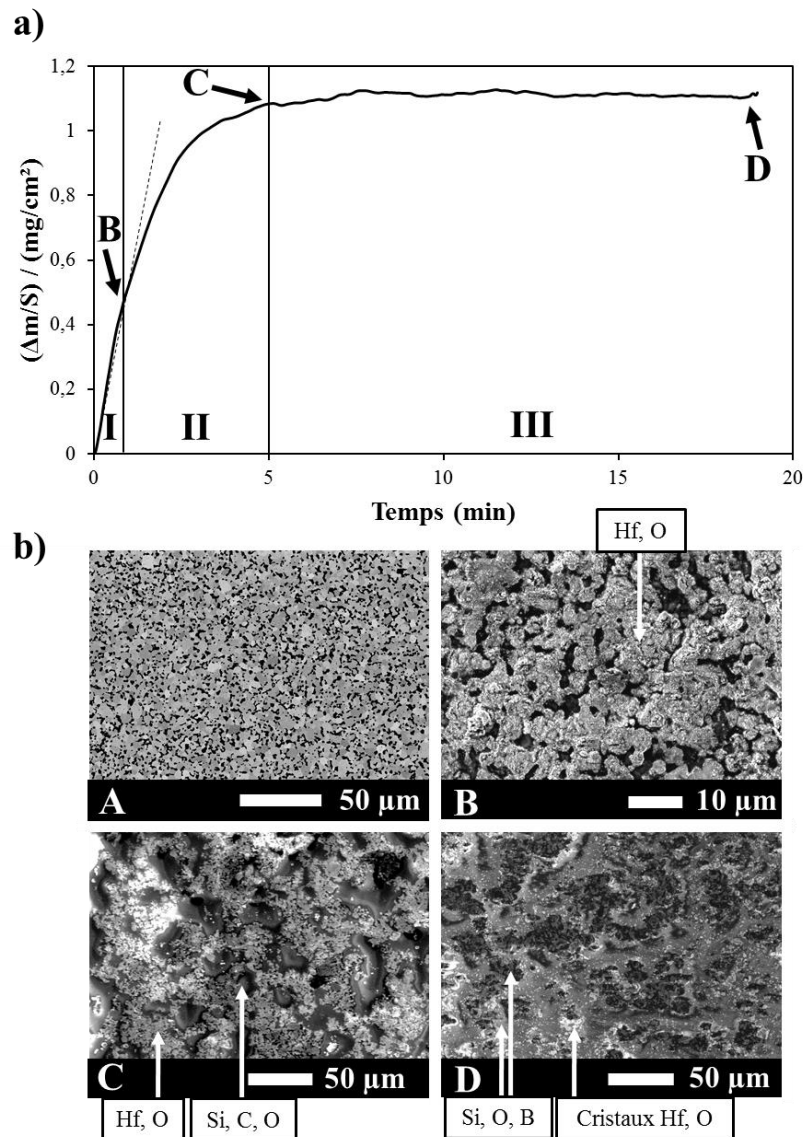
L'importance du suivi thermogravimétrique lors de l'oxydation du composite H80S20 prend tout son sens dans la mesure où, sans celui-ci, le changement de régime d'oxydation, se produisant entre 1850 K et 1900 K, n'aurait pas été mis en évidence. Finalement, d'après l'identification des régimes constituant les cinétiques (**Figure IV - 28**), le composite H80S20 semble présenter une très bonne tenue à l'oxydation jusqu'à 1850 K, avec la présence d'un régime constant sur la troisième zone et de faibles gains de masse ( $< 1,2 \text{ mg.cm}^{-1}$ ).

### 3.2. Mécanismes d'oxydation à 1850 K pendant un cycle simple

La partie 3.1, présentant l'influence de la température sur les cinétiques d'oxydation du composite H80S20, a mis en évidence l'existence d'un régime constant dès les premières minutes de traitement isotherme de 1450 K à 1850 K, associé à des gains de masse faibles, inférieurs à  $1,2 \text{ mg.cm}^{-2}$ . A 1900 K, les gains de masse sont très élevés et une évolution parabolique est observée dès 5 min de palier. L'existence d'un régime constant jusqu'à 1850 K est prometteuse pour les domaines d'application visés dans ce travail dans la mesure où ce régime témoigne d'une certaine stabilité des phénomènes se produisant pendant l'oxydation de l'échantillon H80S20. La compréhension des mécanismes survenant lors du traitement isotherme à 1850 K requiert une étude précise des différents régimes d'oxydation. Ces derniers seront appuyés par une caractérisation des surfaces et sections oxydées.



La **Figure IV - 29 a)** représente le signal thermogravimétrique obtenu lors de l'oxydation de H80S20 à 1850 K pendant 20 min et met en évidence la présence de trois zones identiques à celles observées à 1800 K et détaillées dans la partie 2.2.2.2. L'interprétation de ces zones associées à différents régimes d'oxydation s'est tout d'abord appuyée sur une caractérisation des surfaces obtenues à la fin de ces zones et sont exposées en **Figure IV - 29 b)**.



**Figure IV - 29.** Signal thermogravimétrique a) lors de l'isotherme à 1850 K pour le composite H80S20 et b) surfaces oxydées par ATG pendant : (B) 1 min, (C) 5 min et (D) 20 min. Comparaison avec la surface non-oxydée de départ (A).

Le signal enregistré dans la première zone, de 0 à 1 min, suit une évolution linéaire. L'existence d'un régime réactionnel associé à la formation d'une couche externe superficielle non-protectrice pendant cette période est donc proposée. La micrographie B, montrant l'état de surface après 1 min de traitement à 1850 K, met en évidence la présence d'hafnie poreuse

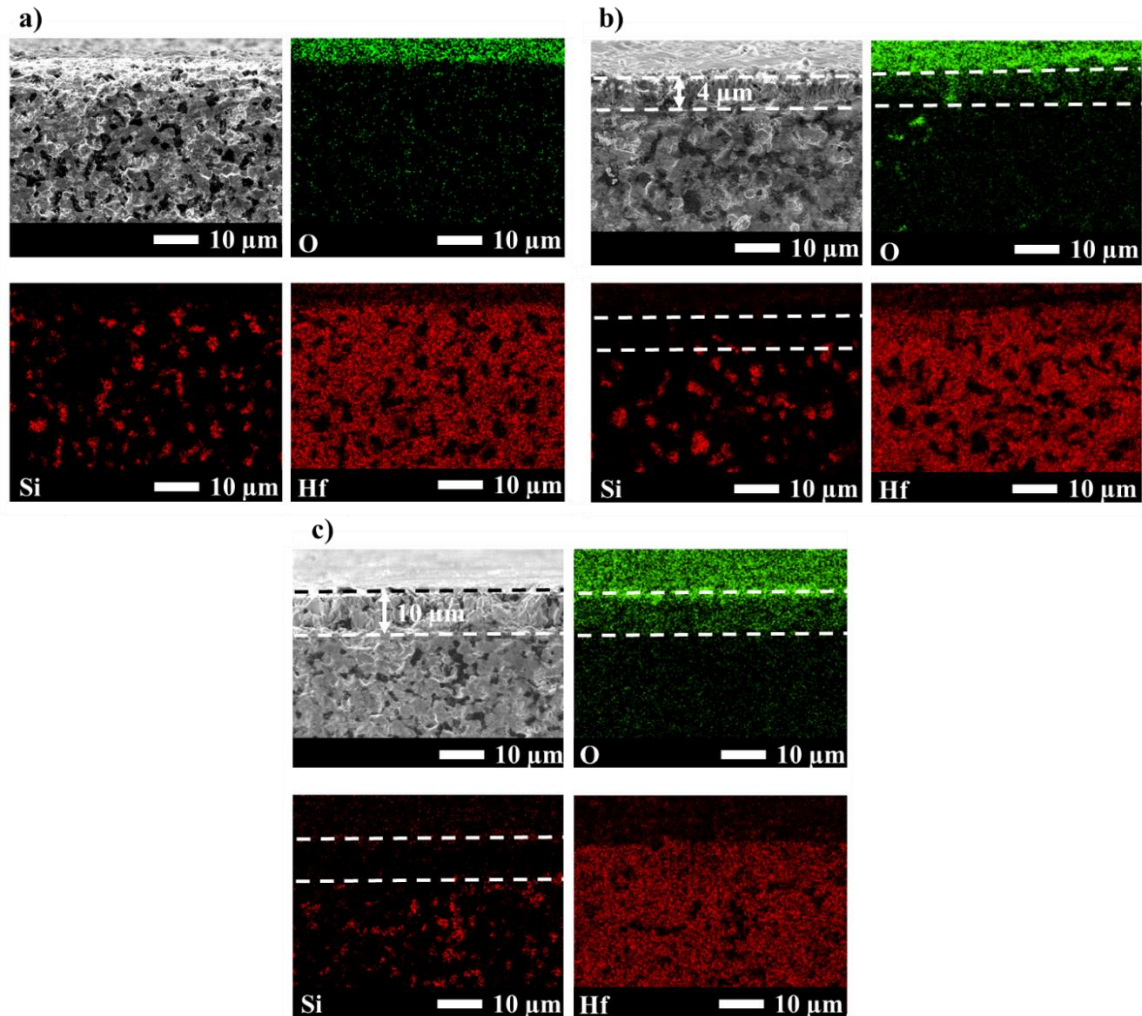
uniquement. L'évolution linéaire constatée du gain de masse surfacique provient donc de l'oxydation du borure d'hafnium. Il est à noter qu'aucune trace de sesquioxyde de bore n'a été détectée et l'absence de cette phase peut être due à la volatilisation de B<sub>2</sub>O<sub>3(g)</sub> qui doit se produire dès 1373 K. L'existence du régime réactionnel est donc associée à la formation d'hafnie poreuse non-protectrice et peut expliquer la vitesse de gain de masse élevée de 0 à 1 min.

De 1 à 5 min d'exposition, une évolution complexe couplant un régime réactionnel et diffusionnel est identifiée. De plus, la surface observée après 5 min présente des grains de carbure de silicium partiellement oxydés à l'aspect vitreux (image C). Cette étape marque le début de l'oxydation de SiC. Le régime réactionnel pourrait s'expliquer en partie par la réaction entre l'oxygène et les grains non-oxydés de carbure de silicium. Le régime diffusionnel, quant à lui, peut être attribué à la diffusion de l'oxygène à travers la surface oxydée jusqu'à sa réaction avec le matériau non-oxydé en profondeur. La zone II est également marquée par le ralentissement de la vitesse de gain de masse. Ceci peut s'expliquer par la formation d'une phase vitreuse à base de Si diminuant la vitesse de diffusion de l'oxygène.

Enfin, un régime constant est observé en zone III. Au bout de 20 min d'exposition, la surface est constituée d'une phase vitreuse composée des éléments Si, O et B, d'après les analyses EDS et la micrographie D. Des cristaux d'hafnie sont également détectés à l'intérieur de ce verre. Cependant, ces informations ne suffisent pas à justifier la présence de ce régime constant.

A ce stade, deux hypothèses sont proposées pour justifier l'existence d'un régime constant. Une première supposerait qu'aucun phénomène de diffusion de l'oxygène dans le matériau ne se produise. Ceci pourrait être envisagé si la force imposée par le flux d'oxygène arrivant sur l'échantillon s'équilibre avec la force opposée traduisant la volatilisation des espèces gazeuses. Dans ce cas, l'oxygène ne pénétrerait pas dans le matériau. Une seconde hypothèse proposerait une compensation entre les gains de masse issus de la réaction du matériau sain avec les espèces oxydantes et les pertes de masses provenant de la volatilisation des espèces gazeuses. L'une de ces deux hypothèses pourrait être validée en analysant l'épaisseur de la couche d'oxyde pendant le palier de 20 min. En effet, si celle-ci ne varie pas pendant le régime constant, la première proposition peut être confirmée. En revanche, si l'épaisseur augmente, cela signifie que le matériau est soumis à des phénomènes extrinsèques, pouvant s'apparenter à une réaction et/ou une diffusion.

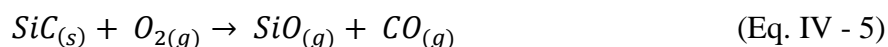
La **Figure IV - 30** représente les cartographies EDS des éléments O, Si et Hf sur la tranche du composite H80S20 traité sous air à 1850 K pendant a) 1 min, b) 5 min et c) 20 min.



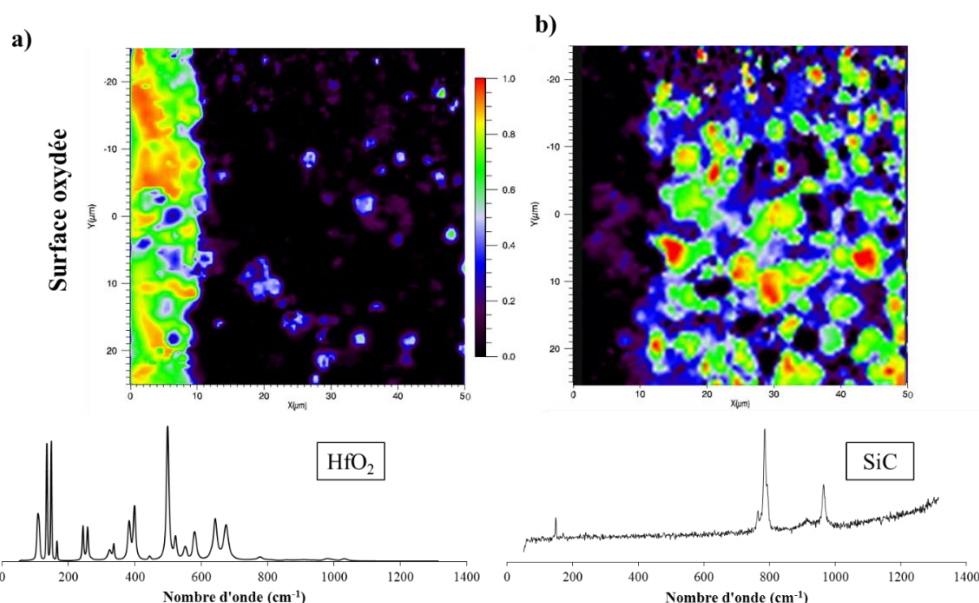
**Figure IV - 30. Cartographies EDS des éléments O, Si et Hf dans la section du composite H80S20 après un traitement isotherme en ATG à 1850 K pendant : a) 1 min, b) 5 min et c) 20 min.**

Sur ces images, la couche oxydée est délimitée grâce à la cartographie de l'élément O. Après 1 min, l'épaisseur d'oxyde est tellement fine qu'il n'a pas été possible de déterminer son épaisseur. Il s'agit en fait d'une couche d'extrême surface constituée d'hafnie comme l'a montré la **Figure IV - 29 b)**. L'hypothèse de l'existence d'un régime réactionnel entraînant la formation d'une couche superficielle en surface est donc validée. Après 5 et 20 min d'oxydation à 1850 K, la composition de la zone oxydée semble identique, seule son épaisseur augmente avec le temps de traitement (4 μm après 5 min et 10 μm après 20 min). D'après les cartographies, elle est constituée d'hafnium, d'oxygène mais le silicium n'y est pas identifié. Cette absence pourrait signifier l'existence d'une zone déplétée en Si, souvent mise en évidence dans la littérature [31], [46], [77]. En effet, celle-ci serait la conséquence d'une

pression partielle d'oxygène plus faible en profondeur et provoquerait une oxydation active du carbure de silicium avec formation de SiO<sub>(g)</sub> et de CO<sub>(g)</sub> (Eq. IV – 5). Ainsi, la volatilisation de ces espèces gazeuses expliquerait l'absence de l'élément Si dans la couche oxydée.



Afin de caractériser plus finement la couche oxydée, deux cartographies Raman ont été reconstruites, dans le cas de l'échantillon oxydé pendant 20 min, à partir des spectres de référence de l'hafnie et du carbure de silicium et sont présentées en **Figure IV - 31**. Cette technique de caractérisation met clairement en évidence la vibration des liaisons Hf-O et Si-C. Plus précisément, une couche d'hafnie d'environ 10 μm d'épaisseur est observée en surface. La cartographie **b)**, quant à elle, montre que le carbure de silicium n'est présent qu'à partir de 10 μm de profondeur. Ce résultat valide la présence d'une couche oxydée constituée d'hafnie et dans laquelle le carbure de silicium est absent. Finalement, l'utilisation de la spectroscopie Raman permet de compléter les analyses effectuées par EDS en caractérisant des vibrations de liaisons. Il est à noter que les grains d'hafnie visibles plus en profondeur dans le matériau proviennent de la présence de cette phase secondaire dans la poudre de HfB<sub>2</sub> de départ, déjà mentionnée dans le **Chapitre 2**.

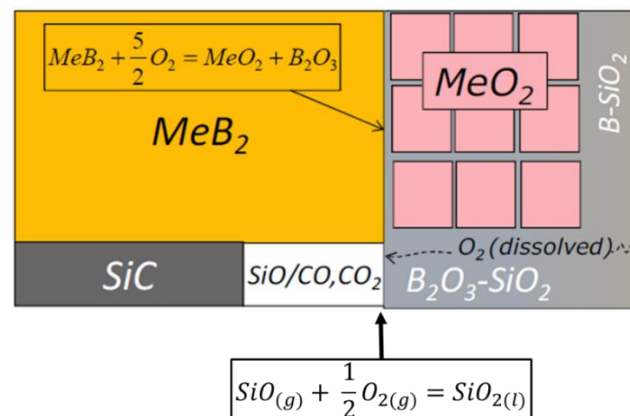


**Figure IV - 31. Cartographies Raman dans la section de l'échantillon H80S20 oxydé à 1850 K pendant 20 min au REHPTS reconstruites à partir du spectre de référence de : a) l'hafnie et b) du carbure de silicium.**

L'augmentation de l'épaisseur de la couche oxydée avec le temps, observée en **Figure IV - 30**, témoigne d'une diffusion de l'oxygène au sein du matériau et d'une consommation de celui-ci en profondeur. Ceci confirme l'existence d'une évolution complexe du gain de



masse, combinant un régime réactionnel et diffusionnel. De plus, cette variation de l'épaisseur valide la seconde hypothèse proposée, à savoir une compensation entre les gains et les pertes de masse. En effet, la diffusion en profondeur puis la réaction de l'oxygène avec le matériau sain entraîne la formation, à 1850 K, d'espèces condensées telles que l'hafnie HfO<sub>2(s)</sub>, la silice SiO<sub>2(l)</sub> et, transitoirement, le sesquioxyde de bore B<sub>2</sub>O<sub>3(l)</sub>. Ces phénomènes sont à l'origine de gains de masse. Les pertes de masse, quant à elles, peuvent être liées à la volatilisation de B<sub>2</sub>O<sub>3(l)</sub> et la formation de CO<sub>(g)</sub>. Le monoxyde de silicium gazeux SiO<sub>(g)</sub>, issu de l'oxydation active de SiC, devrait se ré-oxyder en SiO<sub>2(l)</sub> avec l'oxygène disponible sous la surface, comme l'ont montré Parthasarathy *et al.* [87]. La **Figure IV - 32** présente la réaction se produisant à l'interface entre la phase vitreuse et la zone déplétée mettant en jeu SiO<sub>(g)</sub> issu de l'oxydation active de SiC et l'oxygène disponible sous la surface. D'autres départs d'espèces pourraient également être à l'origine des pertes de masse, notamment le départ de grains fins d'hafnie emportés par les espèces gazeuses ou encore la volatilisation d'une partie de la silice présente en surface à cause de sa pression de vapeur saturante élevée dans ces conditions de pression et de température.



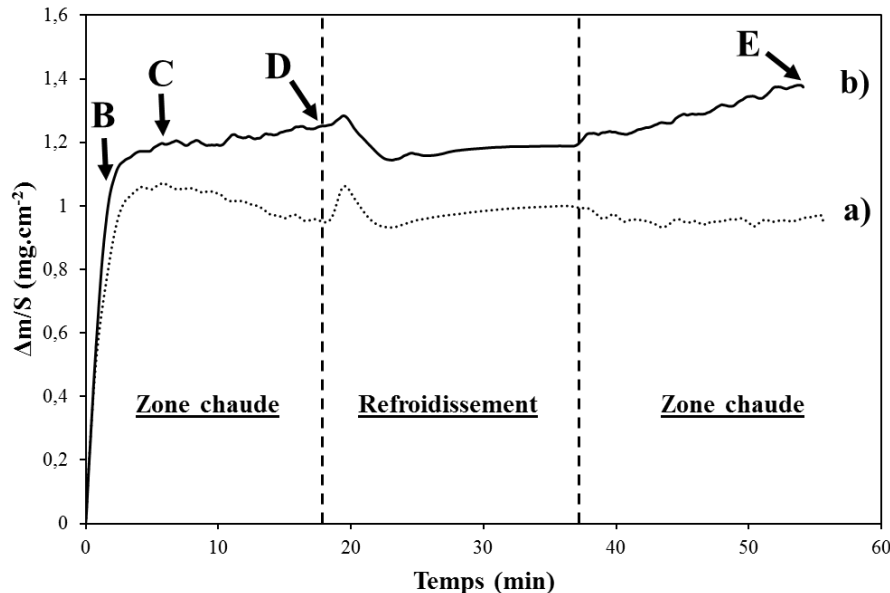
**Figure IV - 32.** Schéma montrant les différents produits d'oxydation et la réaction à l'interface entre la zone déplétée en Si et la couche vitreuse d'après Parthasarathy *et al.* [87].

Enfin, le régime constant observé sur la zone III des cinétiques du composite H80S20 (**Figure IV - 29**) met en évidence une stabilité des phénomènes liés à leur oxydation dans la mesure où, sur la totalité du palier, la quantité d'espèces condensées formées est égale à la quantité d'espèces gazeuses volatilisées. De plus, l'existence d'une couche déplétée en Si sous la surface est liée à la présence d'une faible pression partielle d'oxygène. Cette dernière peut être associée au caractère protecteur de la phase vitreuse riche en silice recouvrant le matériau qui agit en tant que barrière de diffusion de l'oxygène.

### 3.3. Comportement au cyclage à 1800 K et 1850 K

Dans les conditions aéronautiques visées dans ce chapitre, les matériaux d'intérêt sont soumis à des environnements extrêmes successifs au cours de leur durée de vie. Afin de mieux appréhender le comportement des composites (Hf/Zr)B<sub>2</sub>-SiC à de telles contraintes, les conditions réelles sont approchées par ATG en imposant des cyclages aux matériaux, entrecoupés de trempes. Comme pour les traitements simples, les échantillons sont introduits à chaud. Lors des cyclages, les composites sont soumis à deux traitements successifs de 20 min. Dans la mesure où il a été montré que l'échantillon H80S20 présente une bonne tenue à l'oxydation jusqu'à 1850 K, les cyclages ont été réalisés à cette température ainsi qu'à 1800 K pour comparer les résultats.

La **Figure IV - 33** regroupe les signaux thermogravimétriques obtenus lors de l'oxydation du composite H80S20 pendant 2x20 min à 1800 K **a)** et 1850 K **b)**.



**Figure IV - 33.** Signaux thermogravimétriques du composite H80S20 lors des deux traitements isothermes successifs de 20 min à 1800 K **a)** et à 1850 K **b)**.

L'évolution des cinétiques observées dans la première zone chaude est bien en accord avec celle identifiée à ces mêmes températures lors des traitements simples de 20 min présentés en **Figure IV - 29 a)**. Pour rappel, cette première portion de courbe peut être séparée en trois zones distinctes : un régime linéaire jusqu'au point B, un régime complexe jusqu'au point C et enfin un régime constant jusqu'au point D. Le signal thermogravimétrique enregistré lorsque l'échantillon se trouve dans la zone de refroidissement est relativement stable. Il est à noter que l'épaule visible en tout début de cette étape est dû aux oscillations engendrées par la remontée du système creuset + échantillon + suspensions. Celles-ci

entraînent des légères variations de masse avant de se stabiliser autour d'une valeur fixe, certifiant que la température est suffisamment basse pour ne pas entraîner de réaction entre l'oxygène disponible dans l'enceinte et le matériau. D'après les températures d'oxydation des différentes phases non-oxydes du système, la température en zone froide devrait être inférieure à 873 K, valeur la plus basse correspondant au début de l'oxydation de HfB<sub>2</sub>.

Au vu des très faibles variations de masse lors du second traitement en zone chaude à 1800 K et 1850 K, il est possible de confirmer la présence d'un régime constant dès le début du palier de 20 min. Cette constatation atteste de la stabilité en température de la surface oxydée dans la mesure où celle-ci n'a pas besoin de se reformer après avoir subi une trempe. D'après cette observation, la surface ne serait, *a priori*, pas sujette à une quelconque fissure ou autre endommagement lors d'un premier refroidissement brutal. En effet, dans ce cas, l'oxygène incident pourrait pénétrer dans le matériau et réagir avec les phases non-oxydées, provoquant alors une augmentation du gain de masse dès le début du second palier.

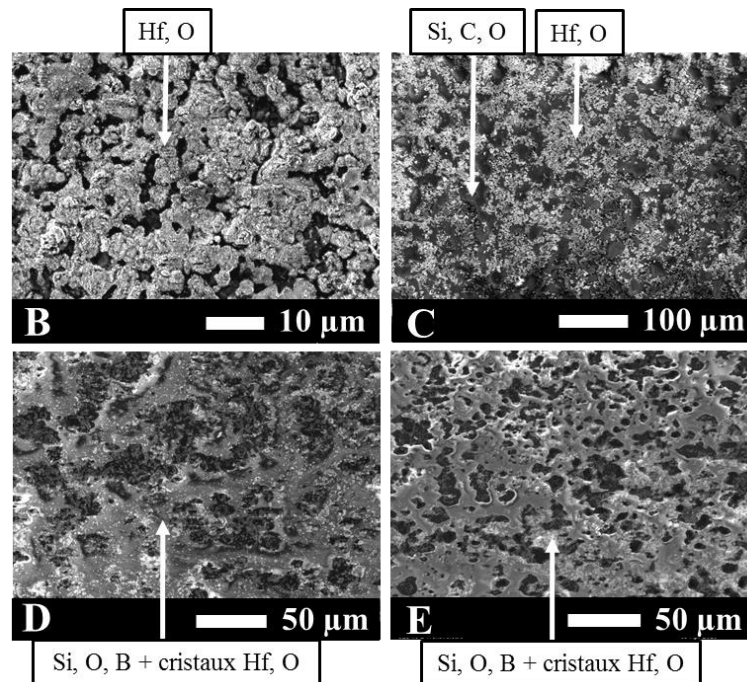
Finally, d'après la **Figure IV - 33**, le composite H80S20 a montré un comportement au cyclage identique à 1800 K et 1850 K. L'analyse des cinétiques d'oxydation a mis en évidence la présence de régimes constants sur la totalité du second traitement isotherme à ces températures. Ce comportement traduit une très bonne tenue à l'oxydation de ce matériau soumis à un cyclage jusqu'à 1850 K. De ce fait, cet échantillon n'est pas sensible au refroidissement brutal entre deux paliers isothermes.

### 3.4. Mécanismes d'oxydation au cyclage à 1850 K

Afin de mieux comprendre les mécanismes d'oxydation lors d'un cyclage à 1850 K, la surface et la tranche oxydées ont été caractérisées par MEB et EDS. La **Figure IV - 34** regroupe les surfaces oxydées à 1850 K pendant 1 min, 5 min, 20 min et 2x20 min et correspondent, respectivement, aux points B, C, D et E de la **Figure IV - 33**. Dans la mesure où des résultats identiques sont obtenus dans le cas d'un traitement thermique simple de 20 min, les trois premiers points au bout de 1 min (B), 5 min (C) et 20 min (D) ne seront pas rediscutés. Les observations au MEB et les analyses EDS effectuées sur la surface au point E, c'est-à-dire après deux cycles de 20 min de traitement, sont similaires à celles obtenues après un cycle simple de 20 min. En effet, une phase vitreuse constituée des éléments Si, O et B ainsi que de cristaux d'hafnie sont observées par EDS. En se basant sur les informations

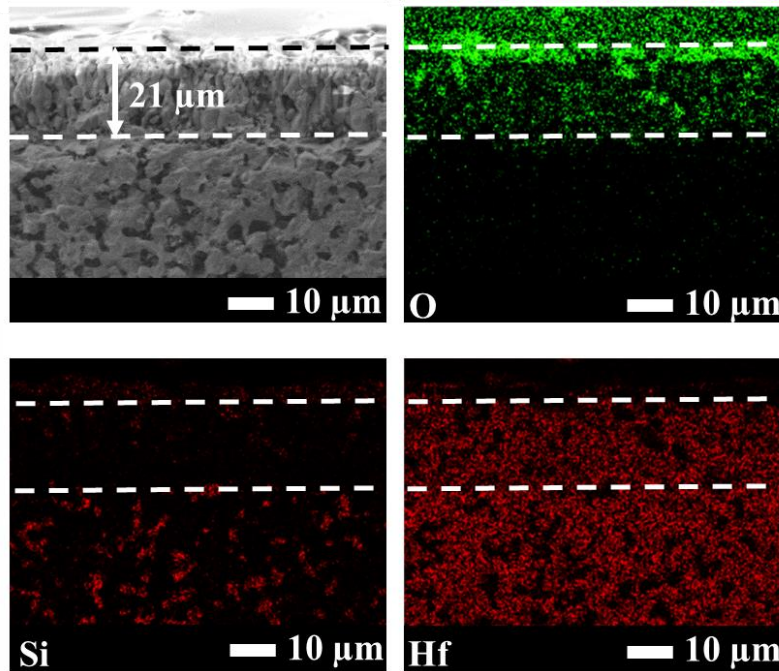


apportées par la spectroscopie Raman en **Figure IV - 23**, la présence d'un verre de silice modifiée est supposée.



**Figure IV - 34. Surfaces oxydées après un traitement isotherme en ATG à 1850 K du composite H80S20 pendant : (B) 1 min, (C) 5 min, (D) 20 min et (E) 2x20 min.**

Lors des cycles simples, un régime constant a été observé dès 5 min de palier à 1800 K et 1850 K et il a été attribué à un phénomène de compensation entre les gains et les pertes de masse. Ce même régime a été identifié sur la totalité du second traitement en zone chaude à ces deux températures. La présence de ce phénomène lors du deuxième cycle est donc envisagée. Pour valider cette hypothèse, un travail similaire à celui effectué sur les sections obtenues après un cycle simple a été entrepris. L'épaisseur des couches oxydées a donc été mesurée après 2x20 min de traitement et comparée à celle estimée à 10 μm après 20 min. La **Figure IV - 35** regroupe les cartographies EDS des éléments O, Si et Hf nécessaires à l'identification de la couche oxydée et une épaisseur d'environ 21 μm est déterminée. Une fois de plus, une augmentation de l'épaisseur est notée entre les deux régimes d'oxydation. L'hypothèse d'une compensation entre les gains et pertes de masse est donc encore validée.



**Figure IV - 35. Cartographies EDS des éléments O, Si et Hf dans la section du composite H80S20 après un traitement isotherme en ATG à 1850 K en ATG pendant 2x20 min.**

Pour résumer, le régime constant identifié pendant le second traitement isotherme à 1800 K et 1850 K de l'échantillon H80S20 a été attribué, de la même manière que pour un cycle simple, à une compensation entre les gains et les pertes de masse. En effet, la croissance de l'épaisseur oxydée avec le temps atteste de la diffusion de l'oxygène dans le matériau (**Figure IV - 30** et **Figure IV - 35**). Néanmoins, l'existence d'une couche déplétée en Si, liée à la présence d'une très faible pression partielle d'oxygène en profondeur, atteste du caractère protecteur de la surface. Ainsi, la quantité d'oxygène diffusant dans le matériau est limitée et ceci montre que les gains et pertes de masse sont faibles. Le composite H80S20 est donc très prometteur pour les applications visées imposant plusieurs utilisations successives en conditions sévères, jusqu'à 1850 K.

L'évolution de l'épaisseur oxydée en fonction du temps de traitement à 1850 K de l'échantillon H80S20 est présentée en **Figure IV - 36**. Celle-ci peut être modélisée, sur les quarante premières minutes de traitement, par une régression linéaire dont la pente est de  $0,5 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ . Ainsi, jusqu'à 2x20 min d'oxydation, la croissance de la couche oxydée est relativement lente. Toutefois, il est possible que cette évolution suive une loi différente sur des durées d'exposition plus longues.

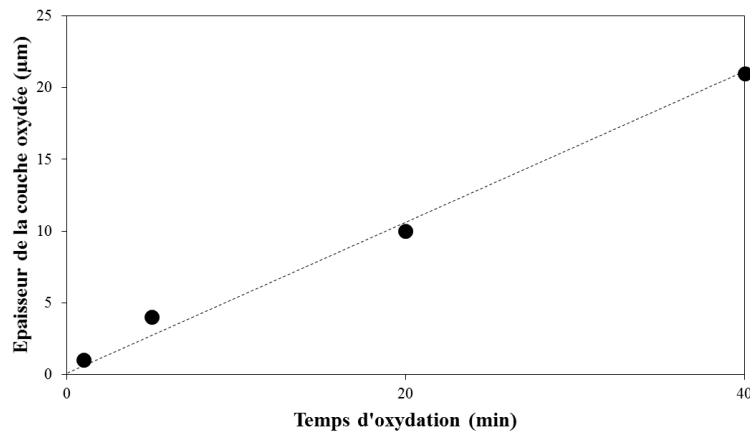


Figure IV - 36. Evolution de l'épaisseur oxydée en fonction du temps de traitement pour le composite H80S20 oxydé en ATG à 1850 K.

#### 4. Etude du comportement sous oxygène moléculaire du composite Z70S30

Les résultats exposés dans la partie 2.2.3 de ce chapitre ont montré que le composite Z70S30 est le plus résistant à l'oxydation de 1450 K à 1800 K parmi les échantillons du système ZrB<sub>2</sub>-SiC. En effet, bien que toutes les compositions étudiées présentent des régimes d'oxydation identiques, plus précisément un régime parabolique en zone III, les gains de masse de ce composite Z70S30, sur la totalité des paliers isothermes, sont inférieurs à ceux des autres matériaux. Cette partie concernera donc l'étude du comportement à l'oxydation de l'échantillon Z70S30 jusqu'à 2000 K et sa température maximale d'utilisation sera identifiée. L'évolution du gain de masse du composite Z70S30 en fonction de la température est présentée en Figure IV - 37.

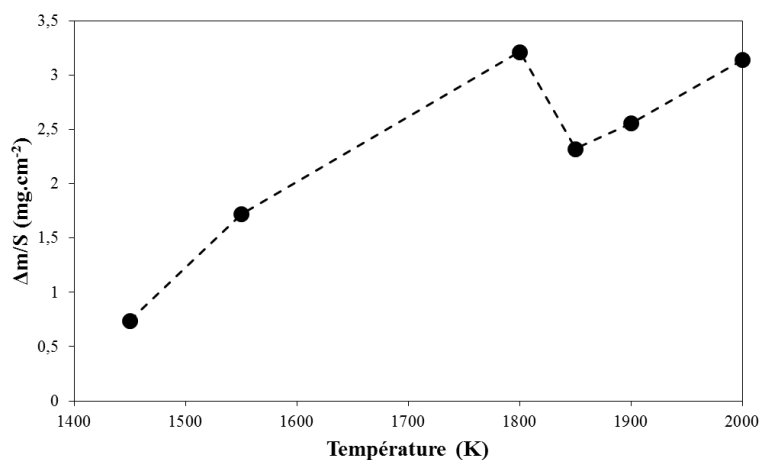


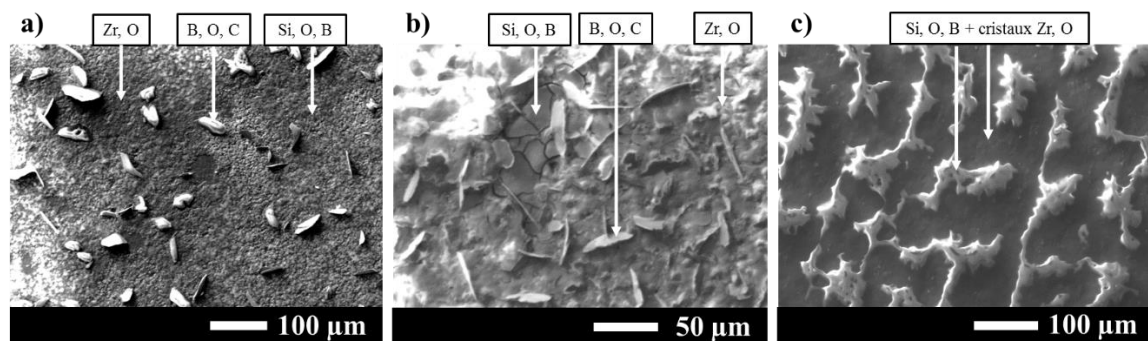
Figure IV - 37. Evolution du gain de masse en fonction de la température de l'échantillon Z70S30 oxydé pendant 20 min de 1450 K à 2000 K au REHPTS.

Ce graphique peut être divisé en deux parties. Tout d'abord, une augmentation du gain de masse est observée de 1450 K à 1800 K. Ensuite, à 1850 K, une chute du gain de masse est notée et la valeur augmente de nouveau jusqu'à 2000 K. Ces observations mettent en évidence des comportements à l'oxydation différents avant et après 1800 K. Ainsi, deux études distinctes seront menées sur ces deux intervalles de température. Dans un second temps, des mécanismes d'oxydation lors des traitements simples et au cyclage seront proposés.

#### 4.1. Influence de la température de 1450 K à 1800 K

##### 4.1.1. Sur l'état des surfaces oxydées

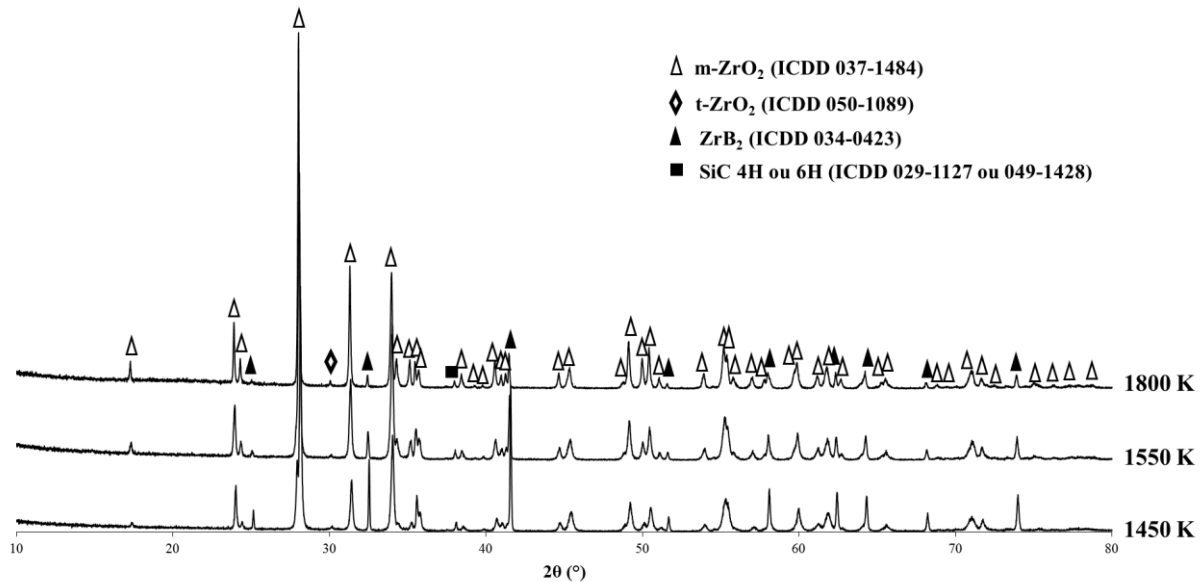
L'influence de la température sur l'état de surface du composite Z70S30 traité au REHPTS pendant 20 min est présentée en **Figure IV - 38**. A 1450 K et 1550 K, les surfaces sont similaires et semblent être constituées de trois phases distinctes : 1) une surface composée de Zr et O, 2) une phase Si, O, B à l'aspect vitreux et 3) des feuillets B, O, C déposés sur la surface. A 1800 K, l'état de surface est différent. En effet, une phase vitreuse, dans laquelle les éléments Si, O, B et des cristaux Zr, O ont été détectés, recouvre la surface.



**Figure IV - 38. Surfaces oxydées après un traitement isotherme au REHPTS du composite Z70S30 pendant 20 min à : a) 1450 K, b) 1550 K et c) 1800 K.**

Les phases cristallisées présentes en surface sont identifiées sur les diffractogrammes de la **Figure IV - 39**. L'oxyde de zirconium sous ses formes monoclinique et quadratique est détecté à toutes les températures. Seule l'intensité des raies augmente avec l'élévation de la température. Il a été précisé, dans le **Chapitre 1**, que la transformation allotropique de la zircone monoclinique, stable à température ambiante, à quadratique se situe autour de 1373 K et que celle-ci est réversible. La présence de ces deux structures au refroidissement peut donc s'expliquer par l'existence d'une phase, dans de tels matériaux, qui les stabiliserait, comme l'yttrine pourrait le faire pour des systèmes différents [106]. Cependant, l'absence de données

dans la littérature a contraint son identification. Les phases non-oxydées ZrB<sub>2</sub> et SiC sont également identifiées par DRX mais leur présence en surface n'est pas confirmée par les analyses EDS de la **Figure IV - 38**. Ceci peut s'expliquer par la profondeur de pénétration du faisceau de rayons X qui peut détecter des phases sous la surface.



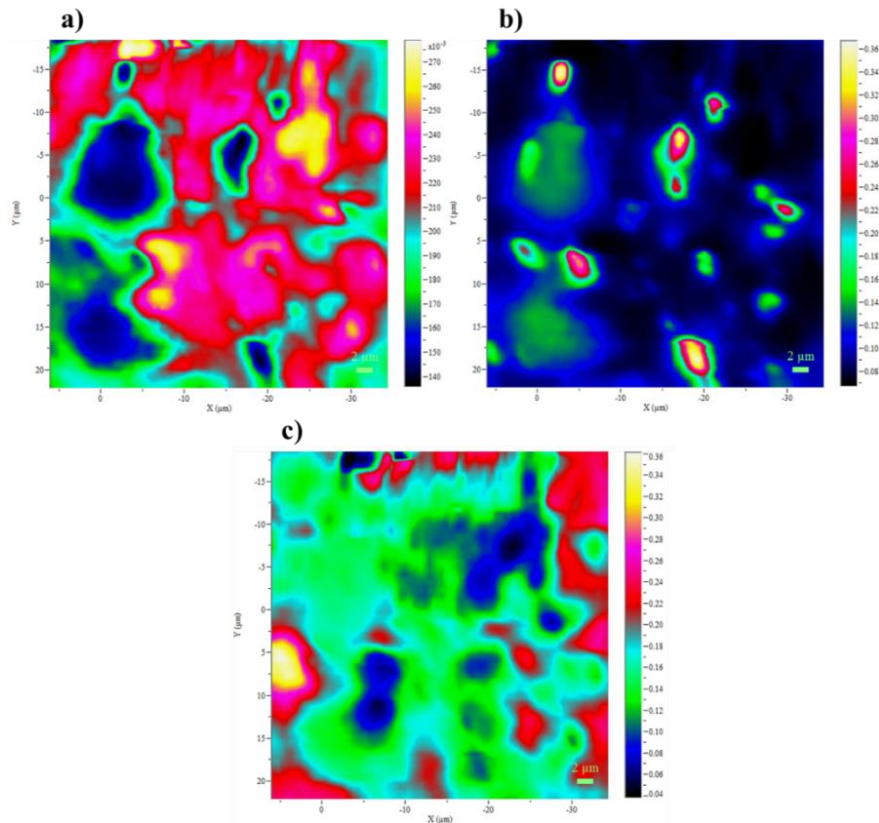
**Figure IV - 39. Diffractogrammes du composite Z70S30 oxydé au REHPTS à 1450 K, 1550 K et 1800 K.**

Dans la mesure où la technique de diffraction des rayons X employée ici ne permet de mettre en évidence que des phases cristallisées, la spectroscopie Raman a été utilisée pour caractériser les phases vitreuses.

Pour rappel, à cause de la présence de bandes de luminescence, les matériaux du système ZrB<sub>2</sub>-SiC ont été caractérisés par spectroscopie Raman à l'aide d'un appareil différent de celui utilisé pour les composites HfB<sub>2</sub>-SiC. Les trois cartographies **a)**, **b)** et **c)** présentées en **Figure IV - 40** ont été obtenues sur la surface de l'échantillon Z70S30 oxydé à 1800 K au REHPTS. Celles-ci permettent de localiser spatialement les bandes de vibration des liaisons Zr-O, Si-C et Si-O. D'après les résultats obtenus en DRX, les cartographies **a)** et **b)** sont directement associées à la présence des phases cristallisées ZrO<sub>2</sub> et SiC, respectivement. Or, à 1800 K et à pression atmosphérique, aucun grain de carbure de silicium ne devrait être détecté en surface. Il est donc possible que la poire d'interaction sous la surface soit assez large pour analyser des grains de SiC en profondeur. La cartographie **c)**, quant à elle, met en évidence un verre de silice modifiée avec la bande de vibration de la liaison Si-O au sein d'un environnement Q<sup>3</sup>, c'est-à-dire avec un atome d'oxygène non-pontant pour un atome de



silicium. D'après le système étudié, le quatrième élément pourrait correspondre à un atome de bore. Toutefois, la bande de vibration à 935 cm<sup>-1</sup>, mise en évidence par Furukawa et White [102] et certifiant la présence d'un verre borosilicaté, n'a pas été détectée. La spectroscopie Raman a donc permis de localiser spatialement les phases cristallisées ZrO<sub>2</sub> et SiC ainsi que la silice modifiée amorphe.



**Figure IV - 40. Cartographies Raman de la surface de l'échantillon Z70S30 oxydé au REHPTS à 1800 K pendant 20 min reconstruites sur un intervalle de nombre d'onde prédéfini représentant les liaisons : a) Zr-O, b) Si-C et c) Si-O (Q<sup>3</sup>).**

De manière identique au travail mené dans le cas du composite H80S20, des analyses XPS ont été effectuées sur la surface de l'échantillon Z70S30 pour tenter d'approfondir la caractérisation de la phase vitreuse. Les résultats obtenus sont présentés en **Figure IV - 41**. Les mêmes conclusions peuvent être tirées pour ces deux matériaux dans la mesure où aucun pic à 101,8 eV, correspondant à la liaison Si-O-B, n'a été identifié.

Pour conclure sur cette partie, le verre présent sur la surface de l'échantillon Z70S30 semble être constitué principalement de silice dans laquelle surnagent des cristaux de ZrO<sub>2</sub> et des grains de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

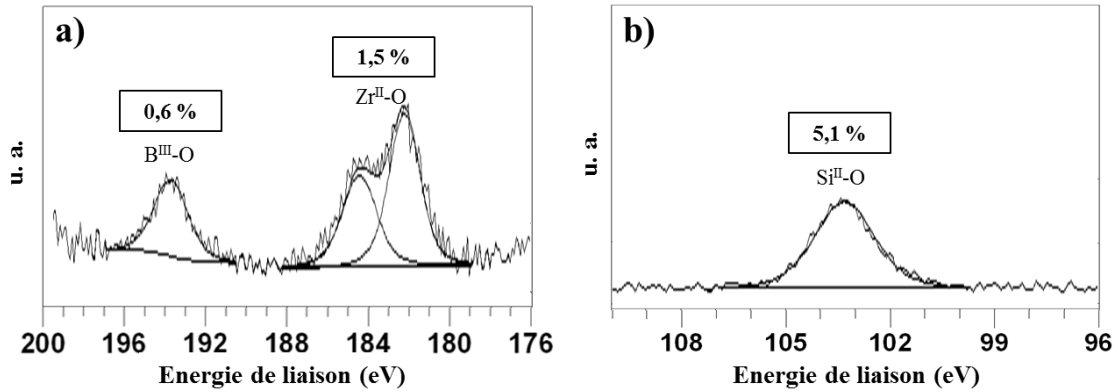


Figure IV - 41. Spectres XPS réalisés sur la surface de l'échantillon Z70S30 oxydé au REHPTS à 1800 K pendant 20 min : a) B 1s et Zr 3d<sub>3/2, 5/2</sub>, b) Si 2p<sub>1/2, 3/2</sub>.

#### 4.1.2. Sur les cinétiques d'oxydation

L'influence de la température sur le comportement à l'oxydation du composite Z70S30 est présentée en **Figure IV - 42**. Les graphiques **a)** et **b)** correspondent aux signaux thermogravimétriques et à leurs transformées paraboliques lors des paliers isothermes de 20 min à 1450 K, 1550 K et 1800 K, respectivement. L'analyse de ces courbes a permis d'identifier trois régimes d'oxydation de même nature à ces températures (linéaire, complexe et parabolique) comme déjà vu dans les **Tableau IV - 4** et **Tableau IV - 5**. Seuls les gains de masse associés et la durée de chacun des régimes diffèrent. Plus précisément, les gains obtenus à la fin des paliers de 20 min sont de 1,2 mg.cm<sup>-2</sup>, 1,5 mg.cm<sup>-2</sup> et 6,8 mg.cm<sup>-2</sup> à 1450 K, 1550 K et 1800 K, respectivement. De plus, l'observation plus précise de ces cinétiques montre deux épaulements à 1450 K et 1550 K avant 5 min de palier. Ces derniers influencent directement les cinétiques d'oxydation. Afin de mieux appréhender les mécanismes associés, le composite Z70S30 a été également traité pendant 1 min et 3 min à 1450 K et les surfaces oxydées ont été caractérisées par MEB et EDS.

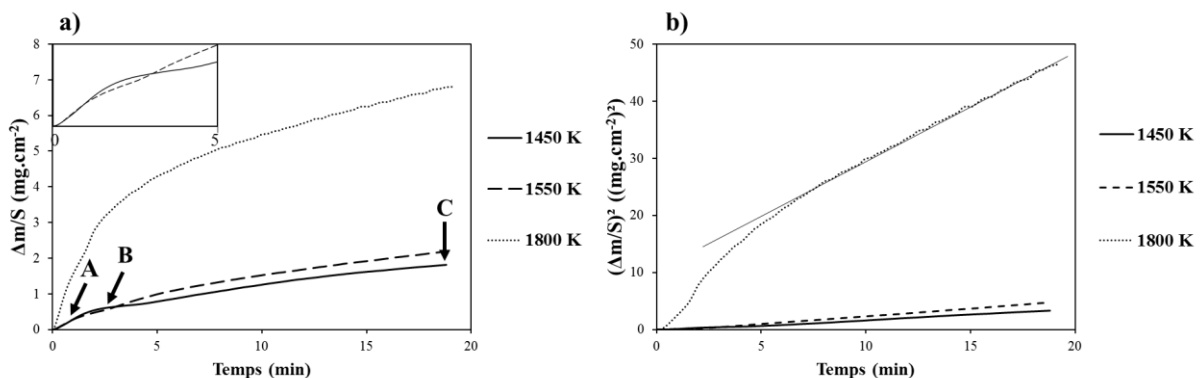
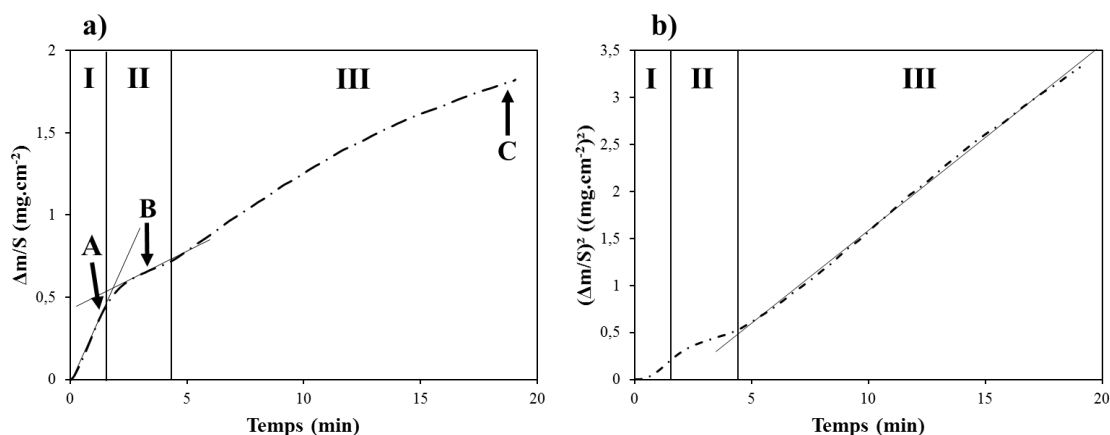


Figure IV - 42. Signaux thermogravimétriques **a)** et leurs transformées paraboliques **b)** du composite Z70S30 lors des isothermes à 1450 K, 1550 K et 1800 K sous oxygène moléculaire.



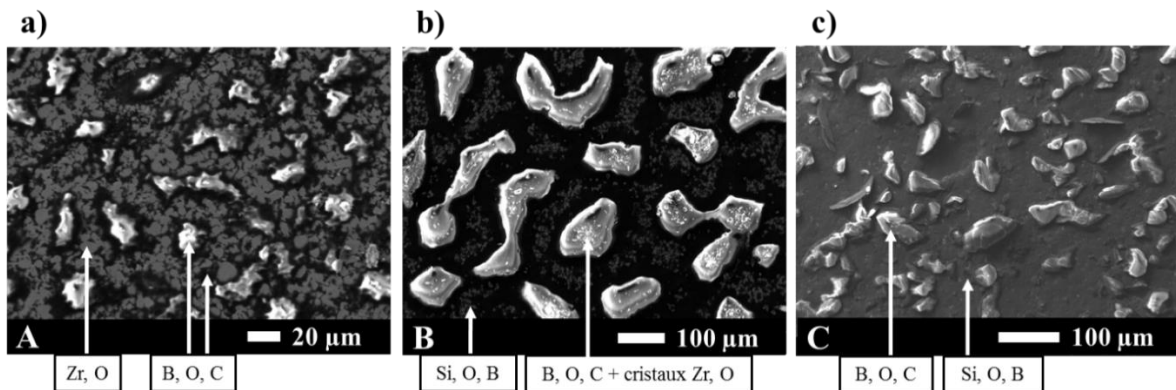
Les flèches A, B et C de la **Figure IV - 43** correspondent à trois échantillons Z70S30 oxydés à 1450 K pendant 1 min, 3 min et 20 min, respectivement. Les micrographies des surfaces oxydées sont présentées en **Figure IV - 44**.



**Figure IV - 43. Signal thermogravimétrique a) et sa transformée parabolique b) lors de l'isotherme à 1450 K sous oxygène moléculaire du composite Z70S30.**

Le graphique a) met en évidence trois zones distinctes délimitées par les deux épaulements. La zone I, de 0 à 1 min, est associée à une évolution linéaire du gain de masse, correspondant à un régime réactionnel avec la formation d'une couche externe superficielle non couvrante. La première surface oxydée en **Figure IV - 44 a)** met en évidence la présence de feuillets constitués de bore, d'oxygène et de carbone déposés sur une surface composée des éléments zirconium et oxygène. L'analyse de la surface après 1 min de traitement atteste donc de la réaction entre l'oxygène moléculaire et le borure de zirconium, entraînant ainsi la formation de zircone cristallisée et d'oxyde de bore. Il est à noter que la température de traitement utilisée ici (1450 K) est largement supérieure à la température de fusion (723 K) et de volatilisation (1373 K) de l'oxyde de bore. Une partie s'est probablement volatilisée et la partie restante en surface se trouve sous sa forme liquide. Il est à noter que ces deux phases,  $\text{ZrO}_{2(s)}$  et  $\text{B}_2\text{O}_{3(l)}$ , semblent séparées l'une de l'autre. Un phénomène de séparation de phases lors du refroidissement peut donc être envisagé. L'évolution du gain de masse en zone II de la **Figure IV - 43** suit également une loi linéaire. Un phénomène réactionnel est donc probablement mis en jeu entre 1 et 4 min. La caractérisation de la surface oxydée présentée en **Figure IV - 44 b)** met en évidence des cloques constituées de B, O et C ainsi que des cristaux de  $\text{ZrO}_{2(s)}$  reposant sur une phase vitreuse composée des éléments Si, O et B. De plus, cette seconde pente ( $0,09 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ ), plus faible que la première ( $0,32 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ ), met en lumière un ralentissement de la consommation du matériau par l'oxygène. L'oxydation du carbure de silicium entre 1 et 4 min est alors envisageable dans la mesure où le verre de

silice est moins perméable à l'oxygène que le verre d'oxyde de bore, comme vu précédemment. Enfin, la surface observée à la fin de la troisième zone présente des feuillettes B, O, C déposés sur une phase vitreuse constituée des éléments Si, O et B. Cet état de surface est obtenu à la fin d'une évolution parabolique, atteignant un gain de masse final de 1,8 mg.cm<sup>-2</sup>. Ce régime met en évidence un phénomène diffusionnel probablement associé à la diffusion de l'oxygène en profondeur dans le matériau. En effet, aucune modification particulière de la surface n'est observée pouvant émaner d'un régime réactionnel.



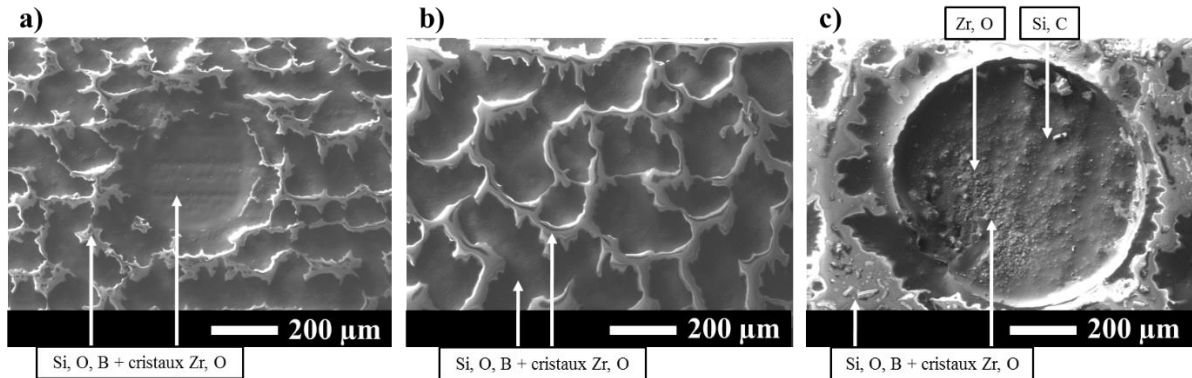
**Figure IV - 44. Surfaces oxydées après un traitement isotherme en ATG à 1450 K du composite Z70S30 pendant : a) 1 min (A), b) 3 min (B) et c) 20 min (C).**

D'après les signaux thermogravimétriques de la **Figure IV - 42**, l'évolution du gain de masse est similaire à 1450 K et 1550 K avec, notamment, la présence de deux épaulements. Absents à 1800 K, ces derniers, semblent être masqués par l'augmentation des cinétiques d'oxydation. Les mécanismes d'oxydation mis en jeu à 1800 K feront l'objet d'une étude plus approfondie et sera présentée ultérieurement.

Finally, the kinetics obtained by ATG allowed us to better understand the oxidation mechanisms at 1450 K and 1550 K. During the first minute of exposure, the oxidation of zirconium boride was evidenced. From 1 to 4 min, a complex regime was identified and associated with a slowdown of mass gain. This phenomenon was attributed to the oxidation of silicon carbide as well as to the diffusion of oxygen through the first oxides formed on the surface. For the rest of the plateau, a parabolic regime was observed, indicating the diffusion of oxygen into the material. Even though non-negligible mass gains were observed after treatment at 1800 K, no surface modification (traces of bubbles, cracks) was noted. This testifies to a satisfactory performance of the Z70S30 sample up to 1800 K. Under these treatment conditions, the surface of the material is composed of a modified silica glass containing hafnia grains and boron sesquioxide.

#### 4.2. Influence de la température de 1850 K à 2000 K

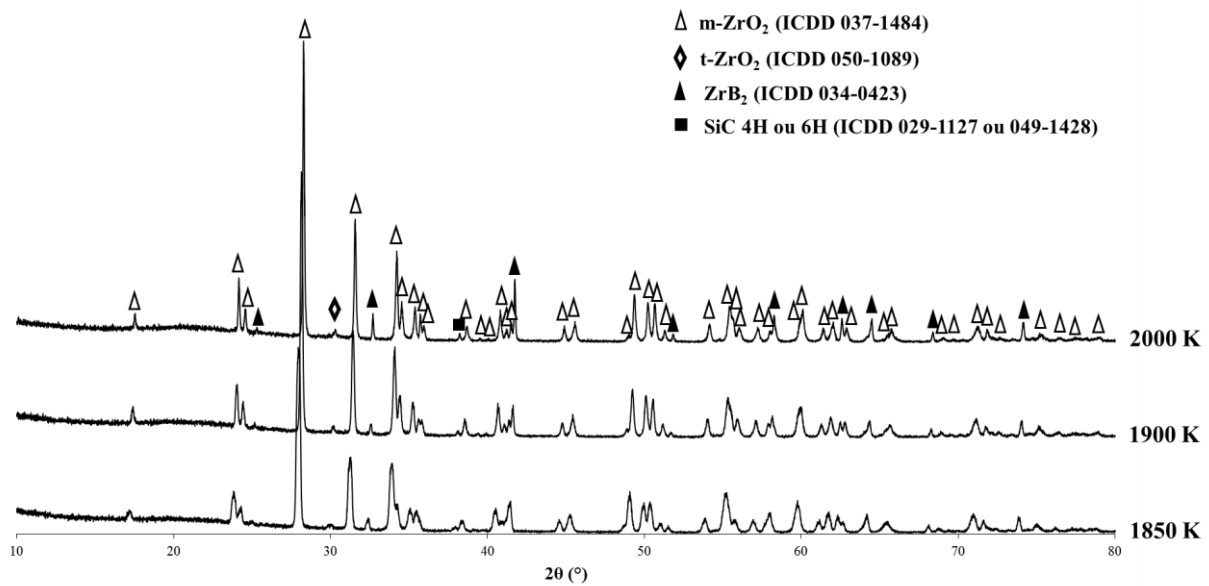
D'après la **Figure IV - 37**, le gain de masse chute à 1850 K puis augmente de 1900 K à 2000 K. Pour expliquer ce phénomène, les surfaces obtenues après une oxydation à ces trois températures sont caractérisées par MEB et EDS. Les résultats sont présentés en **Figure IV - 45**.



**Figure IV - 45. Surfaces oxydées après un traitement isotherme au REHPTS du composite Z70S30 pendant 20 min à : a) 1850 K, b) 1900 K et c) 2000 K.**

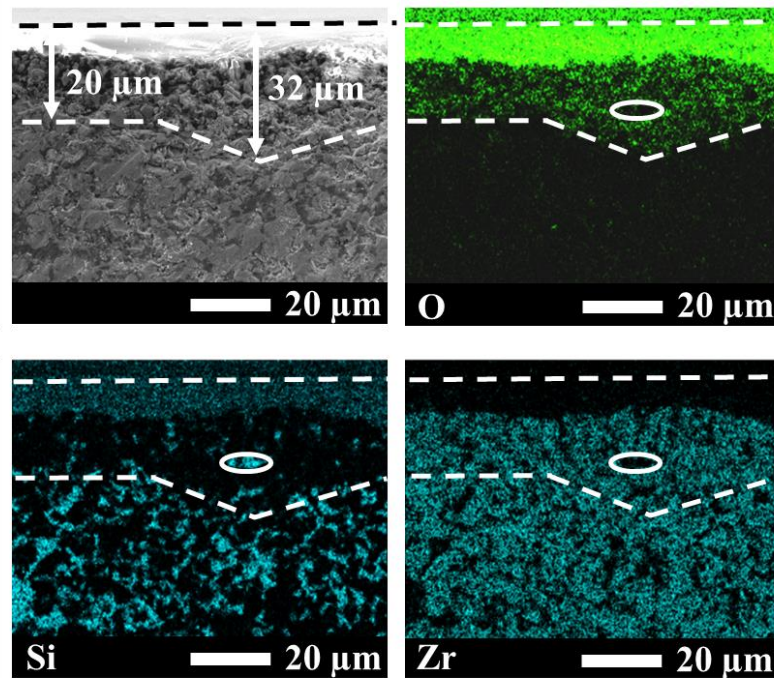
A 1850 K, des traces de bulles éclatées sont visibles en surface. Leur présence peut expliquer la chute du gain de masse entre 1800 K et 1850 K. En effet, ceci traduit une forte concentration locale d'espèces gazeuses impliquant la formation de bulles. Si la pression sous la bulle est supérieure à la pression extérieure (ici la pression atmosphérique), alors la bulle éclate et peut entraîner une perte de masse due au départ d'espèces gazeuses et condensées. A 1900 K, une augmentation du gain de masse est notée par rapport celui relevé à 1850 K et aucune trace de bulle n'est observée. Cette absence ne signifie pas nécessairement qu'aucun phénomène de bullage ne s'est produit mais plutôt que le verre en surface s'est ré-étalé pendant le palier isotherme. Les traces de bulles visibles à 2000 K, quant à elles, laissent paraître une surface différente du verre. En effet, des grains non-oxydés sont détectés. L'augmentation du gain de masse de 1900 K et 2000 K pourrait donc s'expliquer par l'absence locale de verre protecteur ce qui favoriserait la diffusion de l'oxygène et donc la consommation du matériau.

Les phases cristallisées présentes en surface ont été identifiées par diffraction des rayons X dont les résultats sont exposés en **Figure IV - 46**.



**Figure IV - 46. Diffractogrammes du composite Z70S30 oxydé au REHPTS à 1850 K, 1900 K et 2000 K.**

L'état des surfaces à 1850 K et 1900 K est similaire à celui obtenu après une oxydation à 1800 K (**Figure IV - 38**). En effet, d'après les micrographies et les analyses EDS, une phase à l'aspect vitreux composée des éléments Si, O et B recouvre le matériau. Des cristaux de zirconne sont également détectés dans ce verre et ceci est confirmé par la présence, en surface, des raies de diffraction associées. Lorsque la température atteint 2000 K, cette même phase vitreuse est présente et des traces de bulles éclatées sont visibles partout en surface. Ces dernières laissent apparaître une zone partiellement oxydée constituée de zirconne et de carbure de silicium. De plus, les diffractogrammes de la **Figure IV - 46** mettent en évidence une augmentation de l'intensité des raies des phases non-oxydées, dont SiC, avec l'élévation de la température. Ceci peut confirmer la présence de grains de carbure de silicium au niveau des traces de bulles. Cette surface pourrait correspondre à la couche présente sous la phase vitreuse Si, O, B de surface. L'identification des couches oxydées de l'échantillon Z70S30 traité à 2000 K pendant 20 min présentée sur la **Figure IV - 47** permettrait de statuer sur cette hypothèse.



**Figure IV - 47.** Cartographies EDS des éléments O, Si et Zr dans la section du composite Z70S30 après un traitement isotherme à 2000 K au REHPTS pendant 20 min.

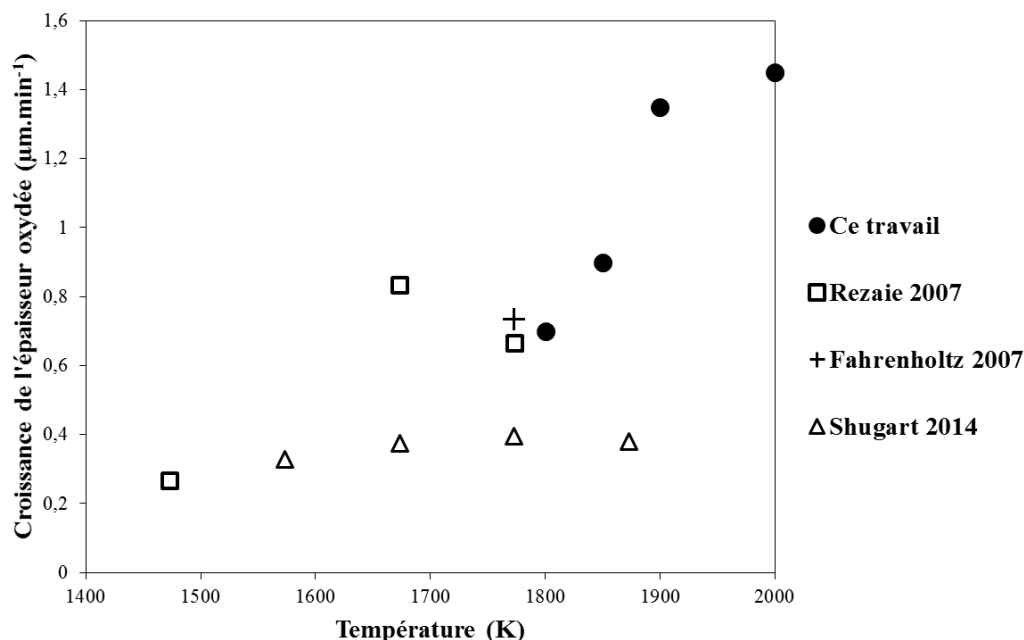
La couche oxydée est délimitée par deux lignes pointillées grâce à la cartographie EDS de l'oxygène. En-dessous de celle-ci se trouve le matériau sain ZrB<sub>2</sub>-SiC. La partie oxydée de l'échantillon est constituée de deux sous-couches distinctes. La première, située en extrême surface du matériau est composée, au moins, d'oxygène et de silicium. Elle correspond, en fait, à la phase vitreuse caractérisée et présentée en **Figure IV - 45 c)**, dans laquelle du bore a pu être détecté en plus de ces deux éléments. En-dessous de ce verre, une seconde couche oxydée est identifiée. D'après les cartographies, deux phases sont observées : la première, constituée d'oxygène et de zirconium, est attribuée à la zircone. La seconde phase est présente sous la forme de petits îlots composés de silicium, comme ceux entourés. L'oxygène et le zirconium n'ont, quant à eux, pas été détectés à ces endroits. Il est donc possible que des grains de carbure de silicium non-oxydés soient présents dans cette sous-couche. Finalement, l'existence, sous le verre, d'une sous-couche composée de zircone et de carbure de silicium est en accord avec l'analyse de la surface délimitée par les traces de bulles. Ceci montre donc que les bulles formées pendant le palier, ont éclaté au refroidissement, sous l'effet d'une diminution brutale de la température. Ainsi, après un traitement isotherme à 2000 K sous air pendant 20 min, une couche non-protectrice constituée de traces de bulles est observée sur la surface du composite Z70S30. Ce phénomène met donc en évidence une mauvaise tenue à l'oxydation de ce matériau dans ces conditions. Dans la mesure où des traces de bulles éclatées



ont été observées en surface de ce matériau dès 1850 K, le suivi thermogravimétrique n'a pas été établi au-delà de 1800 K. De plus, cela permet de limiter les risques de pollution des éléments de l'enceinte ATG par la volatilisation des différentes espèces gazeuses.

Finalement, la perte de masse relevée entre 1800 K et 1850 K a été attribuée à la formation de bulles en surface et leur éclatement pendant le palier. Ce même phénomène a été observé sur les échantillons Z70S30 traités à 1900 K et 2000 K. Ce composite ne présente donc pas une tenue suffisante à l'oxydation dans cet intervalle de température pour être un candidat potentiel pour les applications visées. Ainsi, sa température maximale d'utilisation serait de 1800 K.

La **Figure IV - 48** représente la croissance de l'épaisseur oxydée en fonction de la température dans le cas du composite Z70S30. Les valeurs obtenues dans ce travail sont comparées avec les données de la littérature. D'une manière générale, les résultats sont du même ordre de grandeur et traduisent une croissance lente de la couche oxydée avec la température. Néanmoins, les valeurs données par Shugart *et al.* [107] sont inférieures à celles de ce travail ou des autres cités [46], [77]. Ceci pourrait s'expliquer par des microstructures initiales plus fines des échantillons mais les matériaux ne sont pas décrits par les auteurs [107].



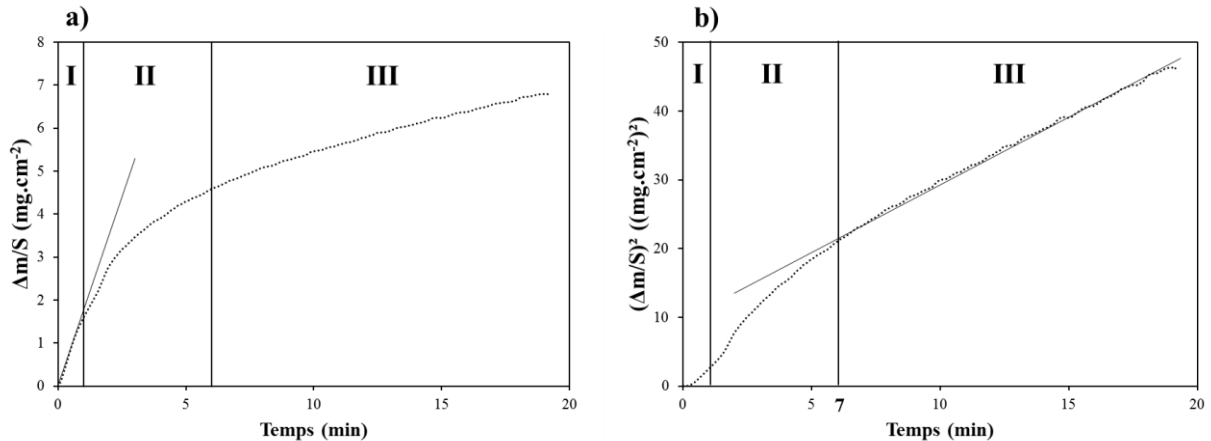
**Figure IV - 48.** Evolution de la croissance de la couche oxydée en fonction de la température de traitement dans le cas du composite Z70S30 oxydé au REHPTS pendant 20 min. Comparaison avec les données de la littérature : Rezaie 2007 [46], Fahrenholtz 2007 [77] et Shugart 2014 [107].

Pour résumer cette partie, il a été montré que le composite Z70S30 présente des cinétiques paraboliques à 1450 K, 1550 K et 1800 K. De tels régimes diffusionnels ont été définis comme étant satisfaisants pour la protection contre l'oxydation avec la formation d'une couche semi-passivante en surface qui limite la diffusion de l'oxygène en profondeur. Toutefois, l'existence de régimes constants observés dans le cas du composite H80S20, jusqu'à 1850 K et au cyclage, atteste d'une meilleure tenue à l'oxydation.

### 4.3. Mécanismes d'oxydation à 1800 K pendant un cycle simple

Dans la section précédente, une évolution parabolique du signal thermogravimétrique pour le composite Z70S30 a été mise en évidence jusqu'à 1800 K, attestant de la formation d'une couche semi-passivante en surface. Cette partie vise à détailler précisément les mécanismes d'oxydation obtenus à cette température, pendant un cycle simple. Cette étude s'appuie sur la nature des régimes d'oxydation identifiés par ATG ainsi que sur la caractérisation des matériaux oxydés.

La **Figure IV - 49** représente le signal thermogravimétrique et sa transformée parabolique pendant le palier de 20 min à 1800 K.

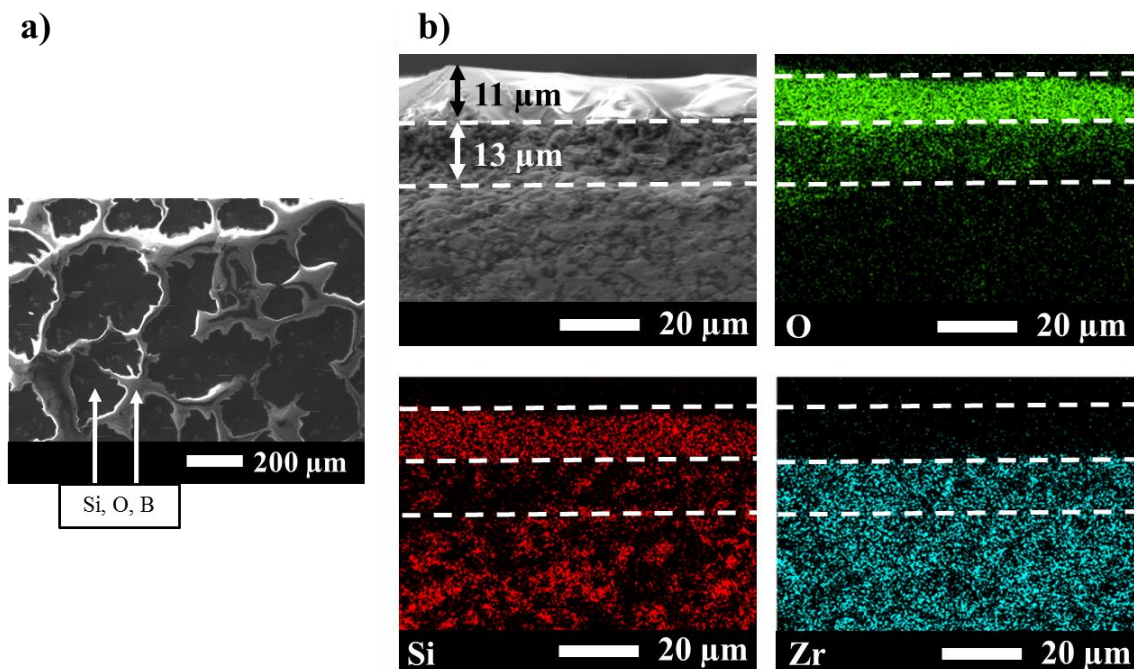


**Figure IV - 49. Signal thermogravimétrique a) et sa transformée parabolique b) lors de l'isotherme à 1800 K sous oxygène moléculaire du composite Z70S30.**

L'analyse de ces courbes met en évidence l'existence d'un régime réactionnel de 0 à 1 min de traitement isotherme à 1800 K. Cette évolution est attribuée à la réaction entre l'oxygène moléculaire et les grains non-oxydés en surface, entraînant la formation d'une couche superficielle non-protectrice. Au regard de la pente calculée pendant cet intervalle de temps et des caractérisations de surface effectuées à des températures inférieures, l'oxydation de ZrB<sub>2</sub> est envisagée dans la zone I. Le régime complexe observé en zone II, couplant un



régime réactionnel et diffusionnel, montre qu'une partie de l'oxygène diffuse dans la couche superficielle et que l'autre réagit avec les grains non-oxydés restants en surface. Dans la mesure où cette évolution est associée à une diminution de la vitesse de gain de masse, l'oxydation de SiC en SiO<sub>2(l)</sub> et CO<sub>(g)</sub> est envisagée. En effet, la diffusion de l'oxygène dans un verre de silice est plus faible que dans l'hafnie et ses pores. Enfin, une évolution parabolique est détectée dès 7 min de traitement, traduisant un régime diffusionnel. D'après les **Figure IV - 38**, **Figure IV - 39** et **Figure IV - 40** présentées dans la partie 4.1.1, après une oxydation à 1800 K pendant 20 min, la surface de l'échantillon Z70S30 est constituée d'un verre de silice modifié dans lequel surnagent des cristaux de zirconie. L'analyse, par MEB et EDS, de la tranche du composite Z70S30 oxydé dans ces conditions est exposée en **Figure IV - 50**.



**Figure IV - 50.** Surface oxydée a) et cartographies EDS des éléments O, Si et Zr dans la section b) du composite Z70S30 après un traitement isotherme à 1800 K en ATG pendant 20 min.

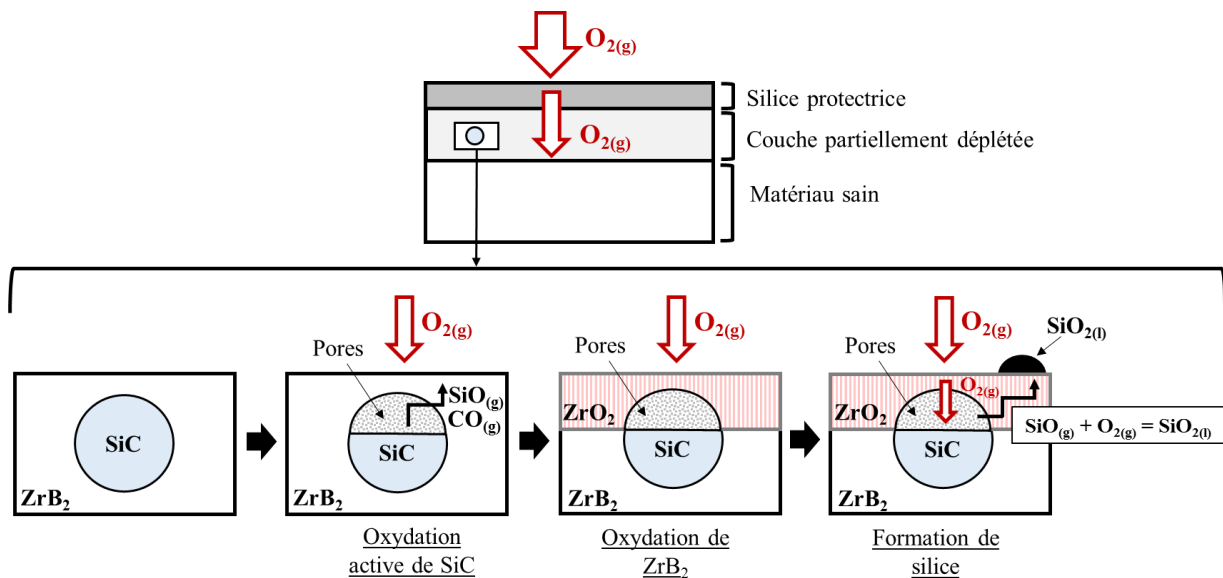
La **Figure IV - 50 b)** regroupe les cartographies EDS des éléments O, Si et Zr et montre que la partie oxydée du matériau est constituée de deux couches distinctes. En effet, une première couche d'épaisseur de 11 μm, constituée principalement de Si et de O, est observée. L'analyse de la surface oxydée présentée en **Figure IV - 50 a)** permet d'affirmer que l'élément B est également présent dans cette couche externe. La seconde couche d'épaisseur de 13 μm, située sous la première est, quant à elle, composée de zirconie et de grains riches en Si. Il semblerait que ces derniers ne contiennent ni d'oxygène, ni de zirconium. Il est donc possible

qu'il s'agisse de grains de carbure de silicium. De plus, le volume occupé par ces grains constitués de Si, paraît plus faible dans cette zone par rapport à celui observé sous la couche oxydée, là où le matériau est sain et présente 30 % vol. SiC. Ceci pourrait signifier que les grains de SiC se soient, en partie, oxydés activement en SiO<sub>(g)</sub> et CO<sub>(g)</sub>. Par conséquent, l'intérieur du grain de départ serait conservé alors que le pourtour aurait été consommé par l'oxygène, laissant place à des porosités. Au regard de l'absence de Si dans la zone totalement déplétée observée dans le cas de l'échantillon H80S20 traité à 1800 K et 1850 K et de la détection de cet élément sous la surface du composite Z70S30 oxydé à 1800 K, la sous-couche observée peut être qualifiée de « partiellement déplétée en Si ».

Si l'existence d'une couche totalement déplétée en Si peut se justifier facilement par une faible pression partielle d'oxygène dans cette zone, la formation d'une couche partiellement déplétée en Si, quant à elle, peut s'expliquer par différents phénomènes et plusieurs paramètres doivent être pris en compte.

Tout d'abord, il est à noter que, dans cette zone située en profondeur, les conditions de pression et de température sont telles que le carbure de silicium devrait s'oxyder avant le borure de zirconium. De plus, pour que les grains de SiC soient consommés dans cette zone, aux premiers instants du traitement, la pression partielle d'oxygène doit être suffisamment faible pour que l'oxydation active se produise. Ceci peut s'expliquer par la présence d'une couche de silice protectrice couvrante créée aux premiers instants du palier isotherme et limitant la diffusion de l'oxygène en profondeur. Ainsi, dès la formation de cette couche externe, la pression partielle d'oxygène chuterait sous la surface, entraînant la formation de SiO<sub>(g)</sub> et de CO<sub>(g)</sub>. Dans la mesure où les grains de SiC observés sur les échantillons *post-mortem* ne sont pas entièrement consommés par l'oxygène, un autre phénomène doit se produire et celui-ci deviendrait prédominant devant l'oxydation active du carbure de silicium. L'analyse des couches oxydées formées peut aider à la compréhension de celui-ci. En effet, comme le montre la **Figure IV - 50**, une couche épaisse de verre a été mesurée en surface (11 μm). Or, pendant le palier isotherme, la silice doit se volatiliser à cause de sa forte pression de vapeur saturante dans ces conditions de traitement. Cette couche épaisse de verre doit donc être liée à une réaction ayant lieu au cœur du matériau. Comme vu précédemment, d'après Parthasarathy *et al.* [87], une réaction peut se produire à l'interface entre la phase vitreuse et la couche déplétée, entre le SiO<sub>(g)</sub> issu de l'oxydation active de SiC et l'oxygène disponible, entraînant la formation de silice. Cependant, pour que cette réaction devienne prédominante devant l'oxydation active des grains de carbure de silicium, la pression partielle d'oxygène

doit être suffisamment élevée. Ceci pourrait être corrélé à la morphologie colonnaire des grains de zirconie formés pendant l'oxydation, facilitant la diffusion de l'oxygène. Pour rappel, la transformation monoclinique (grains équiaxes) à quadratique (grains colonnaires) se produit à 1373 K pour la zirconie et à 1973 K pour l'hafnie. Ainsi, les grains de zirconie formés présenteraient une structure colonnaire à 1800 K, contrairement aux grains d'hafnie qui seraient équiaxes. La diffusion de l'oxygène serait donc facilitée dans le cas de la zirconie et la pression partielle d'oxygène sous la surface serait supérieure par rapport aux matériaux à base de HfB<sub>2</sub>. Par conséquent, la formation de silice deviendrait prédominante vis-à-vis de l'oxydation active de SiC dans le cas de Z70S30 et inversement pour H80S20. Un schéma, représentant les différentes étapes prédominantes lors de l'oxydation du composite Z70S30, est présenté en **Figure IV - 51**.

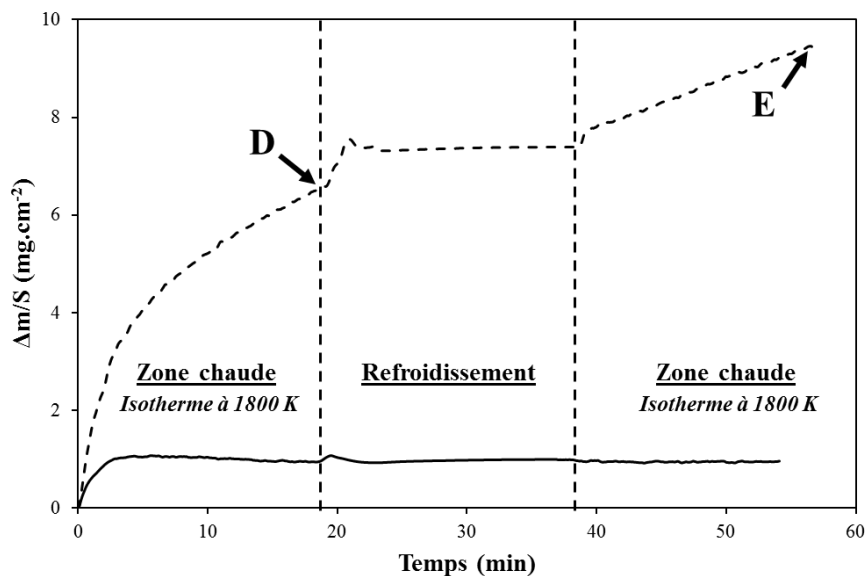


**Figure IV - 51. Schéma montrant la formation d'une couche partiellement déplétée en Si dans le cas du composite Z70S30 traité à 1800 K pendant 20 min.**

Finalement, aux premiers instants du palier isotherme à 1800 K, le verre de silice modifié se formerait et recouvrirait le matériau. La pression partielle d'oxygène sous la surface chuterait donc brutalement et entraînerait une oxydation active des grains de SiC en profondeur. Les grains de zirconie formés sous la surface à cette température présentant une structure colonnaire, faciliteraient la diffusion de l'oxygène par rapport à des morphologies de grains équiaxes. Ceci entraînerait une augmentation de la pression partielle d'oxygène dans cette zone et permettrait à la réaction entre SiO<sub>(g)</sub> et l'oxygène disponible de devenir prépondérante devant l'oxydation active de SiC. La couche externe serait donc alimentée en silice grâce à ce phénomène et ceci expliquerait la couche épaisse de verre mesurée.

#### 4.4. Comportement au cyclage à 1800 K

Dans la section précédente, l'évolution parabolique du signal thermogravimétrique en fin de palier isotherme à 1450 K, 1550 K et 1800 K a été mise en évidence. Ce régime a été défini comme étant moins bénéfique pour la protection contre l'oxydation par rapport aux régimes constants observés dans le cas du composite H80S20 jusqu'à 1850 K. Ainsi, l'échantillon Z70S30 est moins résistant à l'oxydation que H80S20 jusqu'à 1800 K lors d'un cycle simple. Une comparaison des signaux thermogravimétriques de ces deux matériaux lors de deux traitements isothermes successifs de 2x20 min à 1800 K est présentée en **Figure IV - 52**.



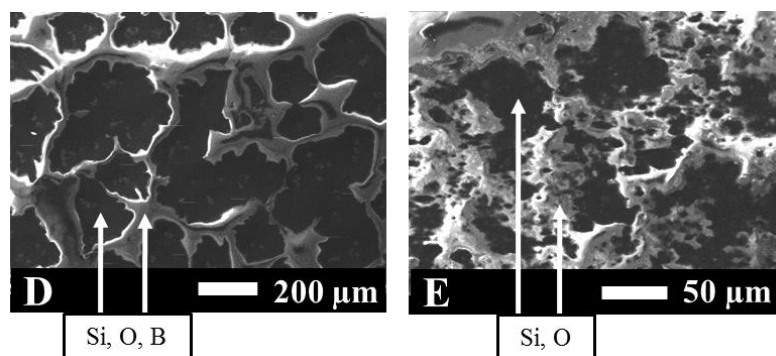
**Figure IV - 52.** Signaux thermogravimétriques des composites Z70S30 (----) et H80S20 (—) lors des deux traitements isothermes successifs de 20 min à 1800 K.

D'une manière générale, l'échantillon Z70S30 est soumis à des gains de masse supérieurs à ceux du composite H80S20. En analysant plus finement ces cinétiques, des régimes d'oxydation distincts sont observés pour les deux matériaux. Comme cela a été vu précédemment, le composite H80S20 suit un régime constant dès 5 min de palier isotherme à 1800 K, et ce, jusqu'à la fin du second traitement. Concernant l'échantillon Z70S30, des régimes différents sont observés entre le premier et le second traitement. Pour rappel, un régime parabolique a été mis en évidence dès 7 min sur le premier palier à 1800 K. Sur le second, les cinétiques d'oxydation obéissent à deux lois linéaires. Une première droite de pente  $0,47 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$  est observée pendant la première minute. A partir de la deuxième minute du palier isotherme, et ce jusqu'à la fin, le signal thermogravimétrique représente une seconde droite de pente  $0,11 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ . La différence de régime d'oxydation entre le

premier et le second traitement de 20 min dans le cas de l'échantillon Z70S30 met en évidence des changements de mécanismes. La compréhension de ces derniers peut s'appuyer sur un couplage entre l'analyse des cinétiques d'oxydation et la caractérisation des échantillons obtenus après un traitement simple de 20 min et un cyclage de 2x20 min.

#### 4.5. Mécanismes d'oxydation au cyclage à 1800 K

L'existence d'un régime parabolique entre 7 min et 20 min de palier lors du premier traitement à 1800 K est corrélé à la formation d'une couche semi-passivante en surface. La présence de deux régimes linéaires pendant le deuxième palier, quant à elle, met en évidence la formation d'une couche superficielle non-protectrice en surface. Le refroidissement brutal entre ces deux traitements pourrait être à l'origine de ces changements de mécanismes. En effet, il est possible que la couche en surface se soit modifiée sous l'effet de la trempe et que celle-ci ait perdu son caractère semi-protecteur acquis pendant le premier traitement isotherme. Ainsi, lors de la deuxième introduction à chaud, la première droite, de pente  $0,47 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ , pourrait correspondre à la reformation de cette couche en surface. La seconde, quant à elle, met en évidence un régime réactionnel plus lent ( $0,11 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ ). La compréhension de ces phénomènes lors du cyclage peut s'appuyer, tout d'abord, sur la caractérisation des états de surface. La **Figure IV - 53** représente les surfaces obtenues après oxydation à 1800 K pendant 20 min et 2x20 min dans le cas du composite Z70S30.



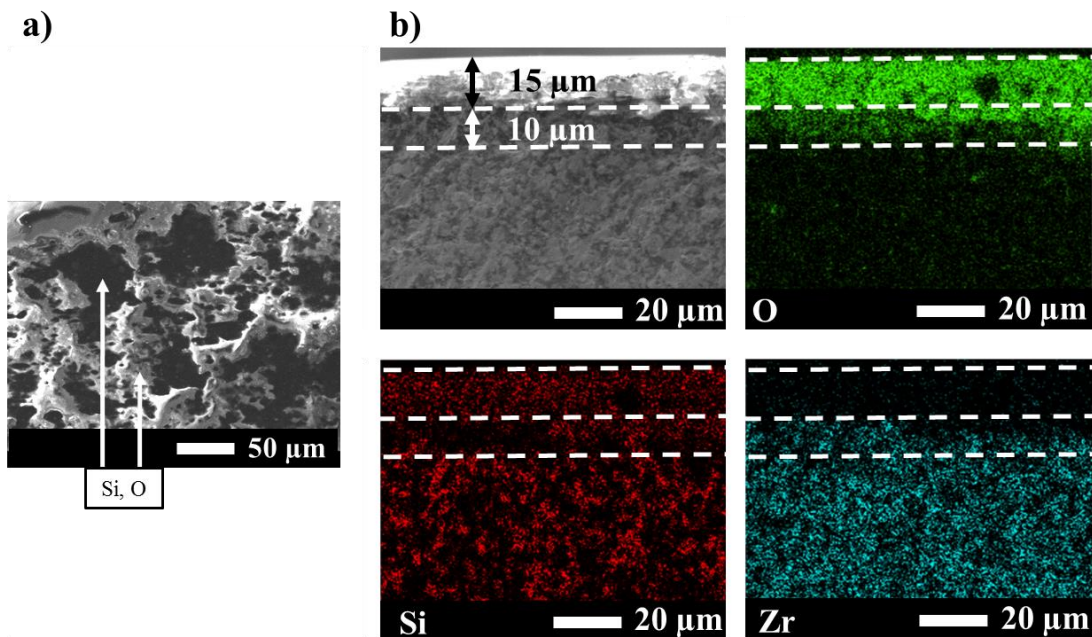
**Figure IV - 53. Surfaces oxydées du composite Z70S30 après un traitement isotherme en ATG à 1800 K pendant : 20 min (D) et 2x20 min (E).**

D'après les analyses EDS, alors qu'une phase vitreuse constituée des éléments Si, O et B est visible après 20 min d'exposition, elle n'est composée que de silicium et d'oxygène après un cyclage de 2x20 min. L'absence de l'élément B après le second traitement traduirait la volatilisation de l'oxyde de bore. Ceci montre l'influence du temps et du refroidissement sur les phénomènes d'oxydation dans le cas de l'échantillon Z70S30 et plus particulièrement



la cinétique de volatilisation des espèces gazeuses. Il est également possible que des fissures puissent se former suite à un tel refroidissement. Celles-ci pourraient être liées aux changements de variétés de la zircone.

La comparaison des couches oxydées après 20 min et 2x20 min de traitement à 1800 K permet également de mieux appréhender les mécanismes d'oxydation. Les sections caractérisées par MEB et EDS sont exposées en **Figure IV - 54**.



**Figure IV - 54.** Surface oxydée a) et cartographies EDS des éléments O, Si et Zr dans la section b) du composite Z70S30 après un traitement isotherme à 1800 K en ATG pendant 2x20 min.

Pour rappel, après un cycle simple de 20 min à 1800 K, la couche oxydée de l'échantillon Z70S30 est constituée de deux sous-couches distinctes (**Figure IV - 50**). Une première, d'épaisseur 11 µm, est composée de Si, O et B. La deuxième, quant à elle, correspond à une zone partiellement déplétée en Si constituée de zircone et son épaisseur est estimée à 13 µm. Des résultats similaires sont obtenues après un cyclage de 2x20 min à la même température. En effet, dans le cas d'un cyclage, l'épaisseur de la couche externe et de la sous-couche est estimée à 15 µm et 10 µm, respectivement. Les seules différences résident dans l'absence de bore dans la couche vitreuse et dans les épaisseurs mesurées. D'après ces valeurs, la couche externe vitreuse semble croître avec le temps, au détriment de la sous-couche. Il est donc envisageable que la réaction décrite par Parthasarathy *et al.* [87] mettant en jeu le monoxyde de silicium gazeux et l'oxygène pour former de la silice, soit le mécanisme prépondérant pendant le deuxième palier isotherme de 20 min à 1800 K. Ceci expliquerait, notamment, l'existence de l'évolution linéaire de la cinétique traduisant un régime réactionnel

associé à la formation de silice. Finalement, sur le second palier isotherme de 20 min, il est envisageable que la couche externe de silice se développe grâce à la réaction entre l'oxygène disponible et le SiO<sub>(g)</sub> issu d'une oxydation active partielle des grains de SiC en profondeur. Ce phénomène est possible seulement si la pression partielle d'oxygène dans cette zone est suffisamment élevée.

Pour conclure cette partie, la présence d'un régime réactionnel pendant le second cycle est bien en accord avec l'analyse de l'épaisseur des couches oxydées. En effet, comme le montrent les **Figure IV - 50** et **Figure IV - 54**, aucune variation notable de l'épaisseur totale de la couche oxydée n'a été mise en évidence après un traitement simple de 20 min et un cyclage de 2x20 min. D'après ces observations, le régime réactionnel serait associé à la réaction entre SiO<sub>(g)</sub> et O<sub>2(g)</sub> à l'interface entre la couche déplétée et la couche externe, entraînant la formation de silice et donc un gain de masse. Ceci serait favorisé par la morphologie colonnaire des grains de zircone formés. La silice produite alimenterait la couche vitreuse et impliquerait une augmentation de son épaisseur.

## 5. Conclusion

Ce **Chapitre 4** avait pour vocation principale l'étude du comportement à l'oxydation des composites HfB<sub>2</sub>-SiC et ZrB<sub>2</sub>-SiC dans des conditions aéronautiques. Afin de simuler ces environnements sévères, les matériaux ont été traités en régime isotherme jusqu'à 2000 K, sous oxygène moléculaire, à pression atmosphérique, pendant 20 min. Ce travail a permis de déterminer, pour chaque système, le matériau possédant la meilleure tenue à l'oxydation et de définir sa température maximale d'utilisation. Les deux meilleures compositions des échantillons ont ensuite été soumises à un cyclage à cette température afin de mieux appréhender leur comportement à des environnements extrêmes successifs. Des mécanismes d'oxydation ont pu être mis en évidence en couplant l'étude des cinétiques d'oxydation obtenues par les analyses thermogravimétriques et la caractérisation des matériaux *post-mortem* à l'aide de plusieurs techniques complémentaires (microscopie électronique à balayage, analyse dispersive en énergie, diffraction des rayons X, spectroscopies Raman et de photo-électrons X).

- Dans le système HfB<sub>2</sub>-SiC, le composite H80S20 (80 % vol. HfB<sub>2</sub> + 20 % vol. SiC) a présenté un comportement stable pendant les isothermes jusqu'à 1850 K aussi bien lors d'un



cycle simple de 20 min, que pendant un cyclage de 2x20 min. En effet, un régime constant, traduisant une compensation entre les gains de masse liés à la formation de phases condensées et les pertes de masse provenant de la volatilisation d'espèces gazeuses, a été mis en évidence. Après un traitement à 1850 K, le composite H80S20 présente une couche de silice modifiée en surface dans laquelle surnagent des cristaux d'hafnie et des grains de sesquioxyde de bore. Cette silice modifiée a été caractérisée par spectroscopie Raman et les analyses XPS ont permis d'affirmer qu'il ne s'agit pas d'un verre borosilicaté alors que celui-ci a souvent été proposé dans la littérature. La sous-couche oxydée formée est constituée uniquement d'hafnie monoclinique poreuse. Cette zone, souvent présentée dans la littérature, est dite « déplétée en Si ». Son existence s'explique par une faible pression partielle d'oxygène sous la surface entraînant une oxydation active de SiC et donc la formation et le départ de SiO<sub>(g)</sub>. Afin de pouvoir proposer des mécanismes d'oxydation, les diagrammes de volatilité ont été établis pour venir en appui à ce travail expérimental. L'élaboration de ceux-ci, à différentes températures, est détaillée en **Annexe 3**. La **Figure IV - 55** représente le diagramme de volatilité du système HfB<sub>2</sub>-SiC-O<sub>2</sub> à 1850 K. Les domaines de prédominance des phases gazeuses et condensées sont identifiés en fonction de la pression partielle d'oxygène [77]. Ce diagramme permet d'affirmer, qu'à 1850 K et à pression atmosphérique, les espèces majoritaires sont les suivantes : HfO<sub>2(s)</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3(l,g)</sub> et SiO<sub>2(l)</sub>. Ces conditions de température et de pression correspondent à celles présentes en surface du matériau et la prédiction des espèces formées est bien en accord avec les résultats expérimentaux obtenus dans ce travail. De plus, il a été expliqué que la présence d'une phase vitreuse protectrice en surface limite la diffusion de l'oxygène en profondeur, entraînant donc la formation d'un gradient de pression partielle de dioxygène au sein du matériau. Le diagramme de volatilité indique que, lorsque PO<sub>2</sub> diminue jusqu'à atteindre 10<sup>-9</sup> Pa, l'espèce gazeuse majoritaire devient B<sub>2</sub>O<sub>2(g)</sub>, puis SiO<sub>(g)</sub> de 10<sup>-19</sup> à 10<sup>-10</sup> Pa. Dans la mesure où la formation d'une couche déplétée en Si, liée à l'oxydation active du carbure de silicium, a été mise en évidence dans le cas du composite H80S20 traité à 1850 K, il est envisageable que la pression partielle d'oxygène présente dans cette couche soit comprise entre 10<sup>-19</sup> et 10<sup>-10</sup> Pa. Par ailleurs, d'après ce diagramme de volatilité, l'espèce gazeuse B<sub>2</sub>O<sub>2</sub> devrait se former dans la couche, lorsque la pression partielle d'oxygène est comprise dans l'intervalle 10<sup>-10</sup>-10<sup>-9</sup> Pa. Toutefois, la formation de celle-ci n'a pas été mise en évidence expérimentalement.

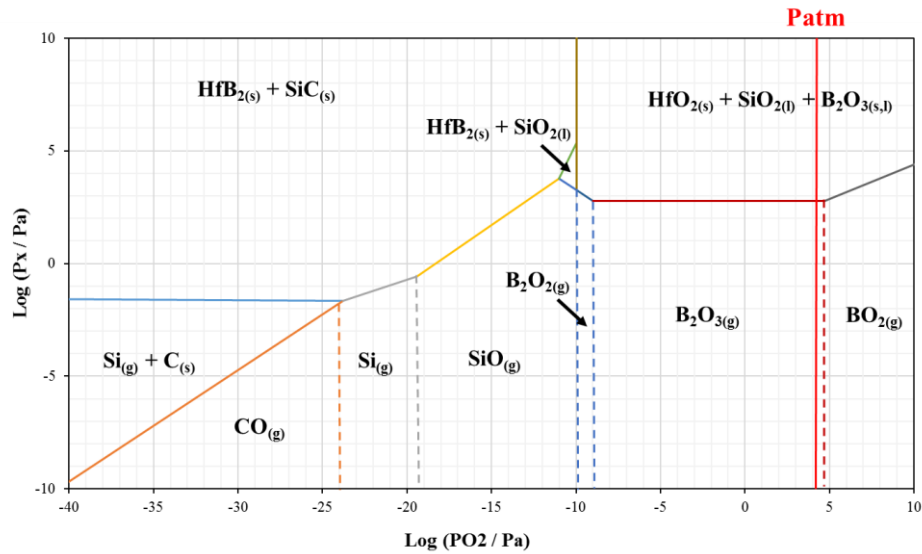


Figure IV - 55. Diagramme de volatilité du système HfB<sub>2</sub> – SiC – O<sub>2</sub> à 1850 K.

Suite au couplage entre les résultats expérimentaux et l'étude des diagrammes de volatilité, des mécanismes d'oxydation concernant l'échantillon H80S20 traité à 1850 K pendant deux cycles de 20 min peuvent être proposés et ceux-ci sont représentés en **Figure IV - 56**.

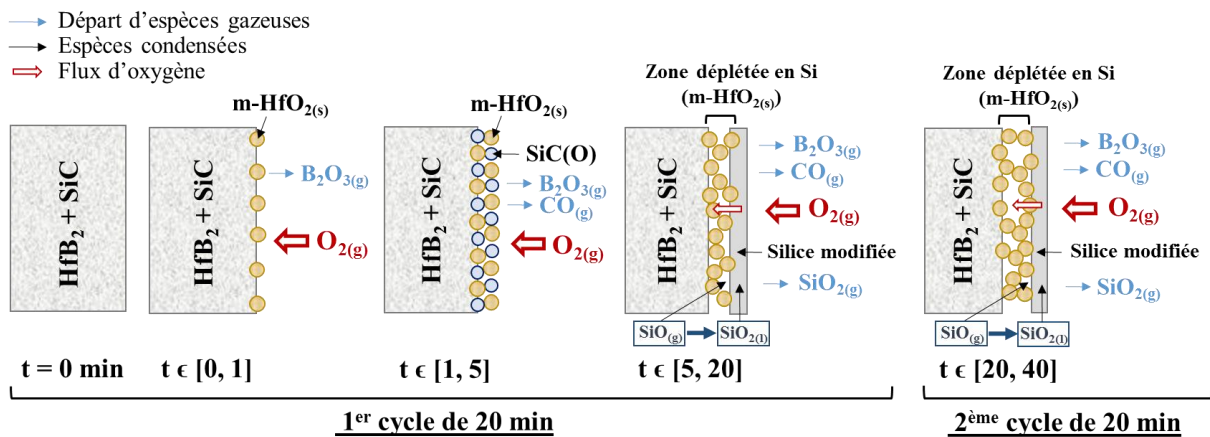
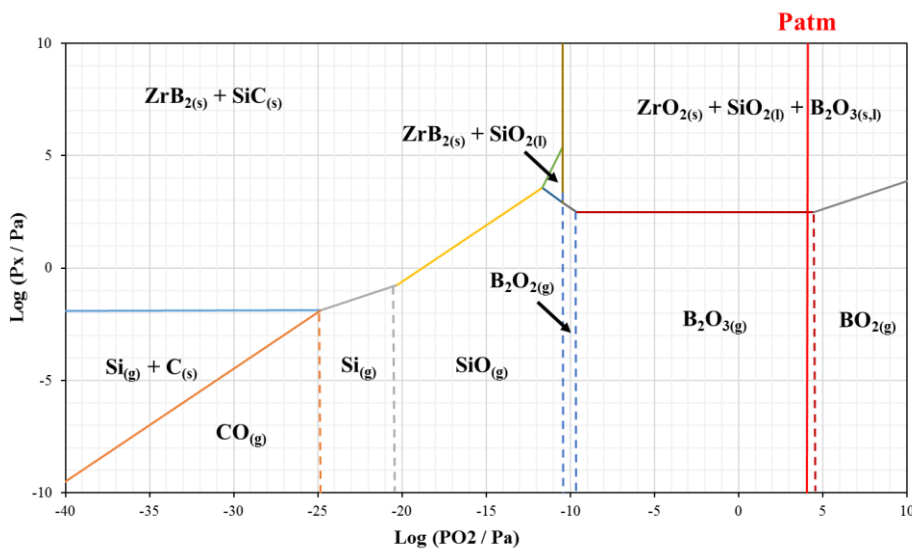


Figure IV - 56. Schématisation des mécanismes d'oxydation mis en évidence dans ce travail dans le cas du composite H80S20 traité à 1850 K pendant un cycle simple et au cyclage.

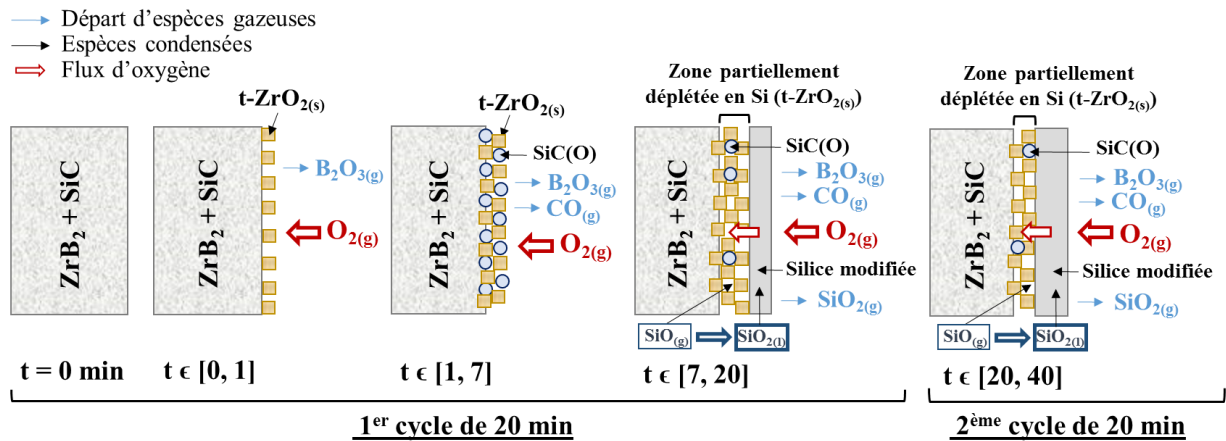
- Concernant les matériaux à base de ZrB<sub>2</sub>, la meilleure tenue à l'oxydation a été obtenue pour le composite Z70S30 (70 % vol. ZrB<sub>2</sub> + 30 % vol. SiC). Le comportement de ce matériau est différent de l'échantillon H80S20. En effet, lors des cycles isothermes simples de 20 min, des gains de masse supérieurs et des régimes paraboliques ont été identifiés, jusqu'à 1800 K. Ces derniers mettent en exergue un régime diffusionnel traduisant la croissance d'une couche partiellement déplétée en Si. Il a été supposé que cette dernière se forme, dans un premier temps, grâce à la présence d'une couche protectrice en surface diminuant la pression partielle

d'oxygène dans les sous-couches et entraînant l'oxydation active des grains de SiC. Dans un second temps, l'augmentation de la pression partielle d'oxygène en profondeur a été attribuée à la formation de zircone quadratique très poreuse, facilitant la diffusion de l'oxygène. L'hypothèse d'une oxydation passive du carbure de silicium a donc été proposée et appuyée par l'existence de grains partiellement oxydés. Par conséquent, la formation de silice à partir de SiO<sub>(g)</sub> et de O<sub>2(g)</sub> deviendrait le mécanisme prépondérant. Ceci impliquerait un ralentissement de l'oxydation active de SiC et donc la formation d'une couche partiellement déplétée en Si. De manière identique au composite H80S20, le diagramme de volatilité, présenté en **Figure IV - 57** et concernant le système ZrB<sub>2</sub>-SiC-O<sub>2</sub>, a appuyé l'ensemble de ces propositions.



**Figure IV - 57. Diagramme de volatilité du système ZrB<sub>2</sub> – SiC – O<sub>2</sub> à 1800 K.**

L'étude du comportement de ce composite au cyclage à 1800 K a montré un changement de mécanisme d'oxydation probablement dû à la dégradation (fissures, changement brutal de variété de la zircone) du matériau lors de la trempe entre deux cycles. Un régime linéaire, mettant en évidence un régime réactionnel, a été identifié lors du deuxième cycle. Celui-ci a été expliqué par la croissance de la couche externe de silice modifiée au détriment de la sous-couche partiellement déplétée en Si, grâce à la réaction entre SiO<sub>(g)</sub> et l'oxygène moléculaire disponible en profondeur. Une représentation des mécanismes d'oxydation mis en évidence dans ce travail dans le cas du composite Z70S30 traité à 1800 K pendant deux cycles de 20 min est présentée en **Figure IV - 58**.



**Figure IV - 58.** Schématisation des mécanismes d'oxydation mis en évidence dans ce travail dans le cas du composite Z70S30 traité à 1800 K pendant un cycle simple et au cyclage.

Ces résultats mettent en évidence des mécanismes d'oxydation différents entre ces deux systèmes. L'analyse des cinétiques a d'ailleurs montré des comportements distincts en partant de compositions initiales identiques. D'après le **Chapitre 3**, des matériaux homogènes en termes de microstructure et de densité relative ont été obtenus dans les deux systèmes HfB<sub>2</sub>-SiC et ZrB<sub>2</sub>-SiC. La différence de comportement à l'oxydation semble donc provenir de la nature même du diborure et cela pourrait s'expliquer par les transformations subies par les oxydes condensés formés (HfO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub>) issus de l'oxydation de HfB<sub>2</sub> et ZrB<sub>2</sub>. En effet, le passage d'une structure monoclinique à quadratique se produit à des températures différentes pour l'hafnie et la zircone, 1973 K [17] et 1373 K [9], respectivement. Il a été précisé, dans le **Chapitre 1**, que cette transformation allotropique est caractérisée par une diminution du volume de solide de 3,5 % pour l'hafnie et de 5 % pour la zircone. Cet écart significatif conduit donc à une augmentation de la porosité supérieure dans le cas de la zircone. Finalement, à 1850 K, le composite H80S20 présenterait une meilleure tenue à l'oxydation que Z70S30 grâce à la présence d'hafnie monoclinique. La zircone formée dans le cas de l'échantillon Z70S30, quant à elle, sous sa forme quadratique dès 1373 K est poreuse, facilitant ainsi la diffusion de l'oxygène moléculaire dans le matériau. Ces phénomènes de transformations allotropiques seraient donc responsables du comportement à l'oxydation des systèmes HfB<sub>2</sub>-SiC et ZrB<sub>2</sub>-SiC.

**Pour conclure, l'utilisation, dans les conditions aéronautiques, du composite H80S20 serait préférable à celle de l'échantillon Z70S30 dans la mesure où celui-ci présente un comportement stable au cyclage jusqu'à 1850 K sous oxygène moléculaire.**

Dans ce chapitre, l'interprétation des résultats s'est appuyée sur des épaisseurs de couches développées et, par conséquent, sur des pourcentages volumiques d'oxydes formés. Afin d'aboutir à une approche plus quantitative de l'oxydation de ces matériaux, une réflexion sur des proportions molaires serait à mener, notamment pour se rapprocher des études déjà réalisées dans la littérature.



## **Chapitre V : Comportement des composites HfB<sub>2</sub>-SiC et ZrB<sub>2</sub>-SiC sous oxygène atomique**

## 1. Introduction

Actuellement, la protection des véhicules hypersoniques représente un réel défi pour les applications aérospatiales, notamment lors des rentrées atmosphériques. En effet, celles-ci entraînent la formation d'une onde de choc entre la couche de l'atmosphère et l'appareil, produisant des espèces excitées (ions, atomes, molécules et électrons) et un flux thermique convectif menant à des attaques chimiques et physiques du matériau. Toutefois, dans ce travail, les contraintes mécaniques engendrées par de tels phénomènes ne seront pas évaluées.

Comme cela a été vu dans le **Chapitre 1**, les composites carbonés sont utilisés notamment pour leurs faibles densités et coefficients de dilatation thermique, ainsi que pour leurs ténacités et conductivités thermiques élevées. Cependant, leur forte sensibilité à l'oxygène dès 673 K nécessite l'ajout d'une protection externe résistante au phénomène d'oxydation à très haute température. Les composites HfB<sub>2</sub>-SiC et ZrB<sub>2</sub>-SiC ont été définis, dans le **Chapitre 1**, comme étant prometteurs pour ces domaines d'application, notamment de par leur bonne résistance à l'oxydation à haute température grâce à la formation d'une couche vitreuse protectrice en surface limitant la diffusion de l'oxygène dans le matériau.

L'objectif de ce **Chapitre 5** est de comprendre le comportement à l'oxydation de ces composites lors des conditions de rentrées atmosphériques en étudiant l'influence des paramètres suivants : la nature du diborure, la composition initiale, la température d'oxydation ainsi que la nature de l'atmosphère oxydante (oxygène atomique ou moléculaire). Il est à noter que toutes ces comparaisons pourront être menées de manière pertinente dans la mesure où les matériaux de départ sont homogènes en termes de microstructure et de densité relative. Ce travail, nécessaire pour une confrontation des résultats, a été présenté dans le **Chapitre 3**.

Dans une première partie, une approche macroscopique de l'oxydation des composites HfB<sub>2</sub>-SiC et ZrB<sub>2</sub>-SiC sera présentée. Les deux sections suivantes viseront à détailler successivement le comportement à l'oxydation de ces matériaux par une approche microscopique. Enfin, une comparaison de la tenue à l'oxydation avec et sans plasma, c'est-à-dire sous oxygène moléculaire et atomique, sera exposée. Cette étude permettra de comprendre l'influence de la nature de l'atmosphère sur le comportement à l'oxydation des composites à base de HfB<sub>2</sub> et de ZrB<sub>2</sub>.



## 2. Oxydation des composites HfB<sub>2</sub>-SiC et ZrB<sub>2</sub>-SiC sous oxygène atomique (MESOX)

Pour rappel, les conditions aérospatiales ont été approchées à l'aide du dispositif MESOX placé au foyer d'un four solaire. Ce montage permet de soumettre des matériaux à de très hautes températures (jusqu'à 2500 K), à de faibles pressions totales d'air (de 100 à 5000 Pa ;  $P_{O_2} = 20 - 1000 \text{ Pa}$  ;  $P_O = 33 - 1667 \text{ Pa}$ ) et à une atmosphère constituée de différentes espèces excitées. Néanmoins, comme cela a été vu dans le **Chapitre 1**, les molécules de O<sub>2</sub> se dissocient à plus faibles enthalpies que les molécules de N<sub>2</sub>. Les phénomènes mettant en jeu l'azote, espèce présente en plus grande quantité dans l'air, ne seront donc pas pris en compte dans l'étude des mécanismes. De plus, les réactions chimiques engendrées par les autres espèces présentes en plus faible quantité seront considérées comme étant négligeables. Finalement, il sera supposé que l'atmosphère dissociée obtenue à l'aide du plasma est constituée principalement d'atomes d'oxygène O très réactifs. Le taux de dissociation des molécules d'oxygène est estimé à environ 70-80 %.

Afin de reproduire les conditions de rentrées atmosphériques de la manière la plus pertinente possible, une pression totale d'air de 1000 Pa a été choisie et les traitements ont été réalisés, pendant 5 min, à 1800 K, 2000 K et 2200 K. Pour rappel, la valeur de 1800 K a été retenue car elle correspond, d'après la littérature [21], [23], à la présence d'un verre protecteur en surface. Les deux plus hautes, 2000 K et 2200 K, ont été choisies afin de tester les matériaux dans des conditions encore plus extrêmes et de se rapprocher des conditions d'utilisation réelles de température. Des temps de paliers isothermes de 5 min et des pressions totales d'air de 1000 Pa ont été retenus puisque ceux-ci correspondent à des conditions particulièrement extrêmes imposées par les rentrées atmosphériques.

Dans une première partie, le choix des deux compositions à étudier pour chacun des systèmes sera justifié. Une seconde partie s'attachera à présenter une approche macroscopique de l'influence du système et de la composition sur le comportement à l'oxydation sous oxygène atomique.

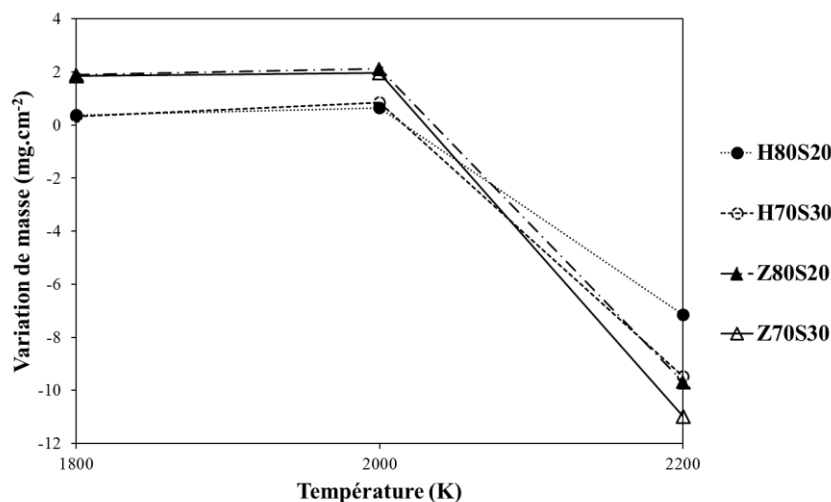
### 2.1. Choix des compositions à étudier

Le **Chapitre 4** a permis de mieux comprendre l'influence de la composition initiale et de la nature du diborure sur le comportement à l'oxydation en présence d'oxygène moléculaire. La composition présentant la meilleure tenue à l'oxydation a été définie pour

chaque système. Dans le cas des matériaux à base de HfB<sub>2</sub>, le composite H80S20 a montré un comportement stable jusqu'à 1850 K, et ce, même lors d'un cyclage thermique. Concernant le système ZrB<sub>2</sub>-SiC, la meilleure tenue à l'oxydation a été obtenue pour l'échantillon Z70S30 jusqu'à 1800 K. En raison des gains de masse trop élevés pendant les traitements simples de 20 min et successifs de 2x20 min, ce composite n'a pas été étudié à plus haute température. Finalement, l'échantillon H80S20 a été défini comme étant le plus résistant à l'oxydation parmi tous les matériaux HfB<sub>2</sub>-SiC et ZrB<sub>2</sub>-SiC étudiés. Ces résultats ont conduit à cibler deux compositions par système (80 % vol. MeB<sub>2</sub> + 20 % vol. SiC et 70 % vol. MeB<sub>2</sub> + 30 % vol. SiC, avec Me = Hf ou Zr) à étudier sous oxygène atomique. Au total, quatre échantillons seront traités pendant 5 min, sous une pression totale d'air de 1000 Pa et sous oxygène atomique : H80S20, H70S30, Z80S20 et Z70S30.

## 2.2. Influence du système et de la composition sur le comportement à l'oxydation : approche macroscopique

La **Figure V - 1** représente l'évolution du gain de masse des quatre composites d'intérêt mesuré après les traitements isothermes de 5 min sous oxygène atomique.

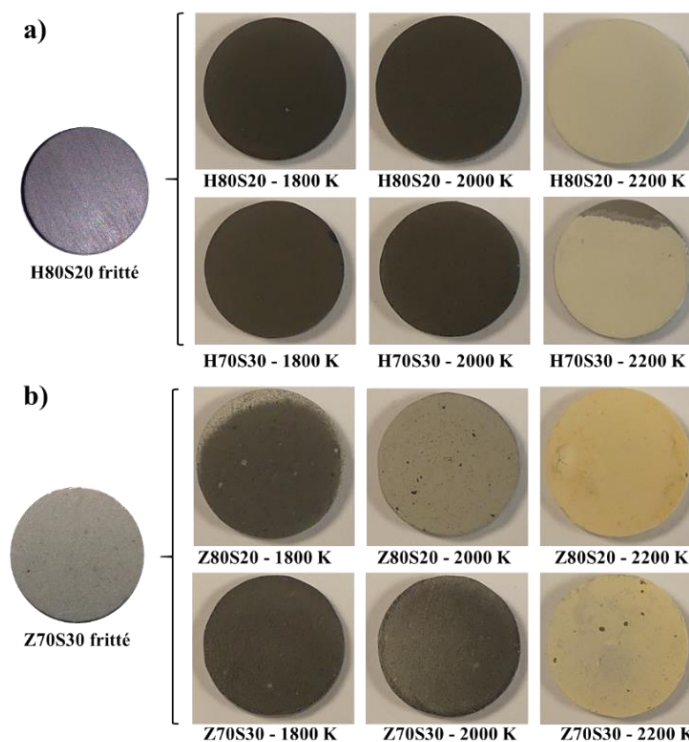


**Figure V - 1. Evolution du gain de masse en fonction de la température et de la composition pour les quatre composites oxydés au MESOX : H80S20, H70S30, Z80S20 et Z70S30.**

Deux parties distinctes sont observées sur ce graphique, avant et après 2000 K. Entre 1800 K et 2000 K, les quatre matériaux semblent être très peu sensibles à l'oxydation et ceci se traduit par de faibles gains de masse. Une observation plus fine des valeurs montre que les deux composites du système HfB<sub>2</sub>-SiC sont soumis à des gains de masse inférieurs à ceux des matériaux à base de ZrB<sub>2</sub>. A titre d'exemple, des valeurs de 0,3 mg.cm<sup>-2</sup> et 0,8 mg.cm<sup>-2</sup> sont relevées pour l'échantillon H80S20 contre 1,8 mg.cm<sup>-2</sup> et 2,1 mg.cm<sup>-2</sup> pour Z80S20, à 1800 K

et 2000 K, respectivement. De 2000 K à 2200 K, une perte brutale de masse est observée. Ce constat met en évidence une vulnérabilité des quatre matériaux à 2200 K. Il est à noter que l'échantillon H80S20 présente la plus faible perte de masse à cette température.

Les vues macroscopiques des quatre composites oxydés aux trois températures sont présentées en **Figure V - 2**. L'état des échantillons est bien différent à 2200 K par rapport aux deux autres températures. Pour tous les matériaux, une surface claire et irrégulière est observée à 2200 K. Dans le cas du système HfB<sub>2</sub>-SiC, les surfaces paraissent similaires à 1800 K et 2000 K, alors que la température semble avoir une influence plus significative sur l'état des matériaux à base de ZrB<sub>2</sub>.



**Figure V - 2. Vues macroscopiques des composites a) HfB<sub>2</sub>-SiC et b) ZrB<sub>2</sub>-SiC traités sous oxygène atomique au MESOX à 1800 K, 2000 K et 2200 K. Comparaison avec un matériau non-oxydé.**

L'étude du comportement à l'oxydation dans ces conditions nécessite une caractérisation plus fine des matériaux obtenus. Dans les prochaines sections, les deux systèmes seront étudiés séparément.

### 3. Etude du comportement du système HfB<sub>2</sub>-SiC sous oxygène atomique

Dans cette partie, les deux composites H80S20 et H70S30, exposés aux trois températures (1800 K, 2000 K et 2200 K), sous une pression totale d'air de 1000 Pa ( $P_{O_2} = 200 \text{ Pa}$ ;  $P_O = 333 \text{ Pa}$ ) et une atmosphère hautement réactive constituée principalement d'oxygène atomique, seront caractérisés. Dans la mesure où la pression totale d'air (1000 Pa), le temps de palier (5 min) et la nature de l'atmosphère (oxygène atomique) seront conservés pour l'ensemble des traitements présentés dans cette partie, ces paramètres ne seront pas précisés dans la suite de cette étude. En revanche, plusieurs températures de traitement seront imposées (1800 K, 2000 K et 2200 K), les valeurs seront donc explicitées pour chaque essai.

Une première approche consistera à évaluer l'influence de la température sur le comportement des deux échantillons (H80S20 et H70S30) soumis à de telles conditions. Une seconde partie étudiera l'effet de la composition initiale sur la tenue à l'oxydation des composites. Cette étude opposera les deux matériaux d'intérêt et permettra de déterminer celui qui présente la meilleure résistance à l'oxydation dans ces conditions ainsi que sa température maximale d'utilisation.

#### 3.1. Influence de la température

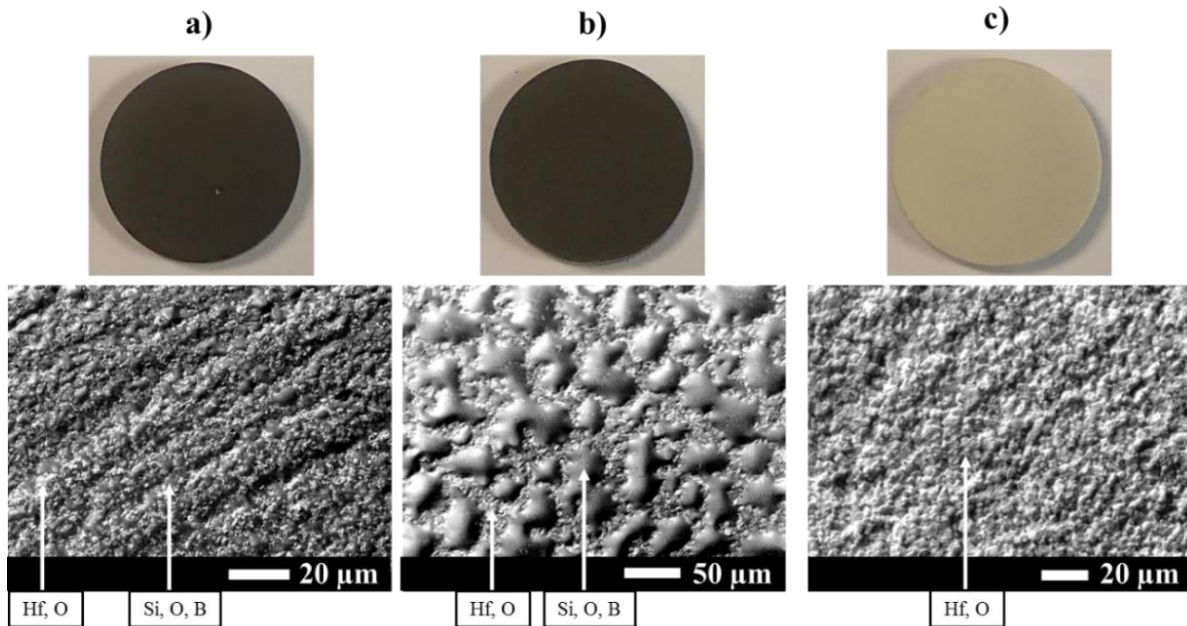
Dans cette première partie, les surfaces et les sections oxydées seront caractérisées à l'aide de différentes techniques complémentaires (microscopie électronique à balayage, analyse dispersive en énergie, diffraction des rayons X, spectroscopies Raman et de photoélectrons X).

##### 3.1.1. Sur les surfaces oxydées

###### 3.1.1.1. Cas du composite H80S20

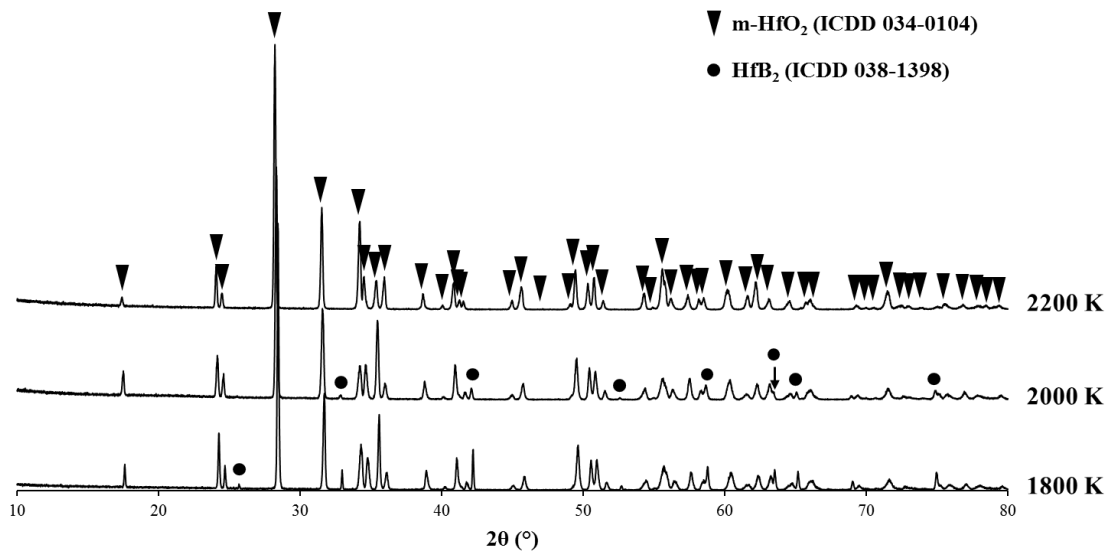
La **Figure V - 3** regroupe les observations microscopiques ainsi que les analyses EDS réalisées sur les surfaces du composite H80S20 oxydé aux trois températures. A 1800 K et 2000 K, une phase vitreuse sous la forme de « cloques » constituées des éléments Si, O et B repose sur une surface composée de Hf et de O. La seule différence entre ces deux micrographies réside dans la croissance des cloques avec l'élévation de la température. A

2200 K, la surface est dépourvue de phase vitreuse, seuls les éléments Hf et O ont été détectés. Il est également à noter que les grains visibles en surface semblent consolidés.



**Figure V - 3. Vues macroscopiques et microscopiques de la surface de l'échantillon H80S20 traité sous oxygène atomique au MESOX à : a) 1800 K, b) 2000 K et c) 2200 K.**

La diffraction des rayons X a été utilisée pour caractériser les phases cristallisées présentes sur ces surfaces. Les diffractogrammes obtenus sont exposés en **Figure V - 4**.

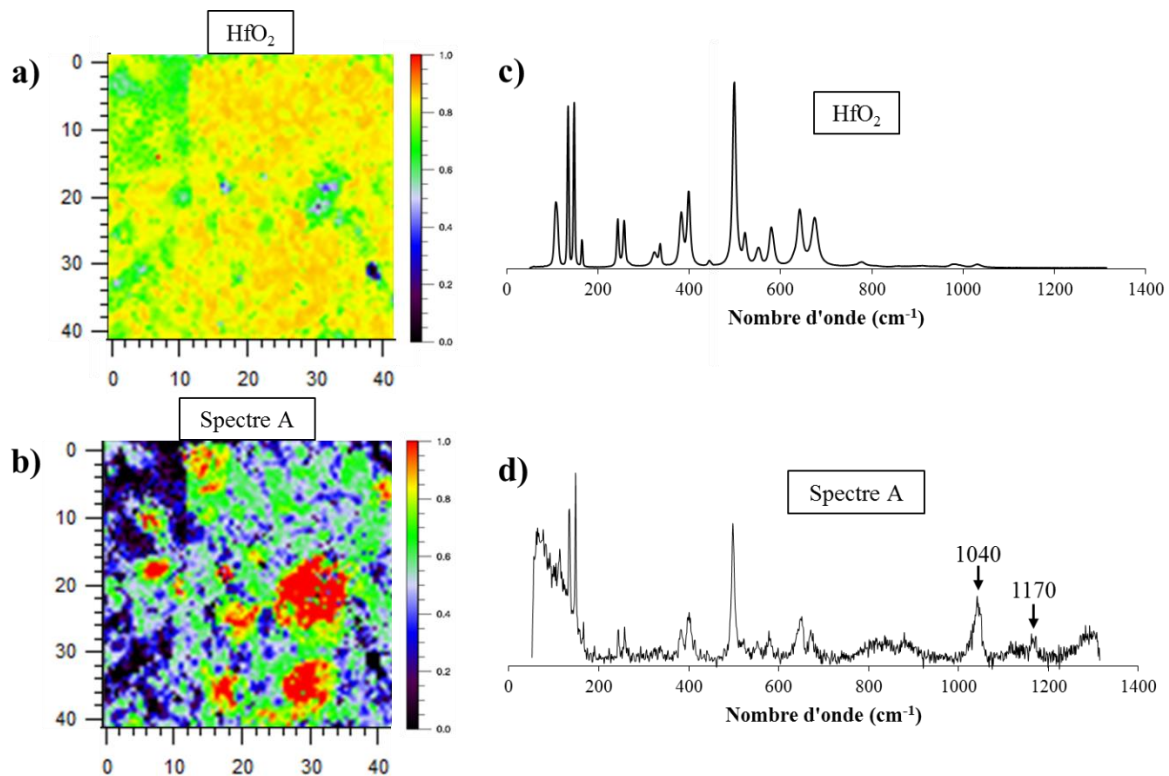


**Figure V - 4. Diffractogrammes de la surface du composite H80S20 traité sous oxygène atomique au MESOX à 1800 K, 2000 K et 2200 K.**

Ces diffractogrammes révèlent uniquement la présence du diborure d'hafnium et d'hafnie. Dans ces conditions d'oxydation, HfB<sub>2</sub> ne devrait pas être détecté en surface. Les

raies de diffraction associées sont probablement dues à la profondeur de pénétration du faisceau de rayons X qui peut révéler la présence de phases sous la surface. L'identification des raies de l'hafnie confirment bien les analyses EDS exposées précédemment. La diffraction des rayons X permet d'affirmer que l'hafnie est présente sous sa forme monoclinique. Pour rappel, sa transformation allotropique d'une structure monoclinique à quadratique, se produit à 1973 K. Or, cette transition est réversible, ce qui peut expliquer l'absence des raies de diffraction de l'hafnie quadratique sur la **Figure V - 4**.

Des phases à l'aspect vitreux ont été repérées par MEB et les analyses EDS n'ont permis d'identifier quels éléments chimiques les constituent. De plus, la technique de diffraction des rayons X utilisée ici ne révèle que des phases cristallisées. Des analyses par spectroscopie Raman ont donc été entreprises sur la surface de ces matériaux afin de mettre en évidence les vibrations des liaisons présentes dans les phases vitreuses. Dans la mesure où des résultats identiques ont été obtenus pour le composite H80S20 oxydé à 1800 K et 2000 K, seules les cartographies Raman réalisées à 2000 K sont présentées en **Figure V - 5**.



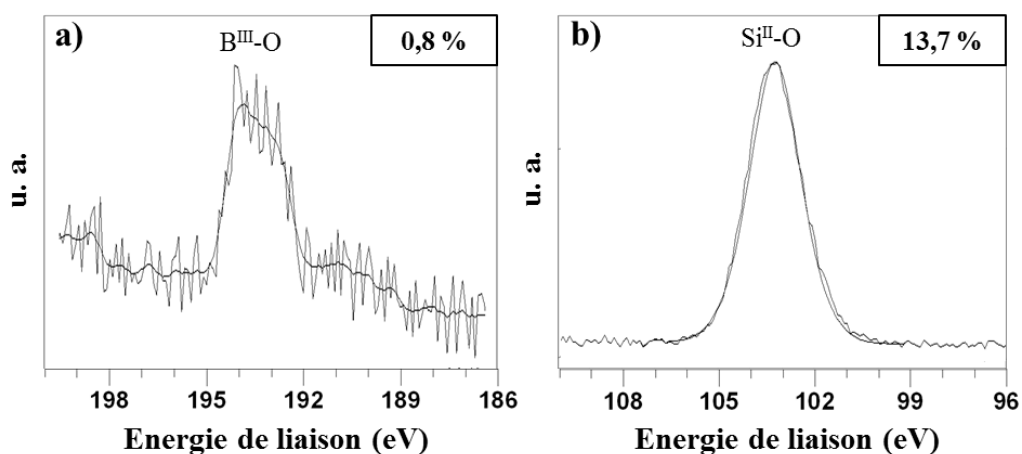
**Figure V - 5. Cartographies Raman de la surface du composite H80S20 traité à 2000 K a) et b) reconstruites par DCLS à partir : du spectre de référence de HfO<sub>2</sub> c) et du spectre expérimental A extrait du jeu de données d), respectivement.**

Ces deux cartographies Raman **a)** et **b)** ont été reconstruites par la méthode DCLS (Direct Classical Least Squares) à partir du spectre de référence de l'hafnie **c)** et du spectre



expérimental A extrait du jeu de données **d**), respectivement. Ce dernier contient non seulement les bandes de vibration de la liaison Hf-O, mais également deux nouvelles bandes. Avec l'aide de la littérature, ces dernières ont été associées à l'étirement de la liaison Si-O au sein de deux environnements différents : avec un atome d'oxygène non-pontant (Q<sup>3</sup>) pour la bande à 1040 cm<sup>-1</sup> [101] et uniquement des oxygènes pontants pour celle à 1170 cm<sup>-1</sup> (Q<sup>4</sup>) [108]. La première cartographie **a**) montre que l'hafnie est détectée partout en surface. La seconde **b**), quant à elle, met en évidence la présence ponctuelle de la vibration de la liaison Si-O. Dans la mesure où l'environnement Q<sup>3</sup> a été mis en évidence par cette technique, la liaison Si-O ne peut pas correspondre à une silice pure, mais davantage à une silice modifiée. La présence d'un oxygène non-pontant signifie donc que le silicium est lié à un autre atome. D'après le système étudié, il pourrait s'agir du bore et ceci pourrait caractériser un verre borosilicaté. En spectroscopie Raman, ce verre est souvent identifié grâce à l'existence d'une bande de vibration très intense à 935 cm<sup>-1</sup> [102]. Toutefois, cette dernière n'a pas été mise en évidence dans ce travail.

Des analyses XPS sur la surface de ce même échantillon ont donc été entreprises afin de statuer sur la nature du verre présent. Les résultats principaux sont présentés en **Figure V - 6**. Ceux-ci montrent l'existence des pics associés aux liaisons B<sup>III</sup>-O et Si<sup>II</sup>-O dans les composés B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub>, respectivement. Néanmoins, d'après les pourcentages calculés pour chacune de ces liaisons, le composé B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> semble être présent en très faible quantité par rapport à SiO<sub>2</sub>. Par ailleurs, d'après la littérature, le verre borosilicaté se caractérise, sur les spectres XPS, par la présence d'un pic à 101,8 eV [105] et ce dernier n'a pas été identifié dans le travail comme le montre la **Figure V - 6 b**).



**Figure V - 6.** Spectres XPS réalisés sur la surface de l'échantillon H80S20 oxydé au MESOX à 2000 K : a) B 1s et b) Si 2p<sub>1/2, 3/2</sub>.

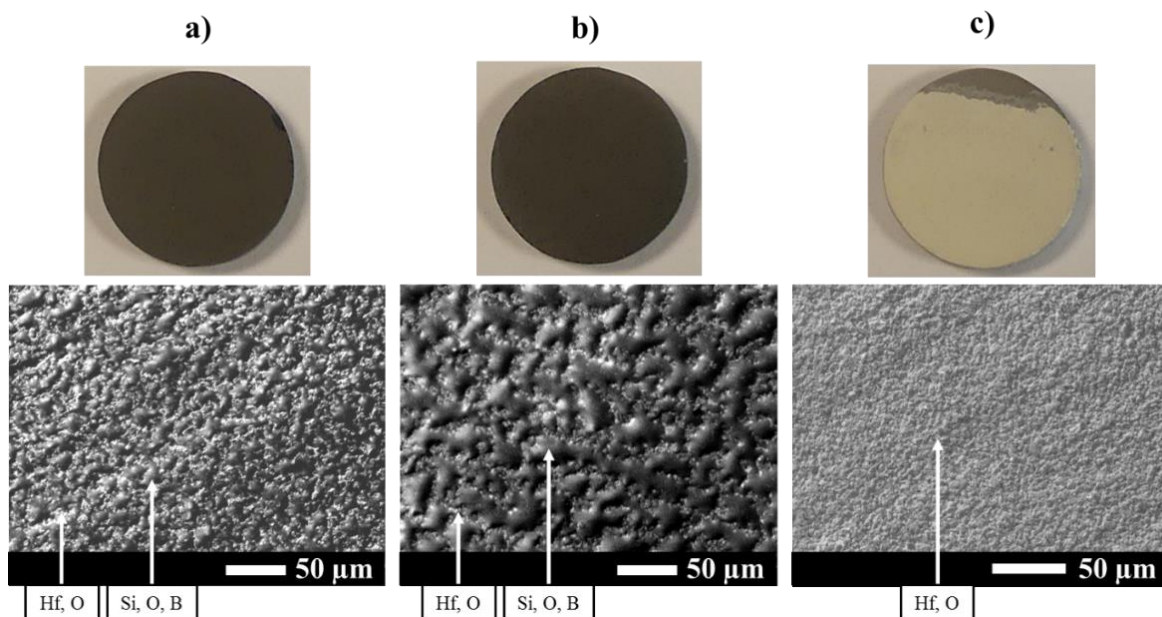


Finalement, les techniques de caractérisation complémentaires utilisées dans ce travail n'ont pas mis en évidence l'existence des liaisons caractéristiques d'un verre borosilicaté dans le cas du composite H80S20 traité au MESOX à 1800 K et 2000 K. En revanche, la présence d'un verre de silice dans lequel surnagent des grains de sesquioxyde de bore ainsi que des cristaux d'hafnie peut être supposée.

La comparaison des résultats obtenus dans cette partie et ceux présentés dans le **Chapitre 4** montre des différences dans la structure du verre de silice modifié caractérisé en surface de l'échantillon H80S20. En effet, l'environnement Q<sup>4</sup> du silicium, plus précisément lié à quatre oxygènes pontants, a été mis en évidence après un traitement à 1800 K et 2000 K dans le dispositif MESOX seulement. Les analyses effectuées sur la surface du composite H80S20 oxydé à 1850 K au REHPTS n'ont, quant à elles, révélé que des environnements Q<sup>3</sup>. Cette confrontation des résultats semble indiquer la présence d'une silice mieux structurée dans le cas de l'échantillon traité au MESOX, sous oxygène atomique. Il est donc envisageable que la nature de l'atmosphère oxydante ait une influence sur la formation du réseau vitreux dans de tels systèmes.

### 3.1.1.2. Cas du composite H70S30

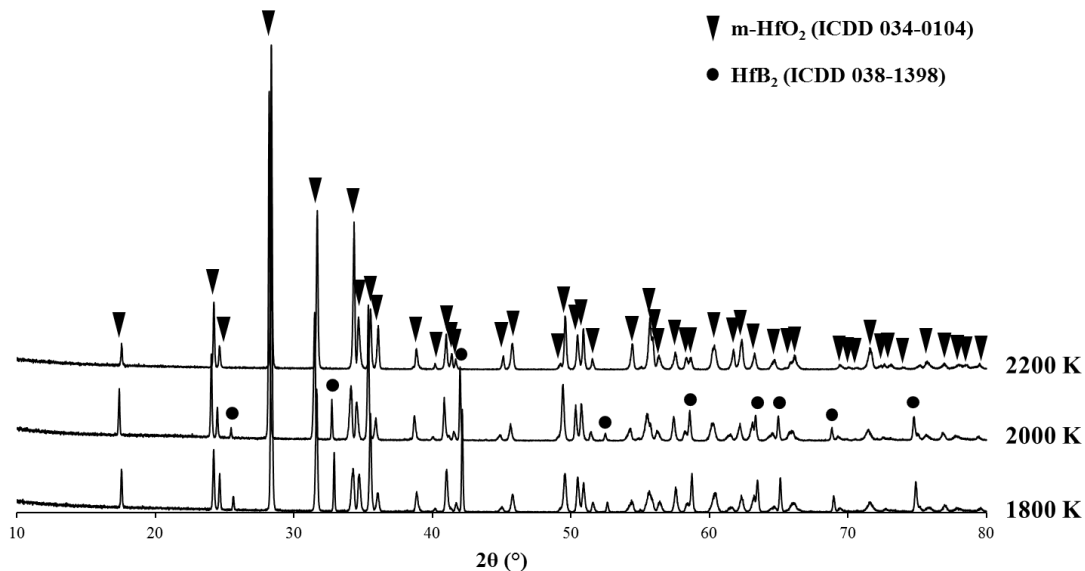
Dans le cas du composite H70S30, les surfaces oxydées et leur caractérisation par EDS sont présentées en **Figure V - 7**.



**Figure V - 7. Vues macroscopiques et microscopiques de la surface de l'échantillon H70S30 traité sous oxygène atomique au MESOX à : a) 1800 K, b) 2000 K et c) 2200 K.**

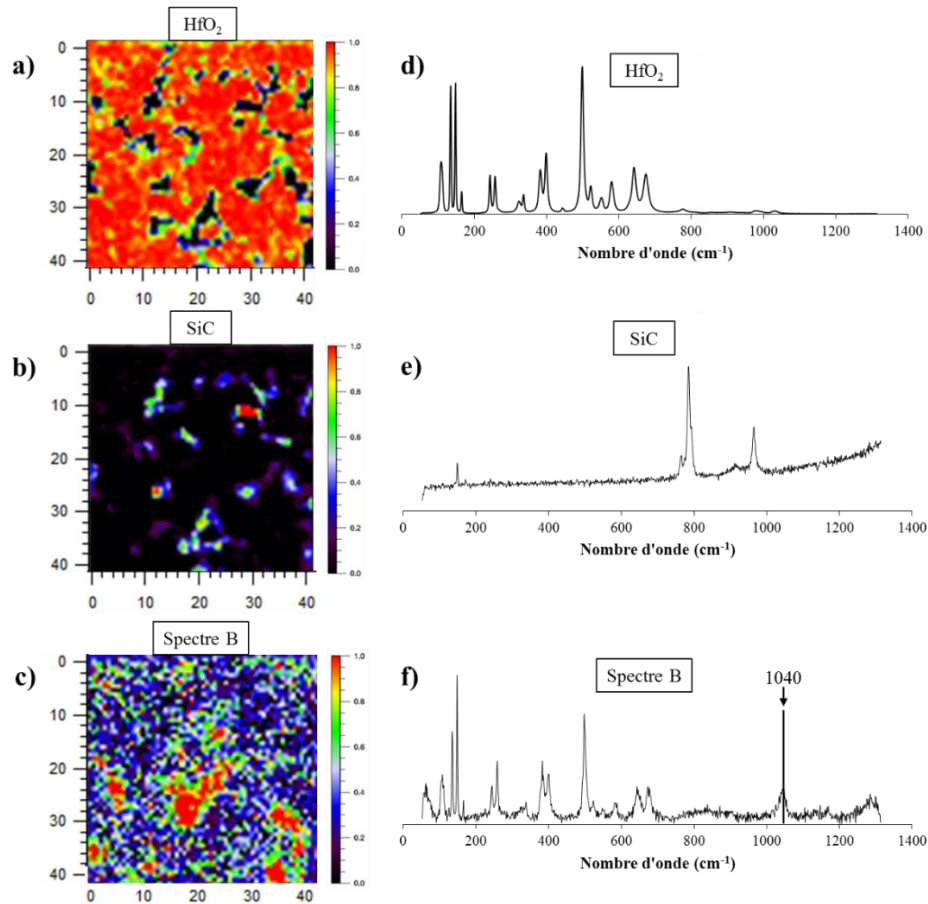
De manière similaire à ce qui a été observé pour l'échantillon H80S20, des cloques à l'aspect vitreux constituées des éléments Si, O et B sont détectées sur une surface composée d'hafnium et d'oxygène, à 1800 K et 2000 K. Une fois de plus, ces cloques grossissent avec l'élévation de la température. A 2200 K, une surface constituée uniquement d'hafnie est observée et ceci est confirmé par les analyses DRX de la **Figure V - 8**. D'après la micrographie c), les grains constituant la surface semblent consolidés, comme dans le cas de l'échantillon H80S20.

Pour cet échantillon, comme pour le composite H80S20, les raies de diffraction de l'hafnie quadratique n'ont pas été détectées. De plus, l'intensité des raies de HfB<sub>2</sub> diminue avec l'élévation de la température.



**Figure V - 8. Diffractogrammes du composite H70S30 oxydé au MESOX à 1800 K, 2000 K et 2200 K.**

Pour les mêmes raisons, l'échantillon H70S30 a été caractérisé par spectroscopie Raman et les résultats sont présentés en **Figure V - 9**.



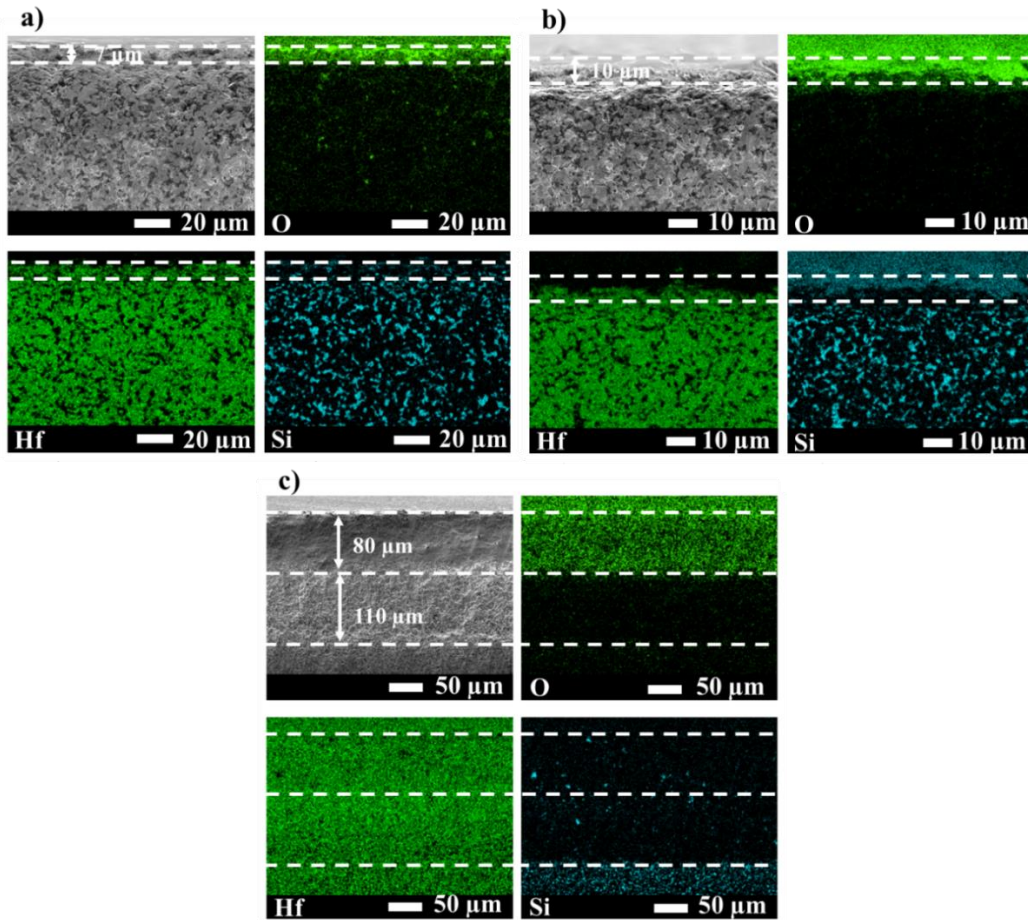
**Figure V - 9. Cartographies Raman de la surface du composite H70S30 traité à 1800 K a) et b) reconstruites par DCLS à partir : du spectre de référence de HfO<sub>2</sub> d) et de SiC e), respectivement. Cartographie Raman c) reconstruite sur l'intensité de la bande de vibration à 1040 cm<sup>-1</sup> f).**

D'après les cartographies, l'hafnie a été détectée sur la majorité de la surface. Des grains de carbure de silicium non-oxydés ont également été repérés et leur présence pourrait s'expliquer par la profondeur de pénétration du faisceau (quelques microns) dans le matériau qui peut détecter des phases sous la surface. Enfin, la bande de vibration à 1040 cm<sup>-1</sup>, identique à celle identifiée dans le cas du composite H80S20, a été repérée et la cartographie c) a été reconstruite sur l'intensité de cette bande. Sa présence met en évidence l'existence de la liaison Si-O dans un environnement Q<sup>3</sup> avec un oxygène non-pontant [101]. Une fois de plus, ce moyen de caractérisation permet d'identifier la présence de phases vitreuses et de les localiser spatialement.

### 3.1.2. Sur les sections oxydées

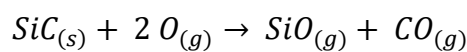
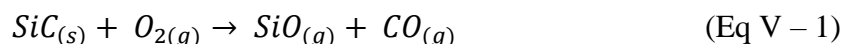
La compréhension du comportement à l'oxydation de ces composites nécessite non seulement une étude de la surface, mais également des couches formées. La **Figure V - 10**

regroupe les cartographies des éléments O, Hf et Si obtenues sur la section du composite H80S20 traité sous oxygène atomique aux trois températures.



**Figure V - 10. Cartographies EDS des éléments O, Si et Hf sur la section du composite H80S20 après un traitement isotherme au MESOX à : a) 1800 K, b) 2000 K et c) 2200 K.**

A 1800 K et 2000 K, des couches oxydées très fines et de même nature sont observées (7 μm et 10 μm, respectivement). Les éléments Si, O et Hf ont été repérés dans ces couches. Dans la mesure où la présence de l'élément Si semble être plus faible dans les couches oxydées que dans le matériau sain, celles-ci sont qualifiées de « partiellement déplétées en Si ». Pour rappel, ce terme définit une région appauvrie en Si et ceci a été expliqué, dans le **Chapitre 4**, par une oxydation active du carbure de silicium en profondeur, entraînant la formation de SiO<sub>(g)</sub> et de CO<sub>(g)</sub>. Les équations dans le cas de l'oxygène moléculaire et atomique sont présentées ci-dessous (Eq V – 1) :



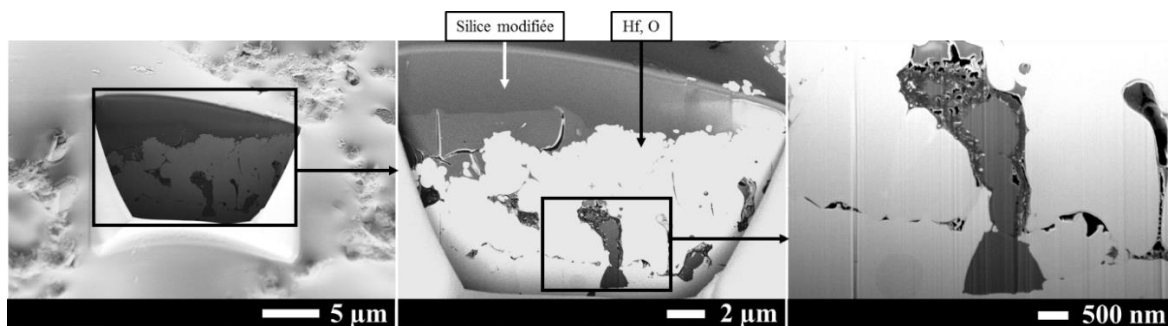
A 2200 K, la partie oxydée du matériau est séparée en deux couches distinctes. La plus proche de la surface, composée des éléments Hf et O uniquement, correspondrait à une couche



d'hafnie de 80 µm d'épaisseur. Celle-ci est donc qualifiée de « déplétée en Si ». La sous-couche, quant à elle, ne contient pas d'oxygène, mais uniquement de l'hafnium. Il est donc envisageable que celle-ci soit composée de HfB<sub>2</sub>. L'existence d'une telle couche pourrait s'expliquer par une pression partielle d'oxygène si faible dans cette zone que seul le carbure de silicium s'oxyde (activement en SiO<sub>(g)</sub>), et pas le borure d'hafnium. En effet, aux faibles pressions partielles d'oxygène, le carbure de silicium s'oxyde avant le borure d'hafnium, et inversement aux pressions plus élevées.

De telles couches ont déjà été mises en évidence dans la littérature par Sevastyanov *et al.* [29] pour un composite HfB<sub>2</sub>-SiC exposé à une atmosphère dissociée entre 1973 K et 2073 K. Cependant, les épaisseurs mesurées par ces auteurs sont beaucoup plus grandes que celles relevées dans ce travail (50-100 µm pour la couche d'HfO<sub>2</sub> et 300-400 µm pour la couche de HfB<sub>2</sub>, soit un total compris entre 350 et 500 µm). Dans leur travail, les matériaux de départ utilisés sont denses à 68-72 % seulement. Le pourcentage élevé de porosité a pu favoriser la consommation du matériau par l'oxygène dans la mesure où la diffusion est très rapide à travers les pores. Ceci montre donc l'importance du contrôle de la densité relative des matériaux de départ sur la tenue à l'oxydation.

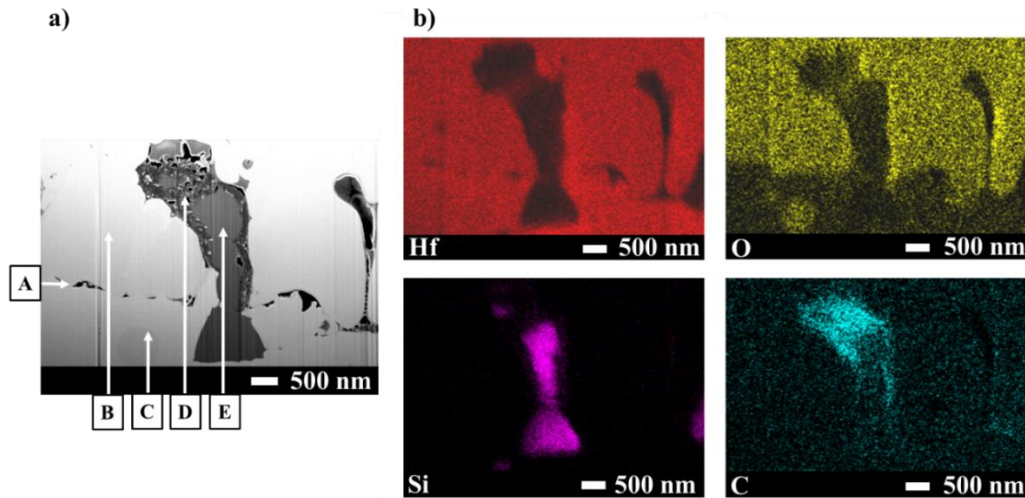
Une caractérisation plus fine de la couche oxydée identifiée à 2000 K et identique chimiquement à celle obtenue à 1800 K, est présentée en **Figure V - 11**. Pour cela, une zone de l'échantillon H80S20 a été érodée par FIB (Focus Ion Beam) et caractérisée chimiquement par EDS.



**Figure V - 11. Micrographies de la zone érodée par le FIB depuis la surface jusqu'à environ 15 µm de profondeur de l'échantillon H80S20 oxydé au MESOX à 2000 K.**

Les micrographies **b)** et **c)** correspondent à un zoom de la zone encadrée dans les images **a)** et **b)**, respectivement. Sur la micrographie **b)**, les différentes parties de la couche oxydée sont visibles, à savoir : la silice modifiée en surface, les grains d'hafnie sous le verre et enfin d'autres grains difficiles à identifier complètement à ce grandissement. L'image **c)** montre l'un d'entre eux et celui-ci semble constitué de différentes parties. En effet, le contour

semble poreux alors que l'intérieur semble dense. Une caractérisation plus fine de ce grain est exposée en **Figure V - 12**.



**Figure V - 12.** Micrographie de la zone d'analyse a) et cartographie EDS associées b) des éléments Hf, O, Si et C du composite H80S20 oxydé au MESOX à 2000 K.

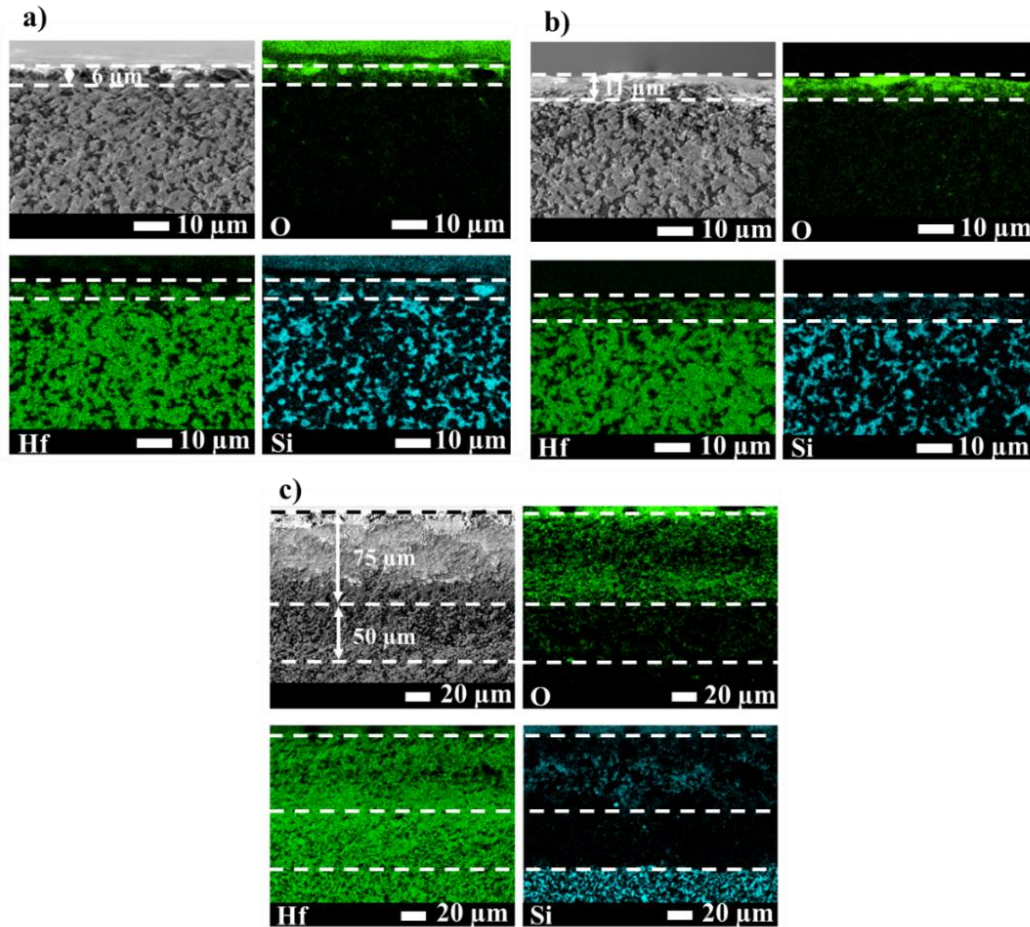
Grâce à la cartographie EDS réalisée dans cette zone, ce grain et les phases environnantes ont pu être identifiés. Tout d'abord, la cartographie de l'élément Hf permet d'affirmer que ce grain est entouré d'hafnium mais qu'il n'en contient pas. De plus, celle de l'oxygène met en évidence un front de diffusion (A) séparant la couche oxydée (B) du matériau sain (C) par une interface poreuse. Cette porosité pourrait être liée à la différence de coefficient de dilatation entre les phases saines et oxydées, pouvant engendrer des fissures ou l'apparition de pores. La cartographie du silicium, quant à elle, permet d'affirmer que le grain est en partie constitué de cet élément. En effet, l'élément Si n'apparaît qu'à l'intérieur du grain, là où le matériau semble dense (E). Comme cela a été remarqué précédemment, ce grain est entouré de pores (D) dans la partie supérieure du front de diffusion de l'oxygène, c'est-à-dire dans la partie oxydée du matériau.

Cette analyse met en évidence une consommation du grain, probablement de carbure de silicium, par l'oxygène. De plus, du carbone a été détecté au niveau de la porosité. D'après les réactions possibles, à de très faibles pressions partielles d'oxygène, le carbure de silicium peut se dissocier en formant du silicium gazeux  $Si_{(g)}$  et du carbone libre :



Ainsi, ceci expliquerait la présence de carbone et de pores liée à la volatilisation de  $Si_{(g)}$  dans la partie (D) de la **Figure V - 12**. Finalement, ces résultats peuvent justifier la présence d'une couche partiellement déplétée en Si.

La **Figure V - 13** regroupe les cartographies EDS des éléments O, Hf et Si obtenues sur la tranche du composite H70S30 oxydé aux trois mêmes températures.



**Figure V - 13.** Cartographies EDS des éléments O, Si et Hf sur la section du composite H70S30 après un traitement isotherme au MESOX à : a) 1800 K, b) 2000 K et c) 2200 K.

Les résultats sont similaires à ceux obtenus pour l'échantillon H80S20. En effet, aux deux premières températures, la couche d'oxyde correspondrait à une couche partiellement déplétée en Si. Celle-ci serait donc constituée d'hafnie et de grains de carbure de silicium en partie consommés par l'oxygène. Des épaisseurs de 6 μm et 11 μm ont été mesurées à 1800 K et 2000 K, respectivement. A 2200 K, la couche oxydée est, encore une fois, séparée en deux zones distinctes. La première (75 μm d'épaisseur) représenterait une zone partiellement déplétée en Si et la sous-couche, quant à elle, correspondrait à une couche de HfB<sub>2</sub> (50 μm d'épaisseur).

Les résultats obtenus pour les deux composites H80S20 et H70S30 traités à 2200 K semblent différents en termes de composition des couches et de leurs épaisseurs. Il est donc envisageable que la composition initiale ait une influence sur le comportement à l'oxydation de ces matériaux exposés à cette température.



### 3.2. Influence de la composition

Le **Tableau V - 1** est un récapitulatif des résultats obtenus pour les deux composites H80S20 et H70S30 oxydés aux trois températures. Celui-ci permet d'évaluer l'influence de la composition initiale, à taux de densification identiques et microstructures comparables, sur l'état de la surface et des couches formées de ces matériaux.

Composite	%vol. SiC	Température (K)	Etat de surface	Couches et épaisseurs
<b>H80S20</b>	20	1800	HfO <sub>2</sub> + Si-O	1) 7 μm
		2000	HfO <sub>2</sub> + Si-O	1) 10 μm
		2200	HfO <sub>2</sub>	2) 80 μm + 3) 110 μm
<b>H70S30</b>	30	1800	HfO <sub>2</sub> + Si-O	1) 6 μm
		2000	HfO <sub>2</sub> + Si-O	1) 11 μm
		2200	HfO <sub>2</sub>	1) 75 μm + 3) 50 μm

**Tableau V - 1. Récapitulatif des résultats obtenus dans ce travail pour les composites HfB<sub>2</sub>-SiC en termes d'état de surface et de couches en fonction de la composition initiale. Nature des couches présentes sous la surface : 1) partiellement déplétée en Si et constituée de HfO<sub>2</sub>, 2) déplétée en Si et composée de HfO<sub>2</sub> et 3) HfB<sub>2</sub>.**

D'après les analyses réalisées, la composition initiale ne semble pas avoir d'effet sur l'état de la surface, et ce, pour chaque température. En effet, à 1800 K et 2000 K, de l'hafnie et un verre de silice modifiée ont pu être mis en évidence en surface des deux composites à l'aide, notamment, de l'identification de la bande de vibration d'une liaison Si-O à 1040 cm<sup>-1</sup> (Q<sup>3</sup>). Bien que la bande à 1170 cm<sup>-1</sup> ait pu être facilement détectée dans le cas de l'échantillon H80S20 (spectre A de la **Figure V - 5**), sa très faible intensité sur le spectre B de la **Figure V - 9** correspondant au composite H70S30, rend son identification complexe. Par conséquent, l'influence de la composition initiale sur l'environnement du Si dans la liaison Si-O ne sera pas discutée. A 2200 K, la surface de H80S20 et de H70S30 est entièrement constituée d'hafnie.

Ce tableau permet également de comparer les couches formées dans le cas des deux composites. Si à 1800 K et 2000 K, aucune différence évidente n'est notée, à 2200 K, l'épaisseur et la nature des couches formées varient significativement. Tout d'abord, alors que la couche externe du composite H80S20 semble être entièrement déplétée en Si 2), elle ne l'est que partiellement dans le cas de H70S30 1). Il est à noter que les épaisseurs mesurées dans les deux cas sont similaires (80 μm pour H80S20 et 75 μm pour H70S30). L'existence de ces deux couches de nature différente pourrait provenir de la composition initiale de chacun

de ces matériaux. En effet, comme il l'a été vu précédemment, les grains d'hafnie constituant la surface semblent en partie consolidés. Ceci aurait pour effet un ralentissement de la diffusion de l'oxygène dans le matériau. Plus particulièrement, le composite présentant la plus grande quantité initiale de HfB<sub>2</sub> produirait, lors de l'oxydation, davantage de HfO<sub>2</sub>. Ainsi, la consolidation des pores de l'hafnie formée serait favorisée par rapport à un matériau possédant moins de HfB<sub>2</sub> initialement. Dans ce cas, les grains serviraient de barrière de diffusion de l'oxygène. Finalement, la pression partielle d'oxygène sous la surface serait inférieure dans le cas de l'échantillon H80S20 par rapport à H70S30. Ainsi, l'oxydation du composite H80S20 entraînerait la formation d'une couche entièrement déplétée en Si sous la surface **2**). Au contraire, la création d'une couche partiellement déplétée en Si **1**) serait facilitée dans le cas de l'échantillon H70S30.

Les sous-couches, quant à elles, sont de même nature, c'est-à-dire constituées de HfB<sub>2</sub> uniquement **3**). L'hypothèse d'une très faible pression partielle de dioxygène en profondeur, entraînant uniquement une oxydation active du SiC, a été proposée précédemment pour justifier la formation de cette couche. Cependant, l'épaisseur associée varie selon le matériau (110 µm pour H80S20 et 50 µm pour H70S30). Ces différences pourraient, encore une fois, provenir de la composition initiale et, plus particulièrement, de la nature de la couche supérieure formée. En effet, dans le cas de l'échantillon H80S20, la formation de la couche **2**) entièrement déplétée Si (80 µm d'épaisseur) serait le résultat de l'oxydation de HfB<sub>2</sub> en HfO<sub>2</sub> et de celle de SiC en SiO<sub>(g)</sub> et de CO<sub>(g)</sub>. Celle-ci impliquerait donc la formation de pores dans la couche, favorisant une diffusion rapide de l'oxygène dans le matériau et la consommation des grains non-oxydés en profondeur. Par conséquent, ceci pourrait expliquer la formation d'une couche **3**) épaisse (110 µm pour H80S20). Concernant le composite H70S30, la couche supérieure **1**) partiellement déplétée en Si contient de l'hafnie poreuse mais également des îlots de SiC(O). Or, la diffusion de l'oxygène à travers ces derniers est plus lente qu'à travers les pores de l'hafnie, en considérant la diffusion de l'oxygène dans le réseau de l'hafnie comme étant négligeable [51]. Ainsi, l'existence de cette couche **1**) ralentirait la consommation du matériau par l'oxygène et expliquerait l'épaisseur plus fine (50 µm) mesurée dans le cas du composite H70S30.

Finally, at 1800 K and 2000 K, the two composites studied do not present different behaviors during oxidation. In fact, the mass gains, the surface states, the layers formed and their thicknesses are similar. At these temperatures, the resistance to oxidation seems to be determined by the presence of modified silica on the surface. On the contrary, the initial composition seems to have a preponderant effect on the oxidation resistance at 2200 K. In fact, the absence of a protective vitreous phase on the surface exposes the material to an accelerated consumption by oxygen. Consequently, the structure of the oxidized material becomes determinant. Thus, at 2200 K, the architecture of the pores and their quantity govern the oxidation behavior of the composites studied. **Au vu des résultats obtenus en termes d'épaisseur des couches oxydées à 2200 K, l'échantillon H70S30 serait plus résistant à l'oxydation que H80S20 à cette température.**

## 4. Etude du comportement du système ZrB<sub>2</sub>-SiC sous oxygène atomique

De manière similaire à la partie 3, les composites Z80S20 et Z70S30 choisis pour cette étude ont été traités, à l'aide du dispositif MESOX, sous oxygène atomique à 1800 K, 2000 K et 2200 K, sous une pression totale d'air de 1000 Pa. L'influence de la température sur leur comportement à l'oxydation sera, tout d'abord, présentée. La seconde partie consistera à déterminer l'effet de la composition initiale sur les matériaux obtenus. Ceci permettra de mieux appréhender leur tenue à l'oxydation.

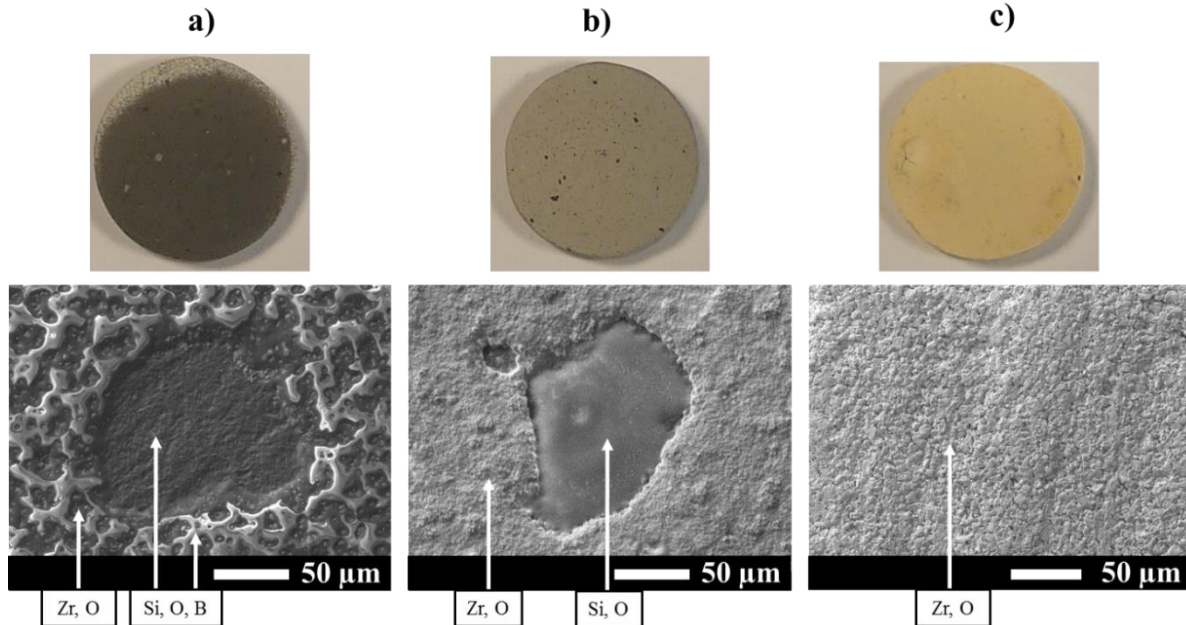
### 4.1. Influence de la température

Dans cette partie, l'étude des surfaces et des sections seront traitées séparément à l'aide de plusieurs techniques de caractérisation complémentaires. Ce travail permettra de mettre en évidence, non seulement, les similitudes et différences entre les deux composites étudiés, mais également d'identifier le matériau le plus résistant à l'oxydation dans ces conditions extrêmes ainsi que sa température maximale d'utilisation.

4.1.1. Sur les surfaces oxydées

4.1.1.1. Cas du composite Z80S20

Les surfaces obtenues après des traitements à 1800 K, 2000 K et 2200 K sont exposées en **Figure V - 14**.

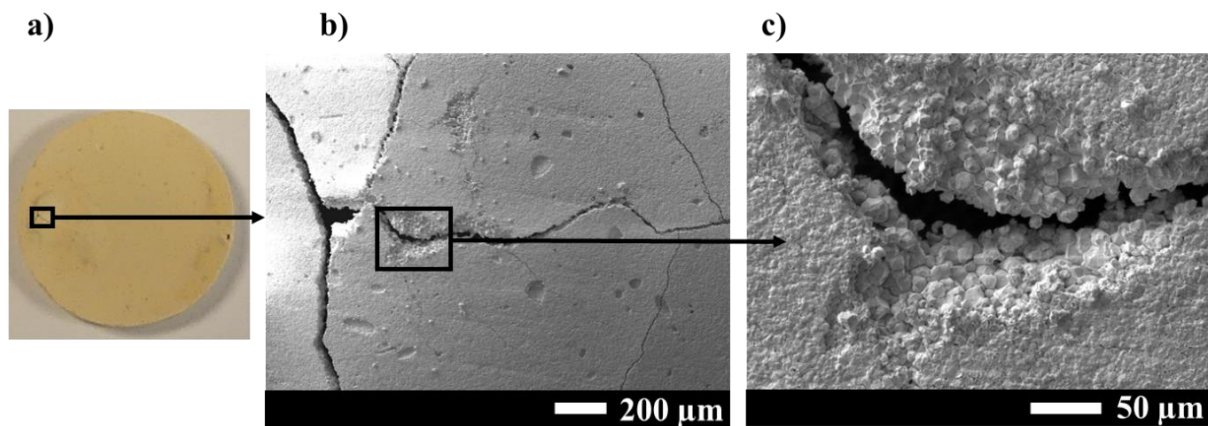


**Figure V - 14.** Vues macroscopiques et microscopiques de la surface de l'échantillon Z80S20 oxydé sous oxygène atomique au MESOX à : a) 1800 K, b) 2000 K et c) 2200 K.

A 1800 K, une phase vitreuse recouvrant la surface, et constituée des éléments Si, O et B dans laquelle surnagent des cristaux constitués de Zr et de O, a été détectée. Des traces de bulles éclatées sont également visibles en surface. A l'intérieur de ces dernières se trouve une phase vitreuse similaire à celle observée sur toute la surface. Ainsi, il est envisageable que la bulle ait éclaté pendant le palier isotherme et que la surface exposée à la suite de ce phénomène ait pu se ré-oxyder. A 2000 K, une surface composée de Zr et O contient des « bassins » remplis d'une phase vitreuse. D'après les analyses EDS, celle-ci serait constituée des éléments Si et O. L'absence de bore à cette température pourrait être liée à la volatilisation de tout le sesquioxyde de bore B<sub>2</sub>O<sub>3(l)</sub>. Dans la mesure où les phases ZrB<sub>2</sub> et SiC sont réparties de manière homogène dans les matériaux de départ, la présence de ces bassins Si, O pourrait se justifier par une migration préférentielle de la silice par capillarité à partir de la sous-couche jusqu'à la surface. A 2200 K, seule la zirconie est détectée par EDS.

La **Figure V - 15** montre les vues macroscopiques et microscopiques de fissures présentes sur la surface de l'échantillon Z80S20 oxydé à 2200 K. D'une manière générale, la

formation de fissures peut être due à une pression d'espèces gazeuses élevée sous la surface. Lorsque celle-ci devient supérieure à la pression extérieure, des fissures peuvent apparaître. D'après les systèmes étudiés, les espèces gazeuses seraient B<sub>2</sub>O<sub>3(g)</sub> et CO<sub>(g)</sub>, voire SiO<sub>(g)</sub> s'il ne s'est pas oxydé en silice avec l'oxygène disponible sous la surface. De plus, la **Figure V - 15** met en évidence une différence de morphologie des grains de zirconie entre l'extrême surface et l'intérieur de la fissure. Ceci pourrait être lié à une coalescence des grains de zirconie dans ces conditions. En effet, alors qu'ils présentent une morphologie équiaxe dans la fissure, les grains paraissent consolidés en surface. Ceci entraîne une diminution de la porosité engendrée par la formation de la zirconie et donc un ralentissement de la diffusion de l'oxygène au cœur du matériau. Cette observation apporte une information supplémentaire pour la compréhension des mécanismes d'oxydation.

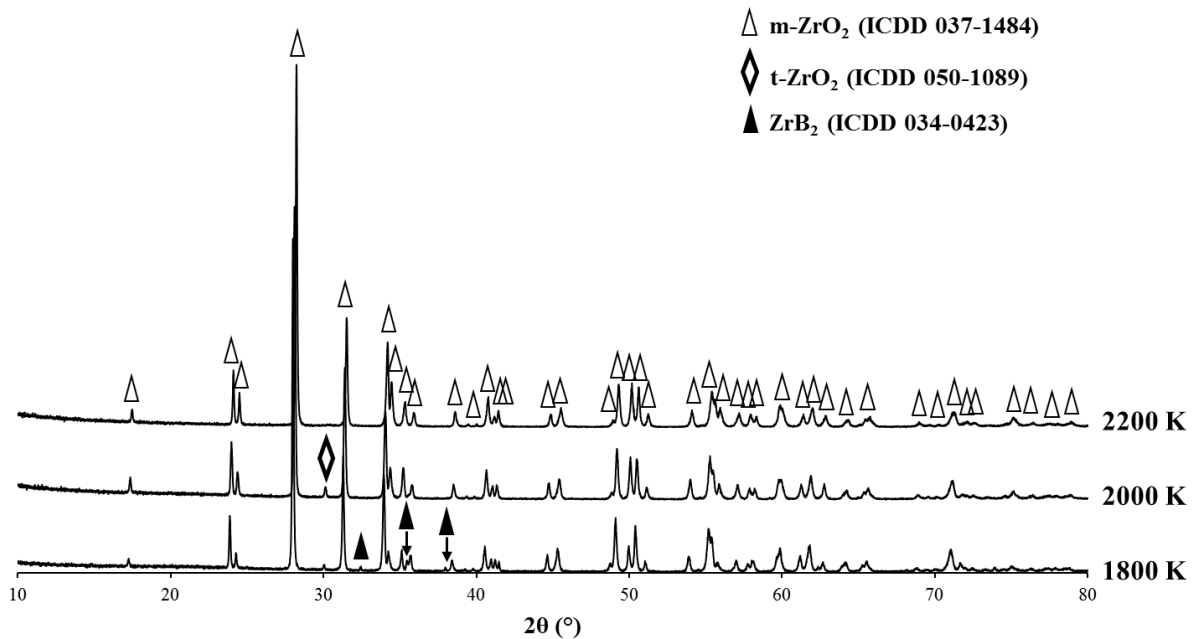


**Figure V - 15.** Vues macroscopiques a) et microscopiques b), c) de la partie fissurée de la surface de l'échantillon Z80S20 oxydé sous plasma à l'aide du dispositif MESOX à 2200 K.

La **Figure V - 16** regroupe les diffractogrammes obtenus sur la surface du composite Z80S20 oxydé aux trois températures. A 1800 K, trois phases cristallisées ont été détectées par cette technique : la zirconie monoclinique m-ZrO<sub>2</sub> (ICDD 037-1484) et quadratique t-ZrO<sub>2</sub> (ICDD 050-1089) ainsi que le borure de zirconium (ICDD 034-0423). La présence de ce dernier peut, encore une fois, s'expliquer par la profondeur de pénétration du faisceau de rayons X. L'absence des raies de ZrB<sub>2</sub> à 2000 K pourrait être liée à une croissance de la couche d'oxyde par rapport à 1800 K, empêchant ainsi le faisceau de détecter cette phase en profondeur.

Pour rappel, la température de transition de la structure monoclinique à quadratique dans le cas de la zirconie est de 1373 K [9] et cette transformation est réversible. La présence de la forme quadratique au refroidissement après des traitements à 1800 K et 2000 K pourrait

donc s'expliquer par l'existence d'une phase dans ce système qui la stabiliserait, comme l'yttrine pourrait le faire [106]. Cependant, les données de la littérature n'ont pas permis d'identifier cette phase stabilisante. L'absence des raies de t-ZrO<sub>2</sub> après une oxydation à 2200 K pourrait révéler l'absence de l'espèce stabilisante à cette température. Au vu des analyses précédentes, il serait donc envisageable que cette dernière corresponde à une phase vitreuse, potentiellement constituée des éléments Si, O et/ou B.



**Figure V - 16. Diffractogrammes du composite Z80S20 oxydé au MESOX à 1800 K, 2000 K et 2200 K.**

#### 4.1.1.2. Cas du composite Z70S30

La surface obtenue, après un traitement de l'échantillon Z70S30 à 1800 K sous oxygène atomique, est similaire à celle du composite Z80S20 exposé aux mêmes conditions. En revanche, à 2000 K, une phase vitreuse semble être encore présente dans le cas de Z70S30. A 2200 K, la surface est, encore une fois, constituée de zircone et les grains en surface semblent s'être, en partie, consolidés.



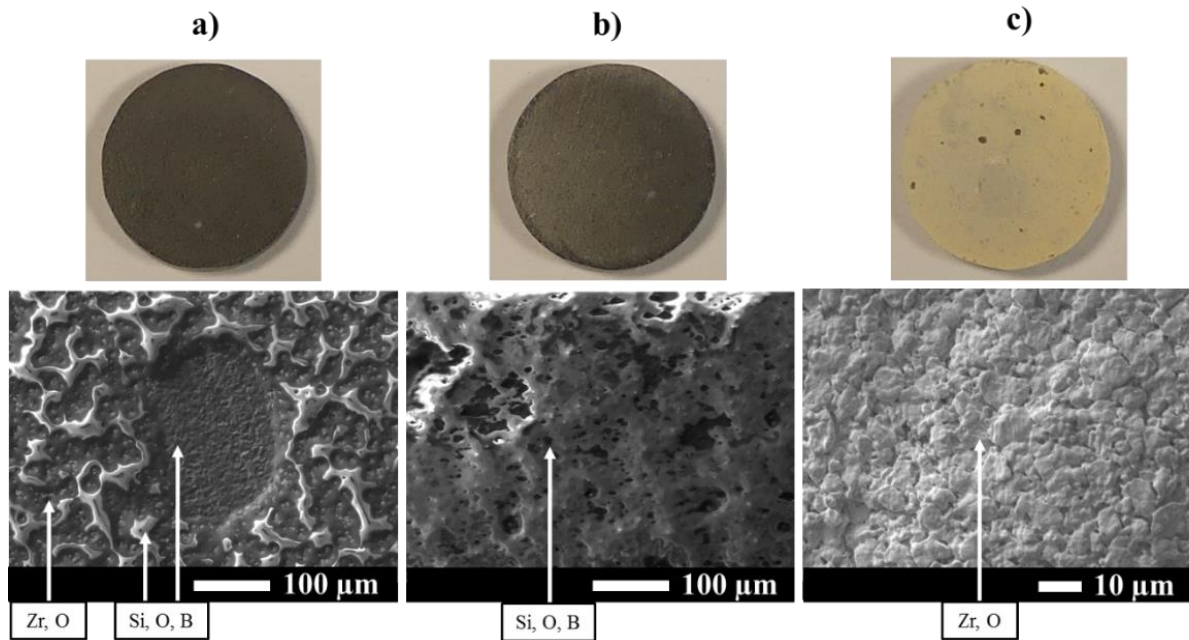


Figure V - 17. Vues macroscopiques et microscopiques de la surface de l'échantillon Z70S30 oxydé sous oxygène atomique au MESOX à : a) 1800 K, b) 2000 K et c) 2200 K.

Les diffractogrammes obtenus sur ces trois surfaces sont présentés en **Figure V - 18**. Dans la mesure où ils sont similaires à ceux du composite Z80S20, les interprétations ne seront pas précisées de nouveau.

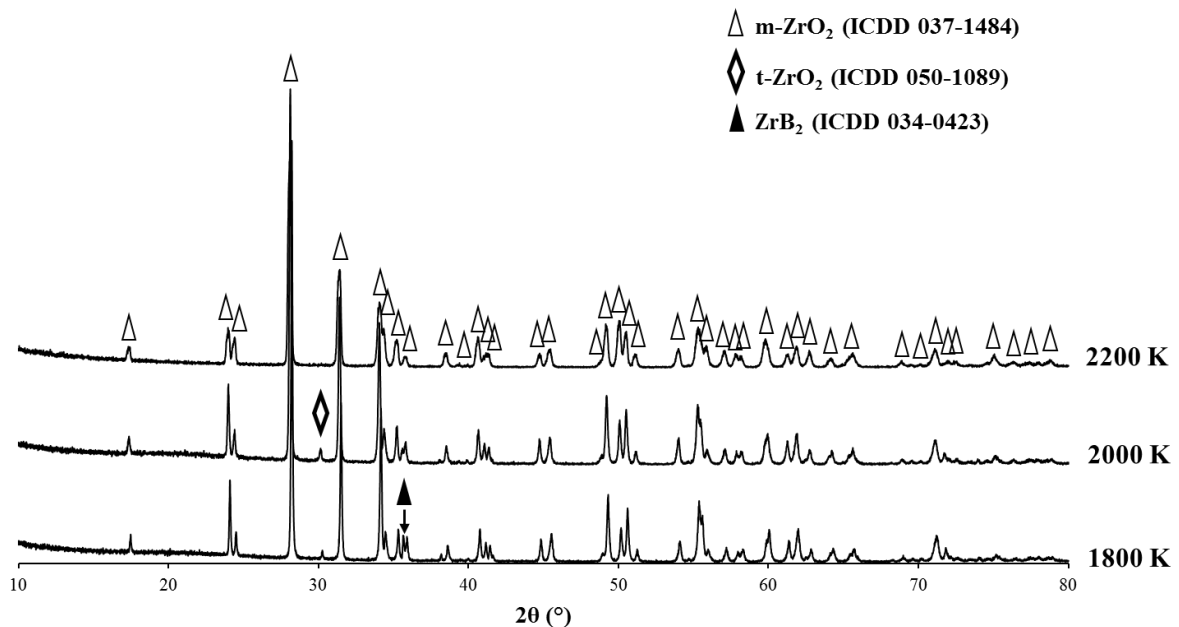
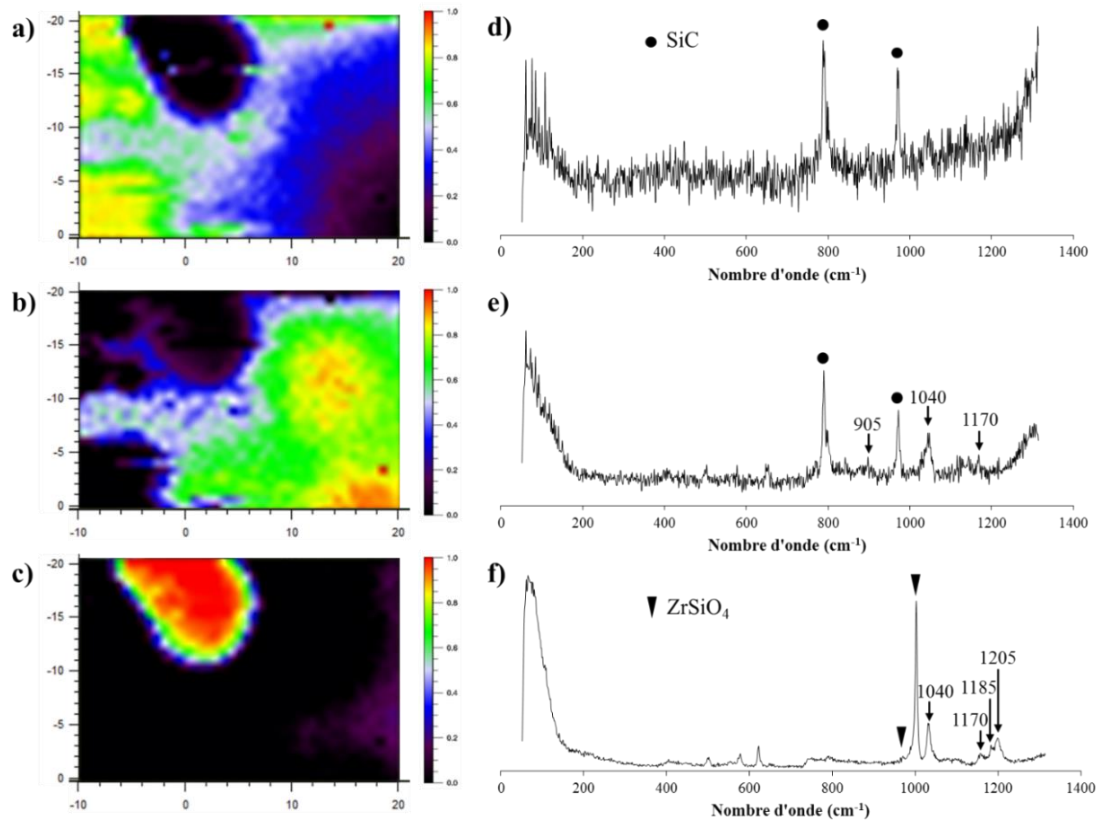


Figure V - 18. Diffractogrammes du composite Z70S30 oxydé au MESOX à 1800 K, 2000 K et 2200 K.

La phase vitreuse présente en surface du composite Z70S30 a été analysée par spectroscopie Raman. Les études réalisées à 1800 K et 2000 K ont révélé des résultats similaires, c'est pourquoi seuls ceux obtenus à 2000 K sont présentés en **Figure V - 19**.

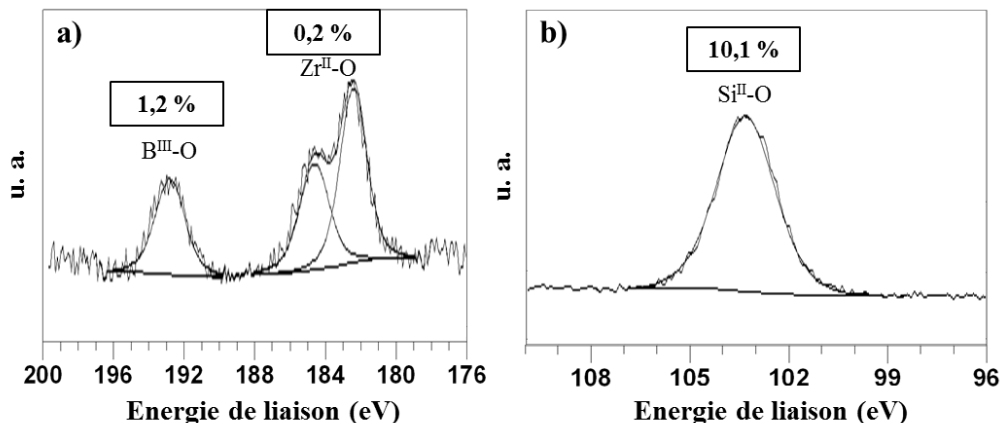


**Figure V - 19.** Cartographies Raman de la surface du composite Z70S30 traité à 2000 K a), b) et c) reconstruites par DCLS à partir des spectres expérimentaux extraits du jeu de données d), e) et f), respectivement.

Les trois cartographies a), b) et c) ont été reconstruites par DCLS à partir des trois spectres expérimentaux extraits du jeu de données d), e) et f), respectivement. La cartographie a) montre la présence de grains de SiC. Or, dans ces conditions, ces derniers devraient être oxydés. L'identification des deux bandes principales de ce constituant peut donc être due à la profondeur de pénétration du faisceau qui peut révéler des phases sous la surface. Le spectre e), utilisé pour la reconstruction de la cartographie b), contient plusieurs bandes de vibration associées à différentes liaisons, dont celles du SiC. Les autres bandes ont pu être identifiées à l'aide de la littérature et correspondent toutes à la liaison Si-O présente dans différents environnements. Plus précisément, les bandes détectées à 905 cm<sup>-1</sup>, 1040 cm<sup>-1</sup> et 1170 cm<sup>-1</sup> ont pu être attribuées aux environnements Q<sup>1</sup>, Q<sup>3</sup> et Q<sup>4</sup>, respectivement [101], [108]. La présence de ces dernières met en évidence une silice modifiée. Encore une fois, le ou les éléments, autre que l'oxygène, potentiellement liés au silicium dans ces environnements, n'ont pas pu être identifiés.

Le spectre **f**) a permis de reconstruire la cartographie **c**) et celui-ci contient également plusieurs bandes de vibration correspondant à la présence de différentes phases. Tout d'abord, le zircon (ZrSiO<sub>4</sub>) a pu être mis en évidence par l'intermédiaire de ces deux bandes principales à 975 cm<sup>-1</sup> et 1008 cm<sup>-1</sup> [109]. Il est à noter que la structure du zircon est composée de chaînes alternant des tétraèdres SiO<sub>4</sub> et des dodécaèdres ZrO<sub>8</sub> selon le plan (001). Ces chaînes sont reliées entre elles par des dodécaèdres ZrO<sub>8</sub> qui partagent les arêtes. En spectroscopie Raman, le zircon peut donc se caractériser, notamment, par la vibration interne des tétraèdres SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> entourés des cations Zr<sup>4+</sup> dont les bandes se situent à 975 cm<sup>-1</sup> et 1008 cm<sup>-1</sup>. De plus, les bandes à 1040 cm<sup>-1</sup> et 1170 cm<sup>-1</sup> sont également présentes sur le spectre **f**) et de nouvelles ont été identifiées à 1185 cm<sup>-1</sup> et 1205 cm<sup>-1</sup>, caractéristiques d'un étirement de la liaison Si-O-Si [108].

Des analyses XPS ont également été effectuées sur la surface de l'échantillon Z70S30 traité au MESOX à 2000 K. Les principaux résultats sont présentés en **Figure V - 20**. Ces derniers mettent en évidence la présence des liaisons B<sup>III</sup>-O, Zr<sup>II</sup>-O et Si<sup>III</sup>-O correspondant aux composés B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub>, respectivement. Les pourcentages de liaisons montrent que B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ZrO<sub>2</sub> sont présents en faible quantité sur la surface analysée. De manière similaire à l'échantillon H80S20 oxydé au MESOX à 2000 K, le pic à 101,8 eV, caractéristique de la présence d'un verre borosilicaté, n'a pas été détecté en XPS sur la surface du composite Z70S30 traité dans les mêmes conditions.



**Figure V - 20. Spectres XPS réalisés sur la surface de l'échantillon Z70S30 oxydé au MESOX à 2000 K: a) B 1s et Zr 3d<sub>3/2, 5/2</sub>, b) Si 2p<sub>1/2, 3/2</sub>.**

Finalement, ces analyses complémentaires mettent en évidence l'existence d'un verre de silice modifié sur la surface du composite Z70S30 traité sous oxygène atomique au MESOX à 1800 K et 2000 K. Des cristaux de zircon et des grains de sesquioxyde de bore ont également été détectés dans ce verre. Le verre borosilicaté souvent présenté dans la littérature, quant à lui, n'a été caractérisé, ni par spectroscopie Raman ni par XPS.

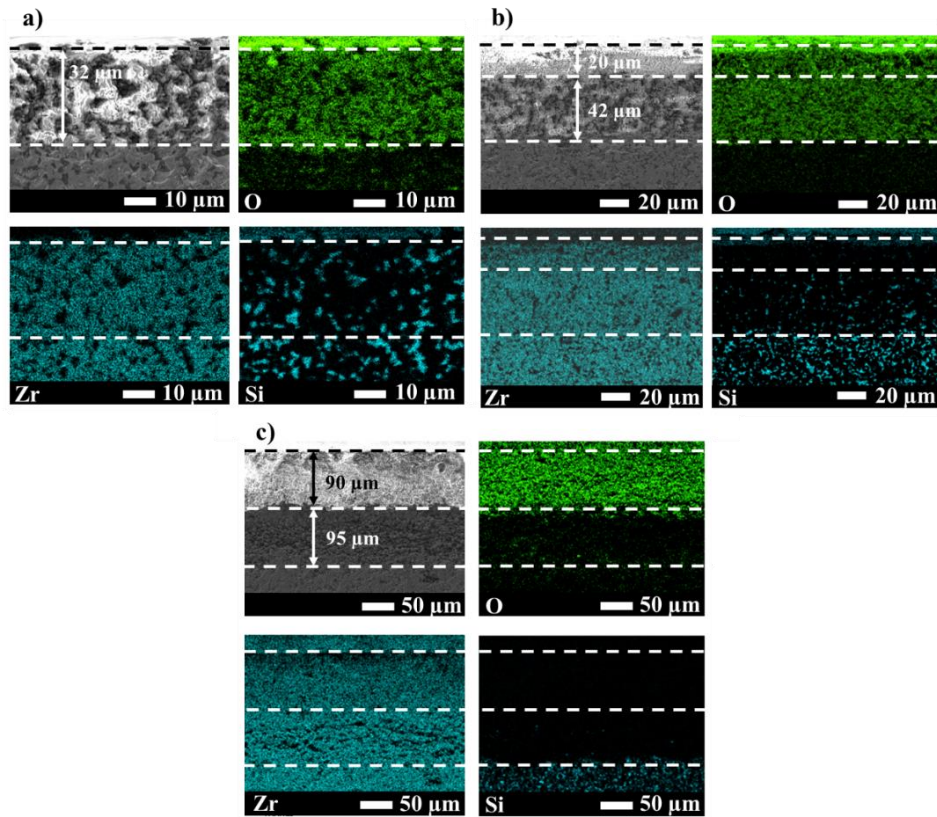
De façon identique à l'échantillon H80S20, la comparaison des résultats obtenus par spectroscopie Raman entre cette partie et le **Chapitre 4** semble montrer une influence de la nature de l'atmosphère oxydante sur la structure du verre de silice présent en surface. En effet, après un traitement sous oxygène atomique au MESOX, l'environnement Q<sup>4</sup> du silicium, c'est-à-dire lié à quatre oxygènes pontants, a été mis en évidence, en plus des environnements Q<sup>1</sup> et Q<sup>3</sup>. En revanche, dans le cas des traitements sous oxygène moléculaire à l'aide du REHPTS, seule la bande correspondant à la liaison Si-O dans un environnement Q<sup>3</sup> (trois oxygènes pontants + un oxygène non-pontant) a été observée. Une fois de plus, le traitement sous oxygène atomique semble favoriser la formation d'un verre de silice modifié présentant une meilleure structuration par l'existence de l'environnement Q<sup>4</sup> du silicium.

#### 4.1.2. Sur les sections oxydées

Les cartographies EDS des éléments O, Zr et Si obtenues sur les sections de l'échantillon Z80S20 oxydé à 1800 K, 2000 K et 2200 K, sont exposées en **Figure V - 21**.

A 1800 K, la couche oxydée est constituée des éléments O, Zr et Si et présente une épaisseur de 32 µm. Cependant, la surface occupée par l'élément Si semble inférieure à celle du matériau non-oxydé, c'est-à-dire sous les pointillés. Il pourrait donc s'agir, encore une fois, d'une zone partiellement déplétée en Si. A 2000 K, deux couches constituent la partie oxydée du matériau. La première, la plus proche de la surface, n'est composée que d'oxygène et de zirconium et présente une épaisseur de 20 µm. Celle-ci est donc totalement déplétée en Si. Dans la sous-couche (42 µm), l'élément Si est ponctuellement détecté mais, encore une fois, la quantité associée paraît beaucoup plus faible que la valeur initiale. Ainsi, à 2000 K, la première couche serait totalement déplétée en Si alors que la sous-couche semblerait être partiellement déplétée. Or, comme présenté précédemment, des « bassins » constitués des éléments Si et O sont observés en surface de l'échantillon Z80S20. L'hypothèse d'un phénomène de migration préférentielle par capillarité de la silice jusqu'à la surface a été

proposé pour expliquer la présence de ses bassins. Ceci pourrait également justifier l'absence de Si dans la couche sous la surface sur une épaisseur de 20 µm.



**Figure V - 21. Cartographies EDS des éléments O, Si et Zr sur la section du composite Z80S20 après un traitement isotherme au MESOX à : a) 1800 K, b) 2000 K et c) 2200 K.**

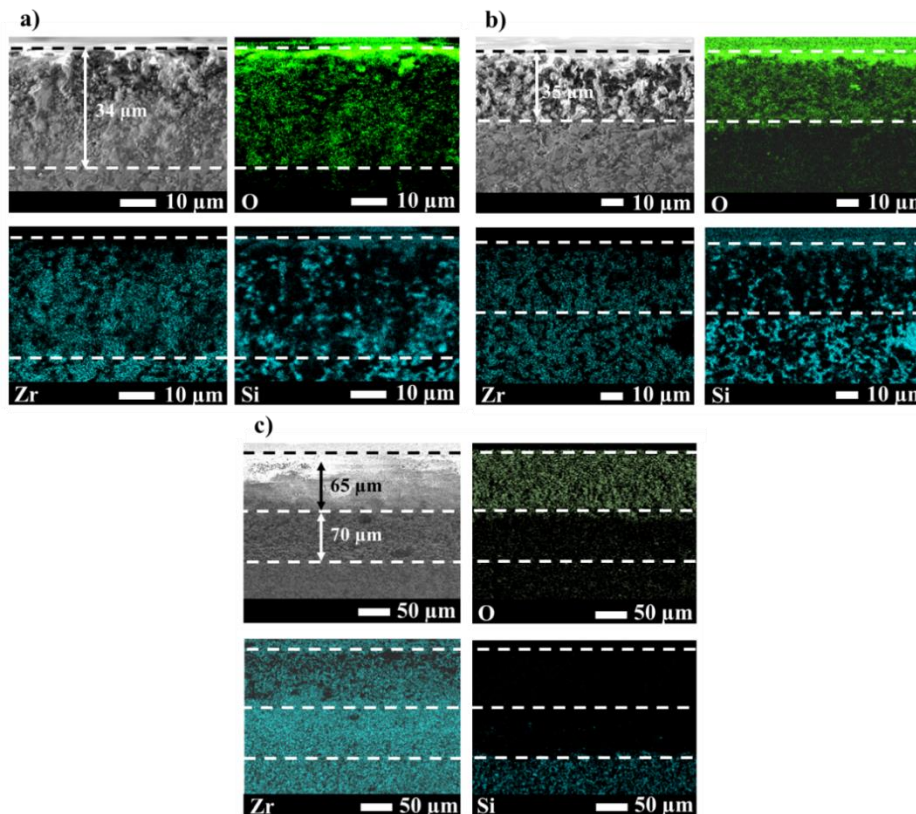
A 2200 K, la couche oxydée peut également être séparée en deux zones distinctes. D'après les analyses EDS, la couche la plus proche de la surface présenterait une épaisseur d'environ 90 µm et ne serait composée que de zircone. La seconde (95 µm), quant à elle, contient du zirconium mais pas d'oxygène. Celle-ci pourrait donc correspondre à une couche de ZrB<sub>2</sub>. Cette différence de composition chimique entre ces deux couches oxydées pourrait provenir du gradient de pression partielle d'oxygène en profondeur. Ainsi, la valeur serait supérieure dans la couche la plus proche de la surface (90 µm). Plus précisément, la présence d'une couche constituée uniquement de ZrB<sub>2</sub> pourrait s'expliquer par une pression partielle d'oxygène plus faible que celle qui permet d'oxyder ce borure.

Dans leurs travaux, Li et *al.* [79] ont obtenu une épaisseur de couche oxydée de 58 µm après un traitement de 30 min à 1773 K, sous une pression totale d'air de 1000 Pa et pour un échantillon présentant la même composition initiale que l'échantillon Z80S20. La différence entre cette valeur et l'épaisseur de 32 µm mesurée dans ce travail pourrait être liée à traitement plus long mais également à une différence de microstructure et de densité relative des



échantillons de départ. De plus, la couche oxydée mise en évidence par Li *et al.* [79] est différente de celle identifiée dans cette étude et présentée en **Figure V - 21**. En effet, les auteurs ont montré que celle-ci est composée de trois couches distinctes : a) une couche poreuse de ZrO<sub>2</sub>, b) une couche poreuse de borure de ZrB<sub>2</sub> et c) une couche partiellement oxydée contenant majoritairement du ZrB<sub>2</sub> et quelques grains de SiC. Cette superposition de couches se rapproche davantage de celles observées dans le cas de l'échantillon Z80S20 oxydé à 2200 K.

La **Figure V - 22** regroupe les cartographies des éléments O, Si et Zr obtenues en section du composite Z70S30 oxydé aux trois températures. A 1800 K et 2000 K, la couche oxydée correspond à une zone partiellement déplétée en Si, d'épaisseurs 34  $\mu\text{m}$  et 35  $\mu\text{m}$ , respectivement. A 2200 K, la partie oxydée du matériau est divisée en deux couches distinctes : la première, de 65  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, serait constituée uniquement de zircone et la seconde, de 70  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, uniquement de borure de zirconium.



**Figure V - 22.** Cartographies EDS des éléments O, Si et Zr sur la section du composite Z70S30 après un traitement isotherme au MESOX à : a) 1800 K, b) 2000 K et c) 2200 K.

Si les compositions des couches oxydées sont proches pour les deux composites, les épaisseurs associées semblent varier avec la composition initiale. L'influence de cette dernière est présentée dans la partie suivante.



#### 4.2. Influence de la composition

Le **Tableau V - 2** détaille les états de surface, les couches formées et leurs épaisseurs pour les deux composites étudiés dans le système ZrB<sub>2</sub>-SiC.

Composite	%vol. SiC	Température (K)	Etat de surface	Couches et épaisseurs
<b>Z80S20</b>	20	1800	ZrO <sub>2</sub> + Si-O	1) 32 μm
		2000	ZrO <sub>2</sub> + Si-O	2) 20 μm + 1) 42 μm
		2200	ZrO <sub>2</sub>	2) 90 μm + 3) 95 μm
<b>Z70S30</b>	30	1800	ZrO <sub>2</sub> + Si-O	1) 34 μm
		2000	ZrO <sub>2</sub> + ZrSiO <sub>4</sub> + Si-O	1) 35 μm
		2200	ZrO <sub>2</sub>	2) 65 μm + 3) 70 μm

**Tableau V - 2. Récapitulatif des résultats obtenus dans ce travail pour les composites ZrB<sub>2</sub>-SiC en termes d'état de surface et de couches en fonction de la composition initiale. Nature des couches présentes sous la surface : 1) partiellement déplétée en Si et constituée de ZrO<sub>2</sub>, 2) déplétée en Si et composée de ZrO<sub>2</sub> et 3) ZrB<sub>2</sub>.**

Si à 1800 K, les résultats sont similaires, à plus haute température, des différences significatives en termes d'état de surface et de couches oxydées sont notées. Tout d'abord, l'épaisseur des couches oxydées varie en fonction de la température et de la composition. De plus, du zircon (ZrSiO<sub>4</sub>) a été détecté en surface du composite Z70S30 exposé à 2000 K et pas dans le cas de l'échantillon Z80S20. Il est donc envisageable que la composition initiale ait une influence sur la formation de cet oxyde. D'après la littérature, l'hafnion (HfSiO<sub>4</sub>) et le zircon (ZrSiO<sub>4</sub>) se forment à partir de MeO<sub>2</sub> (Me = Hf ou Zr) et SiO<sub>2</sub> [19], [34], [110] et leurs domaines de stabilité dépendent du cation métallique. En effet, bien qu'elle n'ait pas été définie expérimentalement, la température limite de stabilité de HfSiO<sub>4</sub> serait supérieure à celle de ZrSiO<sub>4</sub> [34]. D'après le diagramme binaire HfO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> construit par Shin *et al.* [110], HfSiO<sub>4</sub> serait thermodynamiquement stable jusqu'à 2000 K, indépendamment de la fraction molaire de SiO<sub>2</sub>. Or, dans ce travail la composition initiale semble avoir une influence sur la formation de cet oxyde. De plus, d'autres auteurs ne s'accordent pas sur les conditions expérimentales permettant la formation d'hafnion et de zircon. Alors que Carney [19] affirme qu'elle est favorisée par des vitesses de montée et de descente en température très lentes, Sevastyanov *et al.* [29], [30] ont mis en évidence ces oxydes après un refroidissement très rapide. Les conditions expérimentales imposées dans ce travail se rapprochent davantage de celles utilisées par Sevastyanov *et al.* [29], [30]. Il est également à noter que la présence de ces phases, pendant l'oxydation de systèmes tels que HfB<sub>2</sub>-SiC et ZrB<sub>2</sub>-SiC, influenceraient

les mécanismes associés. En effet, d'après Courtright et *al.* [111], la perméabilité à l'oxygène à travers MeSiO<sub>4</sub> (Me = Hf ou Zr) est inférieure à celle observée à travers MeO<sub>2</sub>. La présence de ces oxydes limiterait donc la diffusion de l'oxygène dans le matériau et améliorerait sa résistance à l'oxydation. Ainsi, la présence de ZrSiO<sub>4</sub> sur la surface du composite Z70S30 traité à 2000 K pourrait expliquer la plus faible épaisseur oxydée de ce matériau (35 µm) par rapport à celle mesurée dans le cas de l'échantillon Z80S20 (62 µm), *a priori* exempt de ZrSiO<sub>4</sub>.

D'après les résultats du **Tableau V - 2**, le composite Z80S20 présente des épaisseurs de couches oxydées supérieures à celle du composite Z70S30, après une exposition à 2200 K. Or, à cette température, l'analyse des surfaces avait révélé la présence de fissures dans le cas de l'échantillon Z80S20 uniquement (**Figure V - 15**). Au regard de la composition de départ des deux matériaux, il est possible que la quantité de B<sub>2</sub>O<sub>3(g)</sub> formée soit le facteur prépondérant dans la formation de ces fissures aux premiers instants du palier isotherme. En effet, dans la mesure où le composite Z80S20 possède une quantité initiale de ZrB<sub>2</sub> plus élevée que celle de Z70S30, la production de B<sub>2</sub>O<sub>3(g)</sub> devrait être supérieure. De plus, dans la mesure où B<sub>2</sub>O<sub>3(g)</sub> est l'espèce gazeuse se formant à la plus basse température parmi celles formées dans ce système, à 2200 K, la cinétique de volatilisation associée sera très élevée. Enfin, en émettant l'hypothèse que ces fissures se soient produites au début du palier isotherme, il est envisageable que la diffusion de l'oxygène ait été facilitée pendant le reste du traitement. Ce phénomène de fissuration pourrait donc expliquer les épaisseurs de couches oxydées supérieures mesurées sur l'échantillon Z80S20 par rapport à Z70S30.

- Finalement, à 1800 K, la résistance à l'oxydation semble être contrôlée par la présence d'une silice modifiée en surface qui limiterait la diffusion de l'oxygène en profondeur. Dans ces conditions, aucune différence significative entre les deux composites n'a été identifiée.
- A 2000 K, le paramètre clé gouvernant la tenue à l'oxydation serait la formation de zircon. En effet, celui-ci limiterait davantage la diffusion de l'oxygène par rapport à la zircone, ralentissant ainsi la consommation du matériau. Ainsi, l'échantillon Z70S30 présente une couche oxydée moins épaisse que Z80S20.

- De manière similaire au système HfB<sub>2</sub>-SiC, la composition initiale deviendrait le facteur clé pour la résistance à l'oxydation à 2200 K des composites ZrB<sub>2</sub>-SiC. En effet, l'absence de phase vitreuse protectrice en surface entraînerait une consommation plus rapide du matériau par l'oxygène. Dans le cas des échantillons à base de ZrB<sub>2</sub>, la formation de fissures pendant le traitement isotherme accélérerait davantage le phénomène d'oxydation. Dans la mesure où des fissures sont apparues uniquement dans le cas de Z80S20 (présentant 80 % vol. ZrB<sub>2</sub> contre 70 % vol. pour Z70S30), l'hypothèse d'une quantité trop élevée de B<sub>2</sub>O<sub>3(g)</sub> sous la surface, exerçant une pression jusqu'à sa rupture, a été proposée. **Finalement, le composite Z70S30 serait le plus résistant à l'oxydation à 2200 K parmi les deux composites étudiés dans le système ZrB<sub>2</sub>-SiC.**

## 5. Comparaison de la tenue à l'oxydation des deux systèmes sous oxygène atomique et moléculaire

Dans ce travail, certains échantillons (H80S20 et Z70S30) ont également été traités au MESOX pendant 5 min, sous une pression totale d'air de 1000 Pa sans imposer de plasma dans l'enceinte. De ce fait, les molécules de O<sub>2</sub> n'ont pas été dissociées. Les matériaux ont donc été exposés à une atmosphère moins réactive que sous un flux d'atomes d'oxygène. La comparaison des échantillons obtenus dans ces conditions avec ceux résultant d'un traitement sous oxygène atomique permet de comprendre l'influence de la nature de l'atmosphère sur le comportement à l'oxydation. Dans la suite de cette étude, seules la température et la nature de l'atmosphère changeront, les autres paramètres, tels que le temps de palier isotherme (5 min) et la pression totale d'air (1000 Pa ;  $P_{O_2} = 200 Pa$  ;  $P_O = 333 Pa$ ), resteront constants. Ces derniers ne seront donc pas précisés sur les figures, ni dans la discussion. Le comportement des échantillons H80S20 et Z70S30 exposés à de telles conditions seront traités séparément.

### 5.1. Cas du composite H80S20

La **Figure V - 23** présente les vues macroscopiques et microscopiques du composite H80S20 oxydé à 2000 K avec et sans plasma, c'est-à-dire sous oxygène atomique et sous oxygène moléculaire, respectivement. Alors qu'une phase vitreuse est détectée après un traitement dans une atmosphère hautement réactive en présence d'oxygène atomique, la surface est constituée uniquement d'hafnie après une exposition à de l'oxygène moléculaire.

Comme cela a été montré dans la partie 3.1.1.1, la phase vitreuse correspondrait à une silice modifiée. Ces résultats mettent donc en évidence une forte influence de la nature de l'atmosphère oxydante sur l'état des matériaux après un traitement à 2000 K.

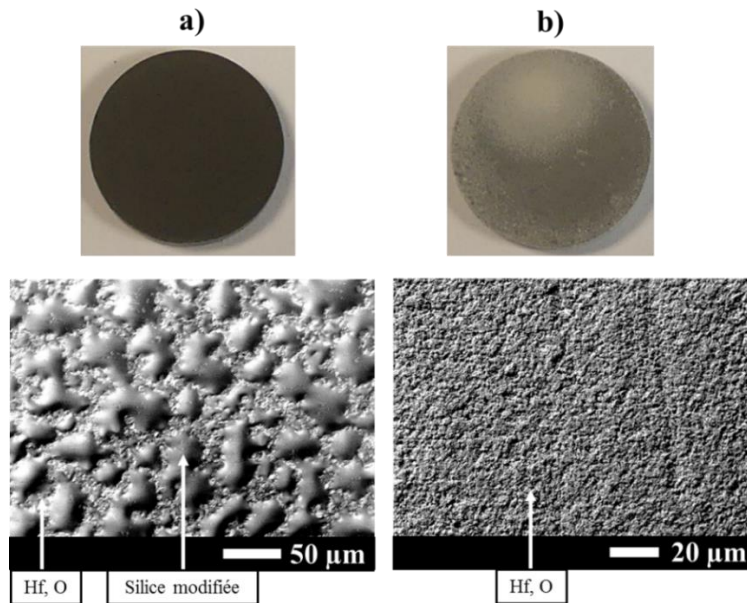


Figure V - 23. Comparaison des vues macroscopiques et microscopiques de la surface de l'échantillon H80S20 oxydé au MESOX à 2000 K : a) avec et b) sans plasma.

Un graphique récapitulant les gains de masse et les épaisseurs oxydées mesurés pour les deux échantillons du système HfB<sub>2</sub>-SiC exposés aux deux atmosphères (atomique et moléculaire) est présenté en Figure V - 24.

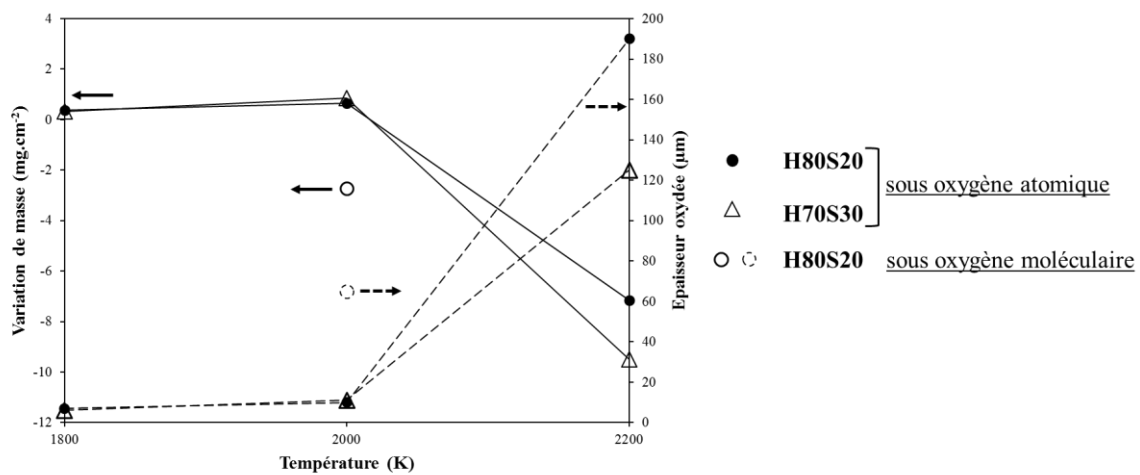


Figure V - 24. Evolution du gain de masse et de l'épaisseur de la couche oxydée pour le système HfB<sub>2</sub>-SiC en fonction de la composition initiale et de la nature de l'atmosphère.

Ces résultats mettent en évidence l'influence de la nature de l'atmosphère sur le comportement à l'oxydation du composite H80S20. Tout d'abord, alors qu'un gain de masse de 0,8 mg.cm<sup>-2</sup> est relevé à 2000 K sous oxygène atomique, une perte de masse égale à

2,7 mg.cm<sup>-2</sup> est observée sous oxygène moléculaire. Cette dernière valeur a été justifiée par l'absence de phase vitreuse protectrice en surface, favorisant la diffusion de l'oxygène. Par conséquent, une épaisseur de couche oxydée plus élevée a été mesurée sous la surface (7 μm sous oxygène atomique contre 65 μm sous oxygène moléculaire). L'analyse de la section oxydée obtenue après un traitement sous oxygène moléculaire a mis en évidence la présence d'une couche déplétée en Si. Celle-ci serait le résultat d'une oxydation active de SiC en SiO<sub>(g)</sub> et CO<sub>(g)</sub>, et pourrait expliquer la perte de masse. Ceci signifierait que la quantité d'espèces volatilisées (B<sub>2</sub>O<sub>3(g)</sub>, CO<sub>(g)</sub>, SiO<sub>(g)</sub> et SiO<sub>2(g)</sub>) est supérieure à la quantité d'espèces formées (HfO<sub>2(s)</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3(s)</sub>, SiO<sub>2(l)</sub>). De plus, d'après ces résultats, il semblerait que la phase vitreuse en surface soit maintenue à plus haute température sous oxygène atomique par rapport à une atmosphère constituée d'oxygène moléculaire.

Les travaux de Hoshino *et al.* [112] présentant les différences de mécanismes lors de la diffusion de l'oxygène moléculaire et de l'oxygène atomique à travers la silice peuvent aider à mieux comprendre les différences observées dans cette étude. Tout d'abord, les calculs effectués par ces auteurs ont permis d'estimer les énergies d'activation nécessaires pour la diffusion de l'oxygène moléculaire à 0,3 eV et 1,3 eV dans le cas de l'oxygène atomique. Ceci montre que l'oxygène qui diffuse dans la silice se trouve principalement sous sa forme moléculaire. Hoshino *et al.* expliquent que l'oxygène moléculaire diffuse à travers la silice jusqu'au matériau sain tandis que l'oxygène atomique s'insère dans le réseau de la silice pour former une structure stable Si-O-O-Si. Ceci pourrait donc justifier les épaisseurs oxydées plus faibles mesurées après un traitement sous oxygène atomique (7 μm) par rapport à une exposition à de l'oxygène moléculaire (65 μm).

Ces travaux [112] pourraient également expliquer le maintien du verre à plus haute température dans le cas d'une atmosphère dissociée (oxygène atomique). En effet, les liaisons covalentes formées entre deux atomes d'oxygène voisins présentent des énergies de liaisons supérieures (environ 500 kJ.mol<sup>-1</sup>) aux liaisons entre un atome de silicium et d'oxygène (environ 400 kJ.mol<sup>-1</sup>). Ainsi, la structure Si-O-O-Si serait plus stable que Si-O-Si dans la mesure où une énergie plus élevée serait nécessaire pour rompre la liaison (Si)-O-O-(Si).

## 5.2. Cas du composite Z70S30

La **Figure V - 25** présente les vues macroscopiques et microscopiques du composite Z70S30 oxydé à 2000 K sous oxygène atomique et sous oxygène moléculaire. Une phase



vitreuse de silice modifiée et du zircon ont été identifiés après un traitement sous une atmosphère dissociée et leur caractérisation a déjà été présentée dans la partie 4.1.1.2. A la suite de l'exposition à une atmosphère constituée d'oxygène moléculaire, la surface n'est constituée que de zircone.

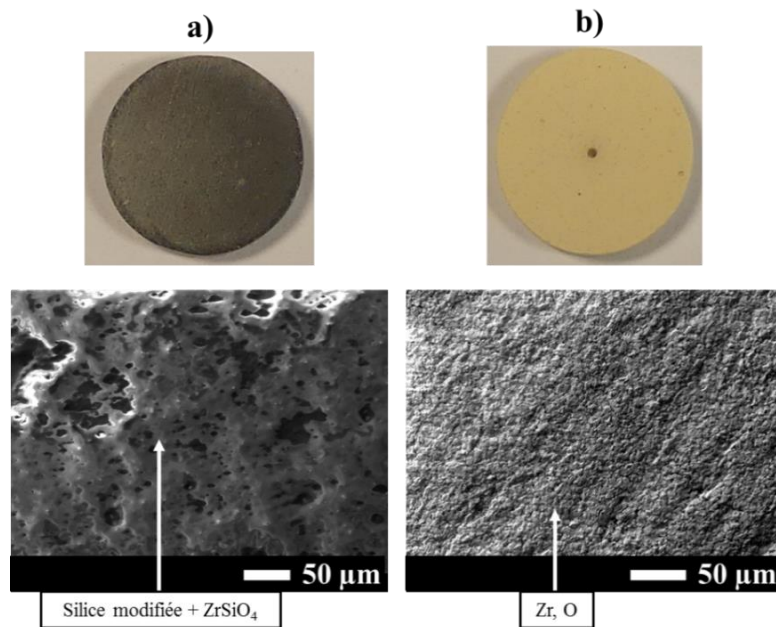


Figure V - 25. Comparaison des vues macroscopiques et microscopiques de la surface de l'échantillon Z70S30 oxydé au MESOX à 2000 K : a) avec et b) sans plasma.

Dans la mesure où des surfaces de compositions chimiques différentes sont obtenues avec et sans plasma, la diffusion de l'oxygène au sein du matériau sera également modifiée. Par conséquent, cela pourra avoir une influence sur l'épaisseur et la nature des couches oxydées. Ces dernières sont présentées en Figure V - 26.

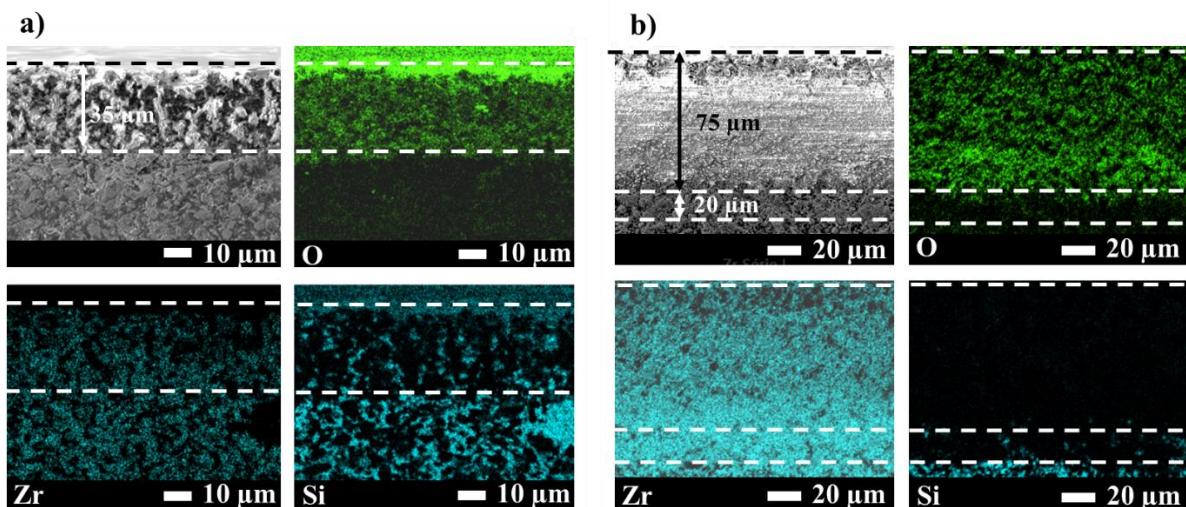
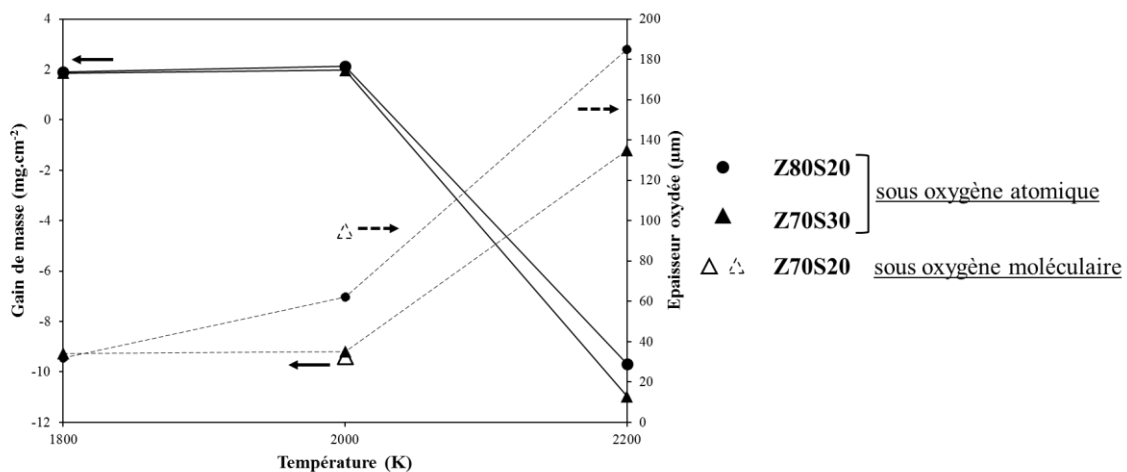


Figure V - 26. Comparaison des cartographies EDS des éléments O, Si et Zr sur la section du composite Z70S30 oxydé au MESOX à 2000 K : avec a) et sans plasma b).



La couche oxydée formée sous oxygène moléculaire est plus épaisse (95 µm) que celle obtenue sous oxygène atomique (35 µm). De plus, leurs compositions sont bien différentes. Pour rappel, une couche partiellement déplétée en Si et constituée de zircone avait été identifiée après un traitement sous oxygène atomique. Celle-ci était recouverte d'un verre de silice modifiée. Sous oxygène moléculaire, la couche oxydée est formée d'une première couche de zircone (75 µm) et d'une sous-couche partiellement déplétée en Si (20 µm). L'existence d'une couche oxydée d'une épaisseur totale de 95 µm peut être directement liée à l'absence de phase protectrice en surface, favorisant ainsi la consommation du matériau par l'oxygène. Il est à noter que des observations similaires ont été faites dans le cas de l'échantillon H80S20. Par souci de simplification, ces résultats ne seront pas présentés.

La **Figure V - 27** regroupe les gains de masse et les épaisseurs oxydées relevés pour les composites Z80S20 et Z70S30 traités sous oxygène atomique ainsi que l'échantillon Z70S30 exposé à une atmosphère non-dissociée (oxygène moléculaire).



**Figure V - 27.** Evolution du gain de masse et de l'épaisseur de la couche oxydée pour le système ZrB<sub>2</sub>-SiC en fonction de la composition initiale et de la nature de l'atmosphère.

D'après ce graphique, la même tendance est observée pour le système ZrB<sub>2</sub>-SiC que pour celui à base de HfB<sub>2</sub>. En effet, à 2000 K, une perte de masse supérieure ainsi qu'une épaisseur oxydée plus élevée ont été notées pour l'échantillon Z70S30 traité sous oxygène moléculaire par rapport à une atmosphère riche en oxygène atomique. Une fois de plus, l'absence de phase vitreuse en surface accélérerait la consommation du matériau par l'oxygène entraînant ainsi une couche oxydée plus épaisse. Pour rappel, la présence de zircon en surface a également été considérée comme étant bénéfique pour la protection contre l'oxydation.

Finale­ment, la comparaison des valeurs obtenues à 2000 K sous oxygène atomique et moléculaire met en évidence une forte influence de la nature de l'atmosphère oxydante sur la tenue à l'oxydation des matériaux étudiés. La confrontation des résultats entre les composites H80S20 et Z70S30 montre que la nature du borure et sa teneur ont un également un effet sur le comportement de ces matériaux soumis à de telles conditions. D'après les **Figure V - 24** et **Figure V - 27**, les échantillons H80S20 et H70S30 semblent être les plus résistants à l'oxydation à 1800 K et 2000 K sous oxygène atomique parmi les quatre composites étudiés. **Sous oxygène moléculaire à 2000 K, le composite H80S20 présente une meilleure tenue à l'oxydation que Z70S30 avec des pertes de masse et des épaisseurs oxydées plus faibles.**

## 6. Conclusion

- Les résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre ont pour premier objectif l'étude du comportement des composites HfB<sub>2</sub>-SiC et ZrB<sub>2</sub>-SiC à très haute température (1800 K, 2000 K et 2200 K), sous oxygène atomique et faible pression totale d'air (1000 Pa ;  $P_{O_2} = 200 Pa$  ;  $P_O = 333 Pa$ ). Ces conditions extrêmes s'approchent de celles auxquelles sont soumis les véhicules utilisés dans les applications aéros­paciales, notamment lors des rentrées atmosphériques. En effet, dans les conditions réelles, les matériaux structuraux sont exposés à des températures pouvant atteindre localement 2400 K au niveau des pièces présentant de faibles angles (bords d'attaque, nez) et 2200 K maximum pour les autres éléments de structure [2]. De plus, lors des rentrées atmosphériques, les molécules d'oxygène sont dissociées en atomes très réactifs et la pression partielle d'oxygène est très faible (< 2000 Pa [113]). Deux compositions par système, présentant 20 et 30 %vol. de SiC (H80S20, H70S30, Z80S20 et Z70S30), ont été testées dans ces conditions pendant 5 min.

Dans le système HfB<sub>2</sub>-SiC, aucune différence significative n'a été observée entre les deux échantillons H80S20 et H70S30 à 1800 K et 2000 K traités sous oxygène atomique. Un verre de silice modifié a été identifié sur la surface de ces matériaux par la mise en évidence de la vibration de la liaison Si-O dans différents environnements (Q<sup>3</sup> et Q<sup>4</sup>) par spectroscopie Raman. Les analyses XPS n'ont pas permis de statuer sur la nature du troisième élément lié au silicium et à l'oxygène dans le réseau Q<sup>3</sup>. D'après le système étudié et les liaisons mises en évidence par XPS, il pourrait s'agir du bore ou du carbone. Toutefois, l'existence de cette

phase vitreuse a permis de protéger les composites d'une consommation excessive par l'oxygène grâce à la faible perméabilité de la silice vis-à-vis de l'oxygène moléculaire (coefficient de diffusion de l'oxygène de l'ordre de  $10^{-13}$  cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> à 1570 K [54]). Ainsi, de très fines couches d'oxyde partiellement déplétées en Si ont été mesurées sous la surface de ces matériaux (6-11 μm). En revanche, à 2200 K, l'absence de phase vitreuse protectrice en surface a engendré une accélération de la consommation des matériaux par l'oxygène. A cette température, la composition initiale, plus précisément la teneur en borure, est devenue le facteur prépondérant gouvernant les mécanismes d'oxydation. Au regard de l'épaisseur des couches oxydées, l'échantillon H70S30 s'est avéré le plus résistant à l'oxydation grâce à la présence d'îlots SiC(O), ralentissant la diffusion de l'oxygène en profondeur.

Concernant le système ZrB<sub>2</sub>-SiC, les deux composites ont présenté des comportements similaires sous oxygène atomique à 1800 K. A 2000 K, l'existence de zircon sur la surface de l'échantillon Z70S30 aurait contribué au ralentissement de la diffusion de l'oxygène. Ainsi, une épaisseur oxydée plus fine a été mesurée dans le cas de ce matériau. Enfin, des fissures ont été observées sur la surface du composite Z80S20 traité à 2200 K. Celles-ci ont rendu le matériau plus vulnérable à l'oxydation dans la mesure où la diffusion de l'oxygène atomique a été facilitée. De ce fait, une couche oxydée plus épaisse a été mise en évidence dans le cas de l'échantillon Z80S20.

En comparant l'ensemble des résultats obtenus dans cette étude en termes de gain de masse et d'épaisseur de couche oxydée, les échantillons H80S20 et H70S30 peuvent être définis comme étant les plus résistants à l'oxydation à 1800 K et 2000 K sous oxygène atomique et sous une pression totale d'air de 1000 Pa. En revanche, à 2200 K, le composite H70S30 a présenté une meilleure tenue à l'oxydation. Le **Tableau V - 3** fournit un résumé des matériaux les plus résistants à l'oxydation, et ce, pour chaque température et chaque système. **Au regard de ces conclusions et parmi les quatre composites étudiés, le choix final de la composition 70 %vol. HfB<sub>2</sub> + 30 %vol. SiC s'avère être le plus pertinent pour les applications aérospatiales, de 1800 K à 2200 K.**

	H80S20	H70S30	Z80S20	Z70S30
1800 K				
2000 K				
2200 K				

**Tableau V - 3. Bilan de la tenue l'oxydation des quatre composites étudiés pour chaque température dans le cas d'une atmosphère dissociée.**

- La seconde étude menée dans ce chapitre a consisté à étudier l'influence de la nature de l'atmosphère oxydante sur le comportement à l'oxydation des matériaux d'intérêt. D'après les résultats obtenus, la silice modifiée identifiée sur la surface des composites traités à 2000 K semble se maintenir à plus haute température sous oxygène atomique par rapport à une atmosphère constituée d'oxygène moléculaire. Ce phénomène est bien en accord avec les travaux de Balat et al. [57] dans la mesure où ces auteurs ont mis en évidence un déplacement de la transition passive-active de l'oxydation du carbure de silicium sous oxygène atomique vers les hautes températures par rapport à un traitement sous oxygène moléculaire. Ce phénomène peut s'appuyer sur les travaux de Hoshino et al. [112]. En effet, ces auteurs ont étudié la différence entre la diffusion de l'oxygène moléculaire et celle de l'oxygène atomique dans la silice. Ils affirment que l'oxygène moléculaire diffuse à travers SiO<sub>2</sub> alors que l'oxygène atomique, quant à lui, s'insère dans le réseau pour former une structure stable Si-O-O-Si. Au regard de la forte liaison covalente ainsi créée entre les deux atomes d'oxygène, il est envisageable que l'énergie nécessaire pour rompre les liaisons (Si)-O-O-(Si) soit supérieure à celle requise dans le cas des liaisons Si-O.

Par ailleurs, la comparaison du comportement à l'oxydation des composites H80S20 et Z70S30 oxydés à 2000 K, sous 1000 Pa et sous oxygène moléculaire montre que l'échantillon contenant du borure d'hafnium est plus résistant.

- Pour rappel, dans le **Chapitre 4**, traitant du comportement à l'oxydation de ces matériaux dans des conditions aéronautiques (pression atmosphérique, air stagnant, températures intermédiaires de 1450 K à 1850 K), le composite H80S20 a été défini comme étant le plus résistant. Au regard de ces résultats et de ceux obtenus dans le **Chapitre 5**, le comportement à l'oxydation semble être fortement influencé par la composition initiale et les conditions imposées lors des essais. La confrontation des résultats obtenus dans ces deux chapitres montre également qu'une silice mieux structurée (environnement Q<sup>4</sup> du silicium) a été formée sous oxygène atomique lors des essais au MESOX par rapport aux traitements sous oxygène moléculaire réalisés au REHPTS (environnement Q<sup>3</sup> du silicium). Cette différence peut s'expliquer par la nature de l'atmosphère. En effet, il a été montré que l'oxygène atomique s'insère facilement dans le réseau de la silice. Par conséquent, cela faciliterait la formation d'une silice mieux structurée dans le cas des essais sous oxygène atomique au MESOX.

# Conclusion générale

L'objectif de ce travail a consisté, dans un premier temps, à élaborer différentes nuances, de 0 à 30 % vol. SiC, de composites HfB<sub>2</sub>-SiC et ZrB<sub>2</sub>-SiC homogènes en termes de microstructure et de densité relative. Dans un second temps, le comportement à l'oxydation de ces matériaux a été évalué dans le cas des applications aéronautiques et aérospatiales. Tout d'abord, une étude des mécanismes d'oxydation sous oxygène moléculaire, à pression atmosphérique ( $P_{O_2} = 2.10^4 Pa$ ) pendant 20 min et sur un intervalle de température intermédiaire compris entre 1450 K et 2000 K a été entreprise. Ce travail s'est appuyé sur un couplage entre la caractérisation des matériaux oxydés à l'aide de différentes techniques complémentaires et le suivi des cinétiques d'oxydation. Ensuite, les composites ont été traités sous oxygène atomique, à très faible pression partielle d'oxygène ( $P_{O_2} = 200 Pa$ ;  $P_O = 333 Pa$ ), pendant 5 min et de 1800 K à 2200 K. Dans chacun de ces environnements, une comparaison des systèmes HfB<sub>2</sub>-SiC et ZrB<sub>2</sub>-SiC et des différentes nuances a été entreprise.

Le **Chapitre 1** a montré que, pour maximiser les performances des matériaux étudiés, ces derniers doivent être exempts de porosité et que leurs microstructures doivent être fines et homogènes. Afin de réaliser un travail pertinent, l'élaboration de différentes nuances des composites HfB<sub>2</sub>-SiC et ZrB<sub>2</sub>-SiC a été maîtrisée. Tout d'abord, la granulométrie des poudres de départ a été contrôlée et cette étape a été présentée dans le **Chapitre 2**. Ensuite, les paramètres de frittage par Spark Plasma Sintering ont été optimisés de façon à obtenir des massifs homogènes en termes de densité relative (> 99 %) et de microstructure (tailles de grains, répartition des phases), et ce, pour toutes les compositions. Les résultats présentés dans le **Chapitre 3** ont permis d'affirmer que le carbure de silicium est une aide au frittage efficace lorsqu'il est en présence des borures d'hafnium et de zirconium. En effet, une diminution de la température de frittage a été observée avec l'augmentation de la quantité initiale de SiC. De plus, des températures de frittage inférieures ont été observées dans le cas des matériaux à base de zirconium par rapport à ceux contenant de l'hafnium. Cette différence a pu se justifier grâce aux valeurs de conductivités thermiques plus élevées dans le cas de HfB<sub>2</sub>. *Dans cette partie, des composites granulaires ont été mis en forme par une technique de frittage non-conventionnelle, le Spark Plasma Sintering. Toutefois, cette dernière ne permet pas l'obtention de matériaux aux géométries complexes, nécessaires dans les domaines d'applications ciblés dans ce travail. D'autres techniques d'élaboration pourraient ainsi être envisagées, telles que les méthodes de fabrication additive, sous réserve du contrôle de la microstructure.*



L'obtention de massifs homogènes en termes de microstructure et de densité relative a permis une comparaison pertinente de leur comportement à l'oxydation, et ce, pour plusieurs compositions initiales. Le **Chapitre 4** s'est focalisé sur l'étude de leur résistance à une atmosphère constituée d'oxygène moléculaire, à pression atmosphérique et jusqu'à 2000 K, pour les applications aéronautiques. Cela a permis de mettre en évidence la composition la plus résistante à l'oxydation parmi les deux types de matériaux étudiés ainsi que la température maximale d'utilisation. Plus particulièrement, pour le système HfB<sub>2</sub>-SiC, le composite H80S20 (80 % vol. HfB<sub>2</sub> + 20 % vol. SiC) a présenté un comportement stable lors des traitements isothermes simples de 20 min et au cyclage (2x20 min entrecoupées d'une trempe), et ce, jusqu'à 1850 K. En effet, un régime constant a été identifié sur les signaux thermogravimétriques et celui-ci a été associé à une compensation entre les gains de masse liés à la formation de phases condensées (HfO<sub>2(s)</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3(l)</sub>, SiO<sub>2(s)</sub>) et les pertes de masse attribuées principalement à la volatilisation d'espèces (B<sub>2</sub>O<sub>3(g)</sub>, CO<sub>(g)</sub>, SiO<sub>(g)</sub> et SiO<sub>2(g)</sub>). Un verre de silice modifié dans lequel surnagent des cristaux d'hafnie et des grains de sesquioxyde de bore a été mis en évidence sur la surface du composite H80S20 traité à 1850 K. Les spectroscopies Raman et de photo-électrons ont permis d'affirmer qu'il ne s'agit pas d'un verre borosilicaté mais d'une silice constituée d'un atome de silicium lié à trois atomes d'oxygène. Le quatrième élément n'a, quant à lui, pas été clairement identifié. *La caractérisation structurale de ce verre pourrait s'appuyer sur d'autres techniques spécifiques, telles que la RMN du solide, la diffusion totale des rayons X ou encore les spectroscopies d'absorption X (EXAFS et XANES). L'utilisation de celles-ci permettrait l'obtention d'informations sur l'environnement local des éléments et donc de statuer sur la constitution de ce verre.*

Sous la surface, une zone déplétée en Si a été repérée et son existence a été associée, d'une part, au caractère protecteur du verre riche en silice et, d'autre part, à la structure monoclinique de l'hafnie formée (grains équiaxes), limitant la diffusion de l'oxygène moléculaire dans le matériau. En effet, la faible pression partielle d'oxygène en profondeur a entraîné une oxydation active du carbure de silicium en monoxyde de silicium et monoxyde de carbone gazeux. Concernant le système ZrB<sub>2</sub>-SiC, la meilleure tenue à l'oxydation a été obtenue pour le composite Z70S30 (70 % vol. ZrB<sub>2</sub> + 30 % vol. SiC). Toutefois, l'étude des cinétiques a révélé l'existence de régimes paraboliques et linéaires jusqu'à 1800 K lors des traitements simples de 20 min et au cyclage (2x20 min entrecoupées d'une trempe). Par conséquent, le composite Z70S30 a présenté une résistance à l'oxydation inférieure par rapport à H80S20. Ces régimes diffusionnels et réactionnels ont contribué à la formation d'une couche

partiellement déplétée en Si. L'existence de cette dernière a été attribuée, aux premiers instants du palier, à l'oxydation active de SiC se produisant à 1800 K si la pression partielle de dioxygène est comprise entre  $10^{-19}$  et  $10^{-10}$  Pa. Dans un second temps, la transformation allotropique de la zirconite monoclinique en quadratique (structure colonnaire des grains) a été considérée comme responsable d'une augmentation de la pression partielle d'oxygène sous la surface. En effet, la structure colonnaire de la zirconite quadratique formée à 1800 K, faciliterait la diffusion de l'oxygène dans le matériau. Par conséquent, le monoxyde de silicium gazeux présent en profondeur s'oxyderait en silice avec l'oxygène moléculaire disponible. Ainsi, la sous-couche ne serait que partiellement déplétée en Si. ***L'exposition de ces composites (H80S20 et Z70S30) à de nombreux cyclages thermiques sous air permettrait de suivre leur résistance à l'oxydation pendant des fonctionnements répétés. Ces essais seraient utiles pour évaluer l'influence de la température et du nombre de cycles imposés sur leur comportement.***

L'intérêt du **Chapitre 5** résidait, tout d'abord, en l'étude du comportement des composites HfB<sub>2</sub>-SiC et ZrB<sub>2</sub>-SiC sous oxygène atomique, à faible pression partielle d'oxygène ( $P_{O_2} = 200 \text{ Pa}$  ;  $P_O = 333 \text{ Pa}$ ), et haute température (1800 K, 2000 K et 2200 K). Les résultats obtenus ont montré une forte influence de la composition initiale des matériaux sur la résistance à l'oxydation. Le matériau H70S30 (70 %vol. HfB<sub>2</sub> + 30 %vol. SiC) a présenté la meilleure tenue dans cet intervalle de température, parmi les quatre compositions étudiées (H80S20, H70S30, Z80S20 et Z70S30). Ceci s'est traduit par des épaisseurs de couches oxydées plus fines dans le cas de H70S30. Puis, une comparaison de la nature de l'atmosphère oxydante a été menée à 2000 K dans des conditions identiques de pression. Une meilleure tenue a été observée lors des essais sous oxygène atomique grâce au maintien du verre protecteur à plus haute température par rapport à une atmosphère constituée d'oxygène moléculaire. L'hypothèse de la formation d'une structure plus stable de la silice sous oxygène dissocié a été proposée pour expliquer ces observations. ***De la même manière que pour le Chapitre 4, ce verre pourrait être caractérisé structurellement par des techniques plus adaptées. De plus, des cyclages aux différentes températures à l'aide du dispositif MESOX pourraient être envisagés pour évaluer la tenue de ces composites face à des environnements extrêmes. Enfin, la prise en compte des espèces présentes dans le plasma telles que l'azote ou encore les ions formés, permettrait de compléter l'étude du comportement à l'oxydation de ces matériaux.***

Tous ces résultats montrent que les matériaux à base de  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$  sont plus résistants à l'oxydation que ceux du système  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ . De plus, la nuance présentant la meilleure tenue diffère selon les conditions imposées. En effet, alors que le composite H80S20 est le plus prometteur pour les applications aéronautiques, le matériau H70S30 est, quant à lui, le candidat le plus intéressant pour le domaine de l'aérospatial parmi les compositions étudiées.

*Dans la littérature, l'utilisation du diborure de zirconium a souvent été préférée à celle du diborure d'hafnium, notamment grâce à sa densité et son coût inférieurs. Cependant, dans ce travail, l'obtention de couches oxydées et de gains de masse plus faibles pour les matériaux à base de  $\text{HfB}_2$  ainsi que l'existence de régimes constants sur les signaux thermogravimétriques, mettent en exergue l'intérêt du choix de ce diborure par rapport à  $\text{ZrB}_2$ . En effet, l'application, sur les composites C/C, d'un revêtement plus fin constitué de  $\text{HfB}_2$  et de SiC pourrait être envisagée et permettrait ainsi de compenser sa densité et son coût plus élevés que ceux de  $\text{ZrB}_2$ .*

*Bien que ce travail se soit intéressé à des composites granulaires et ait présenté des résultats encourageants, l'utilisation de nouvelles structures peut être envisagée. En effet, plusieurs travaux ont mis en évidence l'intérêt des systèmes multi-couches [114] dans la protection contre l'oxydation des composites C/C, notamment. De plus, ce type d'architecture est très favorable à l'amélioration des propriétés mécaniques des matériaux [37].*

*Pour finir, malgré sa présence dans les conditions réelles, l'influence de la vapeur d'eau sur le comportement des composites n'a pas été prise en compte dans cette étude. Plusieurs travaux ont montré l'effet de celle-ci sur les mécanismes d'oxydation et ont révélé une augmentation des cinétiques de volatilisation du sesquioxyde de bore et de la silice à haute température ( $> 1473 \text{ K}$ ) [115], [116]. A  $1473 \text{ K}$ , Tortorelli et More [116] ont d'ailleurs mis en évidence un régime de récession du carbure de silicium associé à un modèle de cinétique paralinéaire décrivant le passage de la silice vitreuse à la formation de l'espèce gazeuse  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . La prise en compte de la vapeur d'eau dans les mécanismes d'oxydation des composites  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$  et  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  obtenus dans cette étude permettrait de compléter ce travail de thèse.*



# Annexes

## Annexe 1

### Températures corrigées

#### REHPTS :

Dans le cas des traitements au REHPTS, la valeur d'émissivité normale spectrale ( $5 \mu\text{m}$ ) de 0,75 a été retenue suite aux résultats présentés dans le **Chapitre 2**. Pour rappel, dans la gamme de température utilisée lors des essais au REHPTS, cette valeur est appropriée. Les **Tableaux 1 et 2** regroupent les températures visées et réelles, ainsi que l'écart entre ces valeurs dans le cas des systèmes  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$  et  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ , respectivement.

Echantillons	Température visée (K)	Température réelle (K)	$\Delta T$ (K)
<b>H100</b>	1250	1270	+20
	1550	1550	0
	1800	1770	-30
<b>H95S5</b>	1450	1440	-10
	1550	1550	0
	1800	1800	0
<b>H90S10</b>	1450	1450	0
	1550	1550	0
	1800	1810	+10
<b>H85S15</b>	1450	1430	-20
	1550	1530	-20
	1800	1800	0
<b>H80S20</b>	1450	1420	-30
	1550	1560	+10
	1800	1800	0
	1850	1850	0
	1900	1880	-20
<b>H75S25</b>	1450	1430	-20
	1550	1530	-20
	1800	1800	0
<b>H70S30</b>	1450	1450	0
	1550	1570	+20
	1800	1810	+10
	1850	1850	0
	1900	1910	+10
	2000	1980	-20

**Tableau 1. Températures visées, réelles et écart entre ces deux valeurs lors des oxydations au REHPTS pour les échantillons du système  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$  avec  $\varepsilon = 0,75$ .**



Echantillons	Température visée (K)	Température réelle (K)	$\Delta T$ (K)
<b>Z100</b>	1250	1260	+10
	1550	1530	-20
	1800	1790	-10
<b>Z90S10</b>	1450	1450	0
	1550	1550	0
	1800	1800	0
<b>Z80S20</b>	1450	1450	0
	1550	1560	+10
	1800	1800	0
	1850	1830	-20
	1900	1900	0
<b>Z70S30</b>	1450	1460	+10
	1550	1560	+10
	1800	1800	0
	1850	1830	-20
	1900	1910	+10
	2000	2000	0

**Tableau 2. Températures visées, réelles et écart entre ces deux valeurs lors des oxydations au REHPTS pour les échantillons du système  $ZrB_2$ -SiC avec  $\varepsilon = 0,75$ .**

MESOX :

Concernant les échantillons oxydés à l'aide du dispositif MESOX, la valeur d'émissivité doit être modulée suivant les conditions d'oxydation. L'état de surface est, effectivement, susceptible de changer avec l'élévation de la température et particulièrement dans l'intervalle utilisé (1800 K – 2200 K). En effet, la volatilisation de la silice, estimée à 1973 K, entraîne une modification radicale de la nature de la surface du matériau. Au regard des résultats obtenus, présentés ultérieurement dans le **Chapitre 5**, la valeur d'émissivité 0,80 a été utilisée pour les échantillons présentant de la silice en surface. Lorsque que cette dernière n'est constituée que d'hafnie ou de zircon, la valeur 0,75 a été préférée car celle-ci correspond à l'émissivité de ces deux oxydes. Le **Tableau 3** regroupe l'ensemble de ces paramètres et présente les températures réellement imposées pour chaque échantillon.

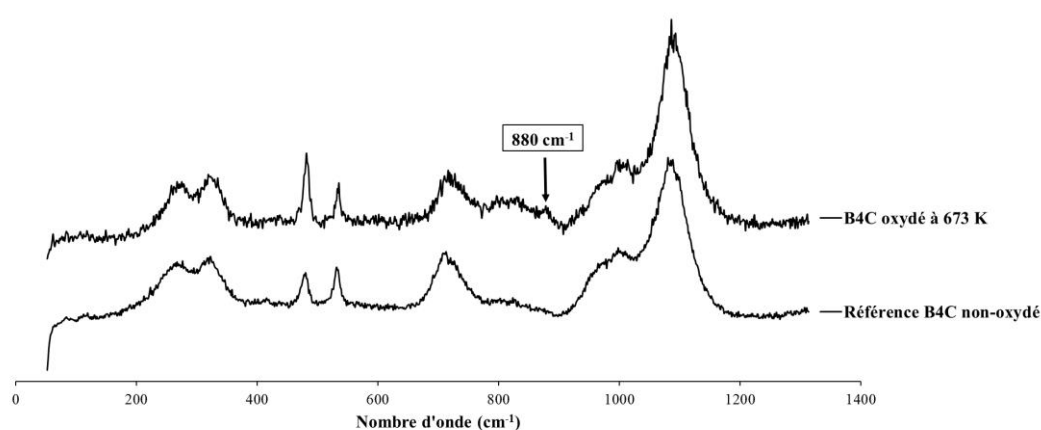
Echantillons	Température visée (K)	Etat de surface	Emissivité normale	Température réelle (K)	$\Delta T$ (K)
<b>H80S20</b>	1800	Silice + hafnie	0,80	1830	+30
	2000	Silice + hafnie	0,80	1990	-10
	2000 – sans plasma	Hafnie	0,75	2060	+60
	2200	Hafnie	0,75	2210	+10
<b>H70S30</b>	1800	Silice + hafnie	0,80	1830	+30
	2000	Silice + hafnie	0,80	1960	-40
	2200	Hafnie	0,75	2100	-100
<b>Z80S20</b>	1800	Silice + zircon	0,80	1800	0
	2000	Zircon	0,75	2000	0
	2200	Zircon	0,75	2190	-10
<b>Z70S30</b>	1800	Silice + zircon	0,80	1780	-20
	2000	Silice + zircon	0,80	1950	-50
	2000 – sans plasma	Zircon	0,75	2010	+10
	2200	Zircon	0,75	2200	0

**Tableau 3. Températures visées, états de surface, émissivité utilisée, températures réelles et écart lors des oxydations au MESOX pour les échantillons des systèmes  $HfB_2-SiC$  et  $ZrB_2-SiC$ .**

## Annexe 2

### Spectres Raman de B<sub>4</sub>C

Afin d'appuyer l'hypothèse de l'existence d'une bande de vibration (à 880 cm<sup>-1</sup>) d'un réseau constitué des éléments B, O et C, des analyses par spectroscopie Raman ont été réalisées sur un massif B<sub>4</sub>C. Pour cela, l'appareil InViaReflex (Renishaw, Royaume-Uni) a été utilisé. Dans un premier temps, des spectres de références ont été obtenus sur l'échantillon sain à une longueur d'onde de 532 nm, une puissance laser de 5 %, un objectif x100, et ce, pendant 3 s. Dans un second temps, l'échantillon B<sub>4</sub>C a été soumis à un traitement sous air, à 673 K, pendant 1 h. Il est à noter que la température de 673 K a été choisie pour amorcer l'oxydation du massif en évitant la volatilisation significative de B<sub>2</sub>O<sub>3(g)</sub> et le départ de CO<sub>(g)</sub>. Ainsi, des phases à l'aspect vitreux sont présentes sur la surface du matériau et les analyses EDS ont révélées la présence des éléments B, O et C à ces endroits. Pour l'échantillon oxydé, les spectres ont été réalisés dans les mêmes conditions que pour le massif sain et les résultats obtenus sont présentés sur la **Figure 1** suivante.



**Figure 1. Spectres Raman obtenus sur la surface de B<sub>4</sub>C non-oxydé et oxydé à 673 K.**

Le spectre obtenu sur l'échantillon oxydé laisse paraître une nouvelle bande à 880 cm<sup>-1</sup>. Ainsi, d'après les analyses EDS, il est envisageable que cette bande corresponde à la vibration d'un réseau constitué des éléments B, O et C. Cette information peut être utilisée pour mieux comprendre les résultats obtenus en spectroscopie Raman sur les échantillons oxydés étudiés dans ce travail.

## Annexe 3

### Diagrammes de volatilité

Les diagrammes de volatilité sont construits à partir des données thermodynamiques tabulées. Ceux-ci définissent les domaines de prédominance des phases gazeuses et condensées à l'équilibre formées pendant l'oxydation à une température donnée et pour différentes pressions partielles d'oxygène. Dans ce travail, les diagrammes de volatilité ont été établis à plusieurs températures, de 1450 K à 2000 K, car celles-ci correspondent aux différentes valeurs utilisées lors des essais d'oxydation des matériaux étudiés dans ce travail.

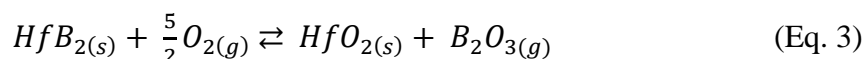
Pour chaque réaction possible représentée par une droite affine, la pression partielle de la phase volatile prédominante  $\text{Log } P_x$  s'écrit :

$$\text{Log } P_x = a \text{Log } P_{O_2(g)} + b \text{Log } K_{\text{éq}} \quad (\text{Eq. 1})$$

Avec  $P_{O_2(g)}$  la pression partielle d'oxygène,  $K_{\text{éq}}$  la constante d'équilibre de la réaction considérée,  $a$  et  $b$  des coefficients. La constante d'équilibre  $K_{\text{éq}}$  est déterminée par la relation suivante :

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_{\text{éq}} \quad (\text{Eq. 2})$$

Avec  $\Delta_r G^0$  la variation de l'énergie libre de Gibbs de la réaction envisagée issue d'une base de données thermodynamiques,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température. Dans ce travail, les valeurs de  $\Delta_r G^0$  ont été obtenues par des calculs d'équilibre à l'aide du logiciel Thermo-Calc à partir de la base de données thermodynamiques SSUB5 [117]. A titre d'exemple, la réaction d'oxydation du borure d'hafnium au-dessus de la température de volatilisation du sesquioxyde est donnée en Eq. 3 :



Dans cet exemple, l'espèce gazeuse formée est  $\text{B}_2\text{O}_{3(g)}$ . La constante d'équilibre  $K_{\text{éq}}$  associée cette réaction s'écrit sous la forme suivante :

$$K_{\text{éq}} = \frac{a_{\text{HfO}_{2(s)}} a_{\text{B}_2\text{O}_{3(g)}}}{a_{\text{HfB}_{2(s)}} a_{\text{O}_{2(g)}^{\frac{5}{2}}}} = \frac{P_{\text{B}_2\text{O}_{3(g)}} (P^0)^{\frac{5}{2}}}{P_{\text{O}_{2(g)}^{\frac{5}{2}}} P^0} \quad (\text{Eq. 5})$$

Avec  $a_i$  l'activité de l'espèce  $i$  et  $P^0$  la pression de référence (ici la pression atmosphérique). Pour les espèces condensées,  $a_i$  vaut 1 et pour les espèces gazeuses  $a_i$  correspond à leurs

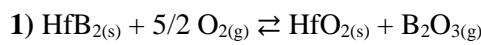
pressions partielles. Ainsi, la pression partielle à l'équilibre de  $B_2O_{3(g)}$  peut être déterminée par la relation suivante :

$$\text{Log} \left( P_{B_2O_{3(g)}} \right) = \frac{5}{2} \text{Log} \left( P_{O_{2(g)}} \right) + \text{Log} K_{\text{éq}} - 7,5 \quad (\text{Eq. 6})$$

Avec  $P^0 = 10^5$  Pa donc  $\frac{(P^0)^{\frac{5}{2}}}{P^0} = \frac{10^{\frac{25}{2}}}{10^5} = 10^{\frac{15}{2}}$  et  $\text{Log} 10^{\frac{15}{2}} = 7,5$

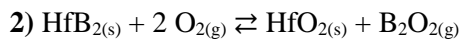
### Cas de HfB<sub>2</sub>

Les vingt réactions correspondant aux équilibres possibles dans le cas de l'oxydation de HfB<sub>2</sub> par O<sub>2</sub> ainsi que les constantes d'équilibres et les pressions partielles de gaz associées sont présentées ci-après :



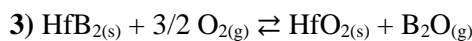
$$K_1 = P_{B_2O_3} \cdot (P^0)^{3/2} \cdot P_{O_2}^{-5/2}, \text{ d'où } \text{Log} P_{B_2O_3} = \text{Log} K_1 + 5/2 \text{Log} P_{O_2} - 7,5$$

→ Droite à ne pas tracer car on se situe dans le domaine de prédominance de  $\text{BO}_{(g)}$



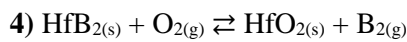
$$K_2 = P_{B_2O_2} \cdot P^0 \cdot P_{O_2}^{-2}, \text{ d'où } \text{Log} P_{B_2O_2} = \text{Log} K_2 + 2 \text{Log} P_{O_2} - 5$$

→ **Droite de pente égale à 2**



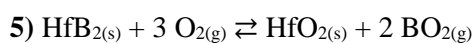
$$K_3 = P_{B_2O} \cdot (P^0)^{1/2} \cdot P_{O_2}^{-3/2}, \text{ d'où } \text{Log} P_{B_2O} = \text{Log} K_3 + 3/2 \text{Log} P_{O_2} - 2,5$$

→ Droite à ne pas tracer car on se situe dans le domaine de prédominance de  $\text{BO}_{(g)}$



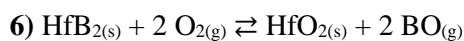
$$K_4 = P_{B_2} \cdot P_{O_2}^{-1}, \text{ d'où } \text{Log} P_{B_2} = \text{Log} K_4 + \text{Log} P_{O_2}$$

→ Droite à ne pas tracer car on se situe dans le domaine de prédominance de  $\text{BO}_{(g)}$



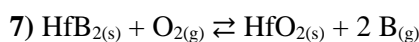
$$K_5 = P_{BO_2}^2 \cdot P^0 \cdot P_{O_2}^{-3}, \text{ d'où } \text{Log} P_{BO_2} = 1/2 (\text{Log} K_5 + 3 \text{Log} P_{O_2} - 5)$$

→ Droite à ne pas tracer car on se situe dans le domaine de prédominance de  $\text{BO}_{(g)}$



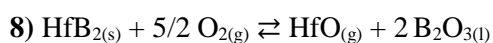
$$K_6 = P_{BO}^2 \cdot P_{O_2}^{-2}, \text{ d'où } \text{Log} P_{BO} = 1/2 \text{Log} K_6 + \text{Log} P_{O_2}$$

→ **Droite de pente égale à 1**



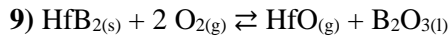
$$K_7 = P_B^2 \cdot (P^0)^{-1} \cdot P_{O_2}^{-1}, \text{ d'où } \text{Log} P_B = 1/2 (\text{Log} K_7 + \text{Log} P_{O_2} + 5)$$

→ **Droite de pente égale à 0,5**



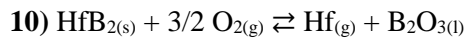
$$K_8 = P_{HfO} \cdot (P^0)^{3/2} \cdot P_{O_2}^{-5/2}, \text{ d'où } \text{Log} P_{HfO} = \text{Log} K_8 + 5/2 \text{Log} P_{O_2} - 7,5$$

→ Droite à ne pas tracer car on se situe dans le domaine de prédominance de  $\text{B}_2\text{O}_{2(g)}$



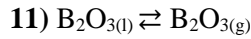
$$K_9 = P_{\text{HfO}} \cdot P^0 \cdot P_{\text{O}_2}^{-2}, \text{ d'où } \text{Log } P_{\text{HfO}} = \text{Log } K_9 + 2 \text{Log } P_{\text{O}_2} - 5$$

→ Droite à ne pas tracer car on se situe dans le domaine de prédominance de  $\text{BO}_{(g)}$



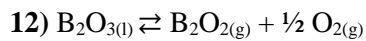
$$K_{10} = P_{\text{Hf}} \cdot (P^0)^{1/2} \cdot P_{\text{O}_2}^{-3/2}, \text{ d'où } \text{Log } P_{\text{Hf}} = \text{Log } K_{10} + 3/2 \text{Log } P_{\text{O}_2} - 2,5$$

→ Droite à ne pas tracer car on se situe dans le domaine de prédominance de  $\text{B}_2\text{O}_{3(g)}$



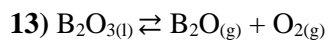
$$K_{11} = P_{\text{B}_2\text{O}_3} \cdot (P^0)^{-1}, \text{ d'où } \text{Log } P_{\text{B}_2\text{O}_3} = \text{Log } K_{11} + 5$$

→ **Droite de pente égale à 0**



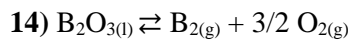
$$K_{12} = P_{\text{B}_2\text{O}_3} \cdot (P^0)^{-3/2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}, \text{ d'où } \text{Log } P_{\text{B}_2\text{O}_2} = \text{Log } K_{12} - 1/2 \text{Log } P_{\text{O}_2} + 7,5$$

→ **Droite de pente égale à -0,5**



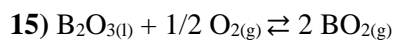
$$K_{13} = P_{\text{B}_2\text{O}} \cdot (P^0)^{-2} \cdot P_{\text{O}_2}, \text{ d'où } \text{Log } P_{\text{B}_2\text{O}} = \text{Log } K_{13} - \text{Log } P_{\text{O}_2} + 10$$

→ Droite à ne pas tracer car on se situe dans le domaine d'existence de  $\text{HfB}_{2(s)}$



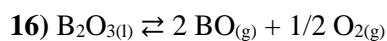
$$K_{14} = P_{\text{B}_2} \cdot (P^0)^{-5/2} \cdot P_{\text{O}_2}^{3/2}, \text{ d'où } \text{Log } P_{\text{B}_2} = \text{Log } K_{14} - 3/2 \text{Log } P_{\text{O}_2} + 12,5$$

→ Droite à ne pas tracer car on se situe dans le domaine d'existence de  $\text{HfB}_{2(s)}$



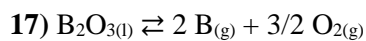
$$K_{15} = P_{\text{B}_2\text{O}_3} \cdot (P^0)^{-3/2} \cdot P_{\text{O}_2}^{-1/2}, \text{ d'où } \text{Log } P_{\text{BO}_2} = 1/2 \text{Log } K_{15} + 1/4 \text{Log } P_{\text{O}_2} + 3,75$$

→ **Droite de pente égale à 0,25**



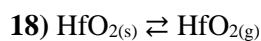
$$K_{16} = P_{\text{BO}}^2 \cdot (P^0)^{-5/2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}, \text{ d'où } \text{Log } P_{\text{BO}} = 1/2 \text{Log } K_{16} - 1/4 \text{Log } P_{\text{O}_2} + 6,25$$

→ Droite à ne pas tracer car on se situe dans le domaine d'existence de  $\text{HfB}_{2(s)}$



$$K_{17} = P_{\text{B}}^2 \cdot (P^0)^{-7/2} \cdot P_{\text{O}_2}^{3/2}, \text{ d'où } \text{Log } P_{\text{BO}} = 1/2 \text{Log } K_{17} - 3/4 \text{Log } P_{\text{O}_2} + 8,75$$

→ Droite à ne pas tracer car on se situe dans le domaine d'existence de  $\text{HfB}_{2(s)}$



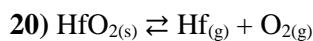
$$K_{18} = P_{\text{HfO}_2} \cdot (P^0)^{-1}, \text{ d'où } \text{Log } P_{\text{HfO}_2} = \text{Log } K_{18} - 5$$

→ Droite à ne pas tracer car on se situe dans le domaine d'existence de  $\text{B}_2\text{O}_{3(s)}$



$$K_{19} = P_{\text{HfO}} \cdot (P^0)^{-3/2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}, \text{ d'où } \text{Log } P_{\text{HfO}} = \text{Log } K_{19} - 1/2 \text{Log } P_{\text{O}_2} + 7,5$$

→ Droite à ne pas tracer car on se situe dans le domaine d'existence de  $\text{HfB}_{2(s)}$



$$K_{20} = P_{\text{Hf}} \cdot (P^0)^{-2} \cdot P_{\text{O}_2}, \text{ d'où } \text{Log } P_{\text{Hf}} = \text{Log } K_{20} - \text{Log } P_{\text{O}_2} + 10$$

→ Droite à ne pas tracer car on se situe dans le domaine d'existence de  $\text{HfB}_{2(s)}$



Les phases vapeur prédominantes qui permettent de construire les diagrammes de volatilité sont celles qui présentent les pressions partielles de gaz les plus élevées en équilibre avec une phase condensée pour une pression partielle d'oxygène donnée. Ainsi, les six équations à prendre en compte dans la construction du diagramme de volatilité du système HfB<sub>2</sub> – O<sub>2</sub> ainsi que les valeurs de Log K<sub>éq</sub> associées pour chaque température sont regroupées dans le **Tableau 1**.

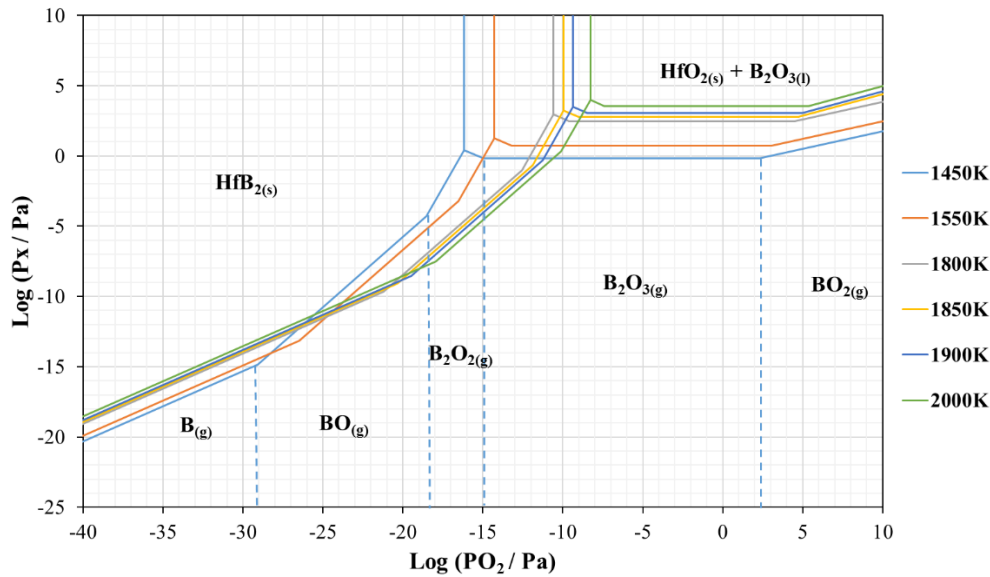
Réactions	Log K <sub>éq</sub>					
	1450 K	1550 K	1800 K	1850 K	1900 K	2000 K
(7) HfB <sub>2(s)</sub> + O <sub>2(g)</sub> ⇌ HfO <sub>2(s)</sub> + 2 B <sub>(g)</sub>	-5,63	-4,80	-3,13	-2,85	-2,58	-2,09
(6) HfB <sub>2(s)</sub> + 2 O <sub>2(g)</sub> ⇌ HfO <sub>2(s)</sub> + 2 BO <sub>(g)</sub>	28,46	26,67	23,08	22,48	21,91	20,85
(2) HfB <sub>2(s)</sub> + 2 O <sub>2(g)</sub> ⇌ HfO <sub>2(s)</sub> + B <sub>2</sub> O <sub>2(g)</sub>	37,75	34,87	29,11	28,14	27,23	22,54
(12) B <sub>2</sub> O <sub>3(l)</sub> ⇌ B <sub>2</sub> O <sub>2(g)</sub> + 1/2 O <sub>2(g)</sub>	-15,15	-13,38	-9,82	-9,23	-8,67	-7,64
(11) B <sub>2</sub> O <sub>3(l)</sub> ⇌ B <sub>2</sub> O <sub>3(g)</sub>	-5,19	-4,29	-2,52	-2,22	-1,95	-1,43
(15) B <sub>2</sub> O <sub>3(l)</sub> + 1/2 O <sub>2(g)</sub> ⇌ 2 BO <sub>2(g)</sub>	-9,00	-7,59	-4,77	-4,30	-3,86	-3,04

**Tableau 1. Constantes d'équilibre à différentes températures pour le système Hf-B-O.**

Le système subit quatre changements d'espèce majoritaire aux six températures d'intérêt. Les valeurs suivantes correspondent aux transitions se produisant à 1450 K et sont données à titre d'exemple :

- De B<sub>(g)</sub> à BO<sub>(g)</sub> à  $\text{Log } P_{O_2(g)} \sim -29,08$
- De BO<sub>(g)</sub> à B<sub>2</sub>O<sub>2(g)</sub> à  $\text{Log } P_{O_2(g)} \sim -18,51$
- De B<sub>2</sub>O<sub>2(g)</sub> à B<sub>2</sub>O<sub>3(g)</sub> à  $\text{Log } P_{O_2(g)} \sim -14,93$
- De B<sub>2</sub>O<sub>3(g)</sub> à BO<sub>2(g)</sub> à  $\text{Log } P_{O_2(g)} \sim 2,26$

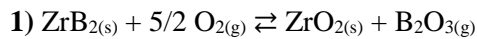
Dans la mesure où les espèces gazeuses ne possèdent pas de domaines de stabilité propres, mais uniquement des domaines de prédominance, celles-ci sont séparées par des lignes en pointillés, par souci de simplification.



**Figure 2. Diagrammes de volatilité du système HfB<sub>2</sub> – O<sub>2</sub> à 1450 K, 1550 K, 1800 K, 1850 K, 1900 K et 2000 K.**

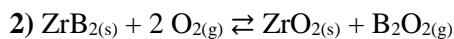
### Cas de ZrB<sub>2</sub>

Le même principe que celui présentée précédemment pour HfB<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> peut être appliqué au système ZrB<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>. Il permet de définir l'ensemble des équilibres possibles et de sélectionner ceux qui font intervenir la pression partielle de gaz la plus élevée. Les vingt réactions de départ sont les suivantes :



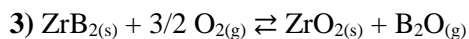
$$K_1 = P_{\text{B}_2\text{O}_3} \cdot (P^0)^{3/2} \cdot P_{\text{O}_2}^{-5/2}, \text{ d'où } \text{Log } P_{\text{B}_2\text{O}_3} = \text{Log } K_1 + 5/2 \text{ Log } P_{\text{O}_2} - 7,5$$

→ Droite à ne pas tracer car on se situe dans le domaine de prédominance de BO<sub>(g)</sub>



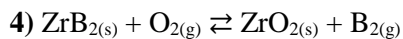
$$K_2 = P_{\text{B}_2\text{O}_2} \cdot P^0 \cdot P_{\text{O}_2}^{-2}, \text{ d'où } \text{Log } P_{\text{B}_2\text{O}_2} = \text{Log } K_2 + 2 \text{ Log } P_{\text{O}_2} - 5$$

→ **Droite de pente égale à 2**



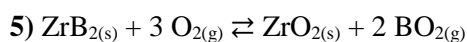
$$K_3 = P_{\text{B}_2\text{O}} \cdot (P^0)^{1/2} \cdot P_{\text{O}_2}^{-3/2}, \text{ d'où } \text{Log } P_{\text{B}_2\text{O}} = \text{Log } K_3 + 3/2 \text{ Log } P_{\text{O}_2} - 2,5$$

→ Droite à ne pas tracer car on se situe dans le domaine de prédominance de BO<sub>(g)</sub>



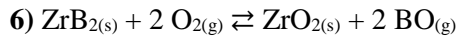
$$K_4 = P_{\text{B}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{-1}, \text{ d'où } \text{Log } P_{\text{B}_2} = \text{Log } K_4 + \text{Log } P_{\text{O}_2}$$

→ Droite à ne pas tracer car on se situe dans le domaine de prédominance de BO<sub>(g)</sub>



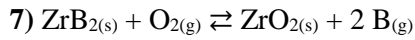
$$K_5 = P_{\text{BO}_2}^2 \cdot P^0 \cdot P_{\text{O}_2}^{-3}, \text{ d'où } \text{Log } P_{\text{BO}_2} = 1/2 (\text{Log } K_5 + 3 \text{ Log } P_{\text{O}_2} - 5)$$

→ Droite à ne pas tracer car on se situe dans le domaine de prédominance de BO<sub>(g)</sub>



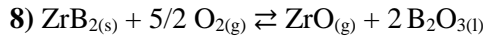
$$K_6 = P_{\text{BO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}^{-2}, \text{ d'où } \text{Log } P_{\text{BO}} = 1/2 \text{Log } K_6 + \text{Log } P_{\text{O}_2}$$

→ Droite de pente égale à 1



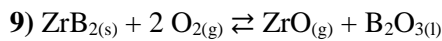
$$K_7 = P_{\text{B}}^2 \cdot (P^0)^{-1} \cdot P_{\text{O}_2}^{-1}, \text{ d'où } \text{Log } P_{\text{B}} = 1/2 (\text{Log } K_7 + \text{Log } P_{\text{O}_2} + 5)$$

→ Droite de pente égale à 0,5



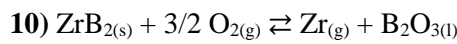
$$K_8 = P_{\text{ZrO}} \cdot (P^0)^{3/2} \cdot P_{\text{O}_2}^{-5/2}, \text{ d'où } \text{Log } P_{\text{ZrO}} = \text{Log } K_8 + 5/2 \text{Log } P_{\text{O}_2} - 7,5$$

→ Droite à ne pas tracer car on se situe dans le domaine de prédominance de  $\text{B}_2\text{O}_{2(g)}$



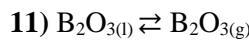
$$K_9 = P_{\text{ZrO}} \cdot P_{\text{O}_2}^{-2}, \text{ d'où } \text{Log } P_{\text{ZrO}} = \text{Log } K_9 + 2 \text{Log } P_{\text{O}_2} - 5$$

→ Droite à ne pas tracer car on se situe dans le domaine de prédominance de  $\text{BO}_{(g)}$



$$K_{10} = P_{\text{Zr}} \cdot (P^0)^{1/2} \cdot P_{\text{O}_2}^{-3/2}, \text{ d'où } \text{Log } P_{\text{Zr}} = \text{Log } K_{10} + 3/2 \text{Log } P_{\text{O}_2} - 2,5$$

→ Droite à ne pas tracer car on se situe dans le domaine de prédominance de  $\text{B}_2\text{O}_{3(g)}$



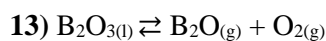
$$K_{11} = P_{\text{B}_2\text{O}_3} \cdot (P^0)^{-1}, \text{ d'où } \text{Log } P_{\text{B}_2\text{O}_3} = \text{Log } K_{11} + 5$$

→ Droite de pente égale à 0



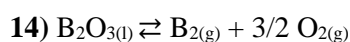
$$K_{12} = P_{\text{B}_2\text{O}_2} \cdot (P^0)^{-3/2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}, \text{ d'où } \text{Log } P_{\text{B}_2\text{O}_2} = \text{Log } K_{12} - 1/2 \text{Log } P_{\text{O}_2} + 7,5$$

→ Droite de pente égale à -0,5



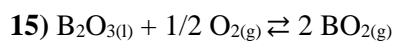
$$K_{13} = P_{\text{B}_2\text{O}} \cdot (P^0)^{-2} \cdot P_{\text{O}_2}, \text{ d'où } \text{Log } P_{\text{B}_2\text{O}} = \text{Log } K_{13} - \text{Log } P_{\text{O}_2} + 10$$

→ Droite à ne pas tracer car on se situe dans le domaine d'existence de  $\text{HfB}_{2(s)}$



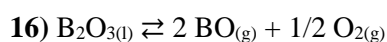
$$K_{14} = P_{\text{B}_2} \cdot (P^0)^{-5/2} \cdot P_{\text{O}_2}^{3/2}, \text{ d'où } \text{Log } P_{\text{B}_2} = \text{Log } K_{14} - 3/2 \text{Log } P_{\text{O}_2} + 12,5$$

→ Droite à ne pas tracer car on se situe dans le domaine d'existence de  $\text{HfB}_{2(s)}$



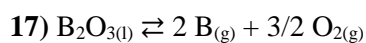
$$K_{15} = P_{\text{BO}_2}^2 \cdot (P^0)^{-3/2} \cdot P_{\text{O}_2}^{-1/2}, \text{ d'où } \text{Log } P_{\text{BO}_2} = 1/2 \text{Log } K_{15} + 1/4 \text{Log } P_{\text{O}_2} + 3,75$$

→ Droite de pente égale à 0,25



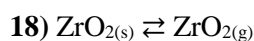
$$K_{16} = P_{\text{BO}}^2 \cdot (P^0)^{-5/2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}, \text{ d'où } \text{Log } P_{\text{BO}} = 1/2 \text{Log } K_{16} - 1/4 \text{Log } P_{\text{O}_2} + 6,25$$

→ Droite à ne pas tracer car on se situe dans le domaine d'existence de  $\text{HfB}_{2(s)}$



$$K_{17} = P_{\text{B}}^2 \cdot (P^0)^{-7/2} \cdot P_{\text{O}_2}^{3/2}, \text{ d'où } \text{Log } P_{\text{B}} = 1/2 \text{Log } K_{17} - 3/4 \text{Log } P_{\text{O}_2} + 8,75$$

→ Droite à ne pas tracer car on se situe dans le domaine d'existence de  $\text{HfB}_{2(s)}$



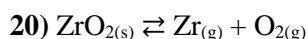
$$K_{18} = P_{\text{HfO}_2} \cdot (P^0)^{-1}, \text{ d'où } \text{Log } P_{\text{HfO}_2} = \text{Log } K_{18} - 5$$

→ Droite à ne pas tracer car on se situe dans le domaine d'existence de  $\text{B}_2\text{O}_{3(s)}$



$$K_{19} = P_{\text{ZrO}} \cdot (P^0)^{-3/2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}, \text{ d'où } \text{Log } P_{\text{ZrO}} = \text{Log } K_{19} - 1/2 \text{Log } P_{\text{O}_2} + 7,5$$

→ Droite à ne pas tracer car on se situe dans le domaine d'existence de  $\text{HfB}_{2(s)}$



$$K_{20} = P_{\text{Zr}} \cdot (P^0)^{-2} \cdot P_{\text{O}_2}, \text{ d'où } \text{Log } P_{\text{Zr}} = \text{Log } K_{20} - \text{Log } P_{\text{O}_2} + 10$$

→ Droite à ne pas tracer car on se situe dans le domaine d'existence de  $\text{HfB}_{2(s)}$

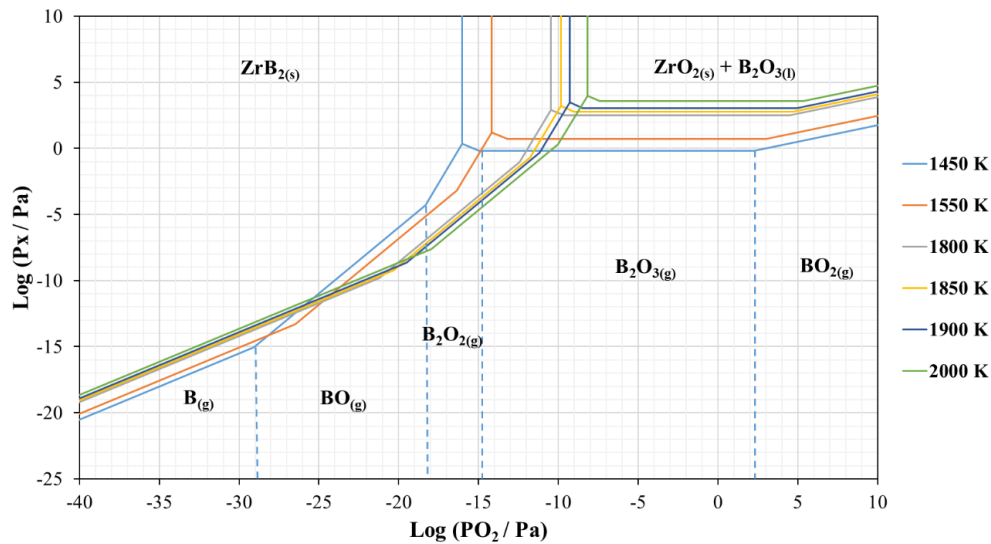
Les phases vapeur prédominantes qui permettent de construire les diagrammes de volatilité sont celles qui présentent les pressions partielles de gaz les plus élevées en équilibre avec une phase condensée pour une pression partielle d'oxygène donnée. Ainsi, les six équations à prendre en compte dans la construction du diagramme de volatilité du système  $\text{ZrB}_2 - \text{O}_2$  ainsi que les valeurs de  $\text{Log } K_{\text{éq}}$  associées pour chaque température sont regroupées dans le **Tableau 2**.

Réactions	Log $K_{\text{éq}}$					
	1450 K	1550 K	1800 K	1850 K	1900 K	2000 K
(7) $\text{ZrB}_{2(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{ZrO}_{2(s)} + 2 \text{B}_{(g)}$	-6,00	-5,14	-3,39	-3,10	-2,82	-2,31
(6) $\text{ZrB}_{2(s)} + 2 \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{ZrO}_{2(s)} + 2 \text{BO}_{(g)}$	28,08	26,33	22,82	22,23	21,67	20,64
(2) $\text{ZrB}_{2(s)} + 2 \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{ZrO}_{2(s)} + 2 \text{B}_2\text{O}_{2(g)}$	37,37	34,54	28,85	27,90	26,99	25,33
(12) $\text{B}_2\text{O}_{3(l)} \rightleftharpoons \text{B}_2\text{O}_{2(g)} + 1/2 \text{O}_{2(g)}$	-15,15	-13,38	-9,82	-9,23	-8,67	-7,64
(11) $\text{B}_2\text{O}_{3(l)} \rightleftharpoons \text{B}_2\text{O}_{3(g)}$	-5,19	-4,29	-2,52	-2,22	-1,95	-1,43
(15) $\text{B}_2\text{O}_{3(l)} + 1/2 \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{BO}_{2(g)}$	-9,00	-7,59	-4,77	-4,30	-3,86	-3,04

**Tableau 2. Constantes d'équilibre à différentes températures pour le système Zr-B-O.**

Le système subit quatre changements d'espèce majoritaire aux six températures d'intérêt. Les valeurs suivantes correspondent aux transitions se produisant à 1450 K et sont données à titre d'exemple :

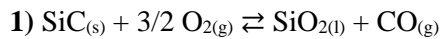
- De  $\text{B}_{(g)}$  à  $\text{BO}_{(g)}$  à  $\text{Log } P_{\text{O}_{2(g)}} \sim -29,08$
- De  $\text{BO}_{(g)}$  à  $\text{B}_2\text{O}_{2(g)}$  à  $\text{Log } P_{\text{O}_{2(g)}} \sim -18,33$
- De  $\text{B}_2\text{O}_{2(g)}$  à  $\text{B}_2\text{O}_{3(g)}$  à  $\text{Log } P_{\text{O}_{2(g)}} \sim -14,93$
- De  $\text{B}_2\text{O}_{3(g)}$  à  $\text{BO}_{2(g)}$  à  $\text{Log } P_{\text{O}_{2(g)}} \sim 2,26$



**Figure 3. Diagrammes de volatilité du système ZrB<sub>2</sub> – O<sub>2</sub> à 1450 K, 1550 K, 1800 K, 1850 K, 1900 K et 2000 K.**

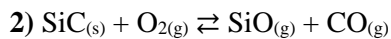
### Cas de SiC

Dans le cas de SiC, les neuf réactions de départ sont les suivantes :



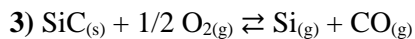
$$K_1 = P_{\text{CO}} \cdot (P_0)^{1/2} \cdot P_{\text{O}_2}^{-3/2}, \text{ d'où } \text{Log } P_{\text{CO}} = \text{Log } K_1 + 3/2 \text{ Log } P_{\text{O}_2} - 2,5$$

→ Droite de pente égale à 1,5



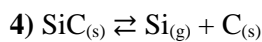
$$K_2 = P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{SiO}} \cdot (P_0)^{-1} \cdot P_{\text{O}_2}^{-1}, \text{ d'où } \text{Log } P_{\text{SiO}} = 1/2 \text{ Log } K_2 + 1/2 \text{ Log } P_{\text{O}_2} + 2,5$$

→ Droite de pente égale à 0,5



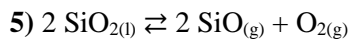
$$K_3 = P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{Si}} \cdot (P_0)^{-3/2} \cdot P_{\text{O}_2}^{-1/2}, \text{ d'où } \text{Log } P_{\text{Si}} = 1/2 \text{ Log } K_3 + 1/4 \text{ Log } P_{\text{O}_2} + 3,75$$

→ Droite de pente égale à 0,25



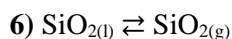
$$K_4 = P_{\text{Si}} \cdot (P_0)^{-1}, \text{ d'où } \text{Log } P_{\text{Si}} = \text{Log } K_4 + 5$$

→ Droite de pente égale à 0



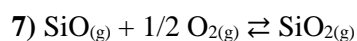
$$K_5 = P_{\text{SiO}}^2 \cdot (P_0)^{-3} \cdot P_{\text{O}_2}, \text{ d'où } \text{Log } P_{\text{SiO}} = 1/2 \text{ Log } K_5 - 1/2 \text{ Log } P_{\text{O}_2} + 7,5$$

→ Droite de pente égale à -0,5



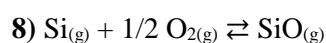
$$K_6 = P_{\text{SiO}_2} \cdot (P_0)^{-1}, \text{ d'où } \text{Log } P_{\text{SiO}_2} = \text{Log } K_6 + 5$$

→ Droite de pente égale à 0



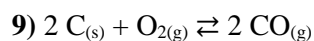
$$K_7 = P_{\text{SiO}_2} \cdot P_{\text{SiO}}^{-1} \cdot (P^0)^{1/2} \cdot P_{\text{O}_2}^{-1/2}, \text{ d'où } \text{Log } P_{\text{O}_2} = -2 \text{Log } K_7 + 5$$

→ Droite à ne pas tracer car on se situe dans le domaine d'existence de  $\text{SiC}_{(s)}$



$$K_8 = P_{\text{SiO}} \cdot P_{\text{Si}}^{-1} \cdot (P^0)^{1/2} \cdot P_{\text{O}_2}^{-1/2}, \text{ d'où } \text{Log } P_{\text{O}_2} = -2 \text{Log } K_8 + 5$$

→ Droite à ne pas tracer car on se situe dans le domaine d'existence de  $\text{CO}_{(g)}$



$$K_9 = P_{\text{CO}}^2 \cdot (P^0)^{-1} \cdot P_{\text{O}_2}^{-1}, \text{ d'où } \text{Log } P_{\text{CO}} = 1/2 \text{Log } K_9 + 1/2 \text{Log } P_{\text{O}_2} + 2,5$$

→ **Droite de pente égale à 0,5**

Encore une fois, les phases vapeur prédominantes qui permettent de construire les diagrammes de volatilité sont celles qui présentent les pressions partielles de gaz les plus élevées en équilibre avec une phase condensée pour une pression partielle d'oxygène donnée. Ainsi, les sept équations à prendre en compte dans la construction du diagramme de volatilité du système  $\text{SiC} - \text{O}_2$  ainsi que les valeurs de  $\text{Log } K_{\text{éq}}$  associées pour chaque température sont regroupées dans le **Tableau 3**.

Réactions	Log $K_{\text{éq}}$					
	1450 K	1550 K	1800 K	1850 K	1900 K	2000 K
(4) $\text{SiC}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Si}_{(g)} + \text{C}_{(s)}$	-10,68	-9,48	-7,07	-6,66	-6,28	-5,58
(9) $2 \text{C}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{CO}_{(g)}$	17,28	16,74	15,65	15,47	15,29	14,97
(3) $\text{SiC}_{(s)} + 1/2 \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{Si}_{(g)} + \text{CO}_{(g)}$	-2,04	-1,11	0,76	1,07	1,36	1,90
(2) $\text{SiC}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{SiO}_{(g)} + \text{CO}_{(g)}$	14,49	14,13	13,41	13,28	13,16	12,94
(5) $2 \text{SiO}_{2(l)} \rightleftharpoons 2 \text{SiO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)}$	-30,92	-27,27	-19,95	-18,73	-17,57	-15,45
(1) $\text{SiC}_{(s)} + 3/2 \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{SiO}_{2(l)} + \text{CO}_{(g)}$	29,95	27,77	23,38	22,65	21,95	20,67
(6) $\text{SiO}_{2(l)} \rightleftharpoons \text{SiO}_{2(s)}$	-11,74	-10,42	-7,78	-7,33	-6,92	-6,15

**Tableau 3. Constantes d'équilibre à différentes températures pour le système  $\text{SiC} - \text{O}_2$ .**

Le système subit deux changements d'espèce majoritaire aux six températures d'intérêt. Les valeurs suivantes correspondent aux transitions se produisant à 1450 K et sont données à titre d'exemple :

- De  $\text{CO}_{(g)}$  à  $\text{SiO}_{(g)}$  à  $\text{Log } P_{\text{O}_{2(g)}} \sim -28,05$
- De  $\text{SiO}_{(g)}$  à  $\text{SiO}_{2(g)}$  à  $\text{Log } P_{\text{O}_{2(g)}} \sim -2,43$



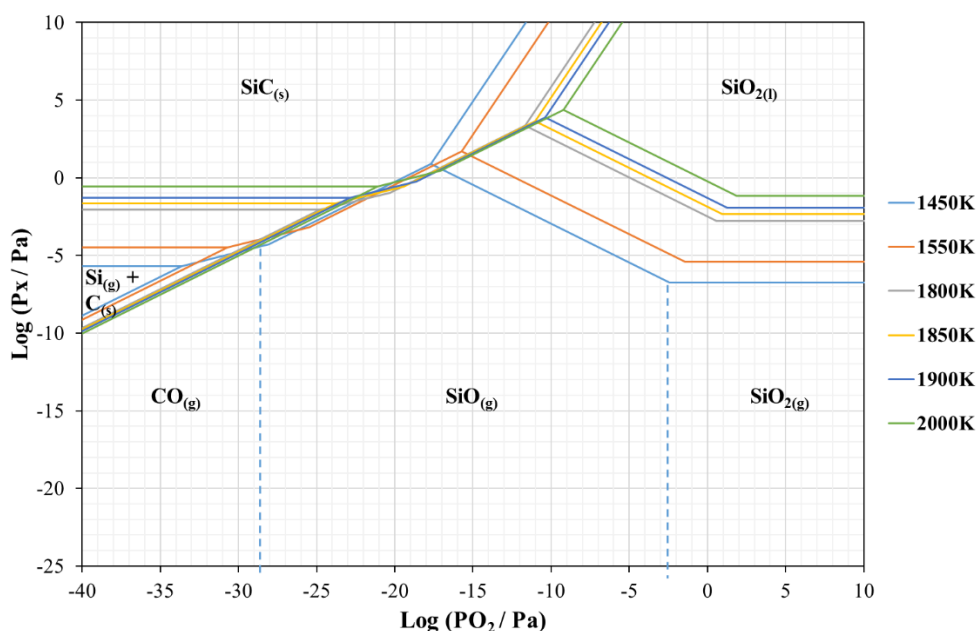


Figure 4. Diagrammes de volatilité du système SiC – O<sub>2</sub> à 1450 K, 1550 K, 1800 K, 1850 K, 1900 K et 2000 K.

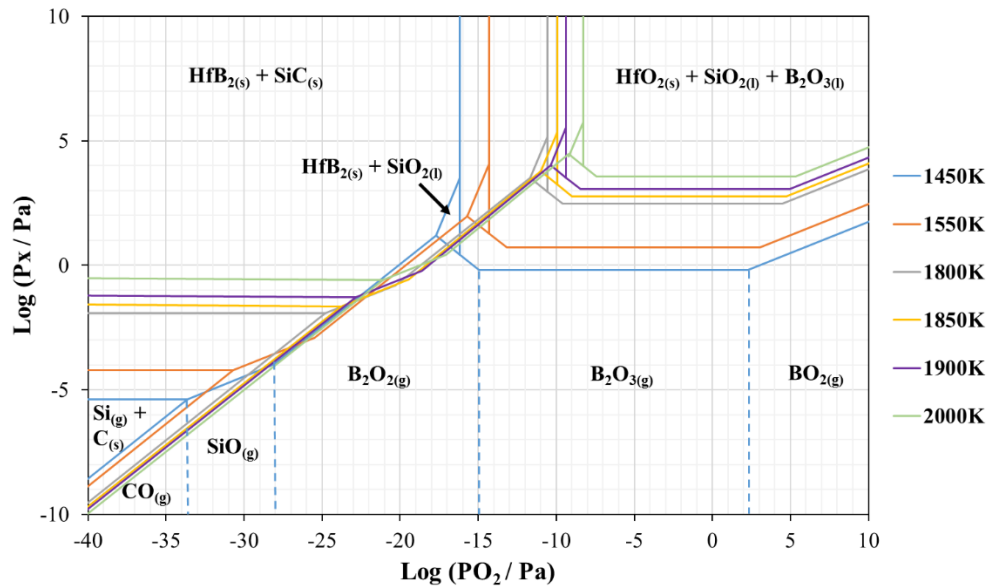
#### Cas de HfB<sub>2</sub>-SiC

La prise en compte des différentes équations mises en jeu dans chaque système et des valeurs de Log K<sub>éq</sub> associées a permis d'extraire les réactions nécessaires à la construction des diagrammes de volatilité du système HfB<sub>2</sub>-SiC-O<sub>2</sub>. Le **Tableau 4** regroupe l'ensemble de ces réactions et de ces valeurs.

Réactions	Log K <sub>éq</sub>					
	1450 K	1550 K	1800 K	1850 K	1900 K	2000 K
(4) SiC <sub>(s)</sub> ⇌ Si <sub>(g)</sub> + C <sub>(s)</sub>	-10,68	-9,48	-7,07	-6,66	-6,28	-5,58
(9) 2 C <sub>(s)</sub> + O <sub>2(g)</sub> ⇌ 2 CO <sub>(g)</sub>	17,28	16,74	15,65	15,47	15,29	14,97
(3) SiC <sub>(s)</sub> + 1/2 O <sub>2(g)</sub> ⇌ Si <sub>(g)</sub> + CO <sub>(g)</sub>	-2,04	-1,11	0,76	1,07	1,36	1,90
(2) SiC <sub>(s)</sub> + O <sub>2(g)</sub> ⇌ SiO <sub>(g)</sub> + CO <sub>(g)</sub>	14,49	14,13	13,41	13,28	13,16	12,94
(5) 2 SiO <sub>2(l)</sub> ⇌ 2 SiO <sub>(g)</sub> + O <sub>2(g)</sub>	-30,92	-27,27	-19,95	-18,73	-17,57	-15,45
(6) SiO <sub>2(l)</sub> ⇌ SiO <sub>2(g)</sub>	-11,74	-10,42	-7,78	-7,34	-6,92	-6,15
(1) SiC <sub>(s)</sub> + 3/2 O <sub>2(g)</sub> ⇌ SiO <sub>2(l)</sub> + CO <sub>(g)</sub>	29,95	27,77	23,38	22,65	21,95	20,67
(12) B <sub>2</sub> O <sub>3(l)</sub> ⇌ B <sub>2</sub> O <sub>2(g)</sub> + 1/2 O <sub>2(g)</sub>	-15,15	-13,38	-9,82	-9,23	-8,67	-7,64
(11) B <sub>2</sub> O <sub>3(l)</sub> ⇌ B <sub>2</sub> O <sub>3(g)</sub>	-5,19	-4,29	-2,52	-2,22	-1,95	-1,43
(15) B <sub>2</sub> O <sub>3(l)</sub> + 1/2 O <sub>2(g)</sub> ⇌ 2 BO <sub>2(g)</sub>	-9,00	-7,59	-4,77	-4,30	-3,86	-3,04

Tableau 4. Constantes d'équilibre à différentes températures pour le système HfB<sub>2</sub>-SiC-O<sub>2</sub>.

Les diagrammes de volatilité construits à partir des réactions du **Tableau 4** sont représentés en **Figure 5**.



**Figure 5. Diagrammes de volatilité du système HfB<sub>2</sub>-SiC-O<sub>2</sub> oxydées à 1450 K, 1550 K, 1800 K, 1850 K, 1900 K et 2000 K.**

D'après les diagrammes de volatilité de la **Figure 5**, un glissement progressif des domaines d'existence des différentes phases est noté vers les plus hautes pressions d'oxygène et de gaz avec l'élévation de la température.

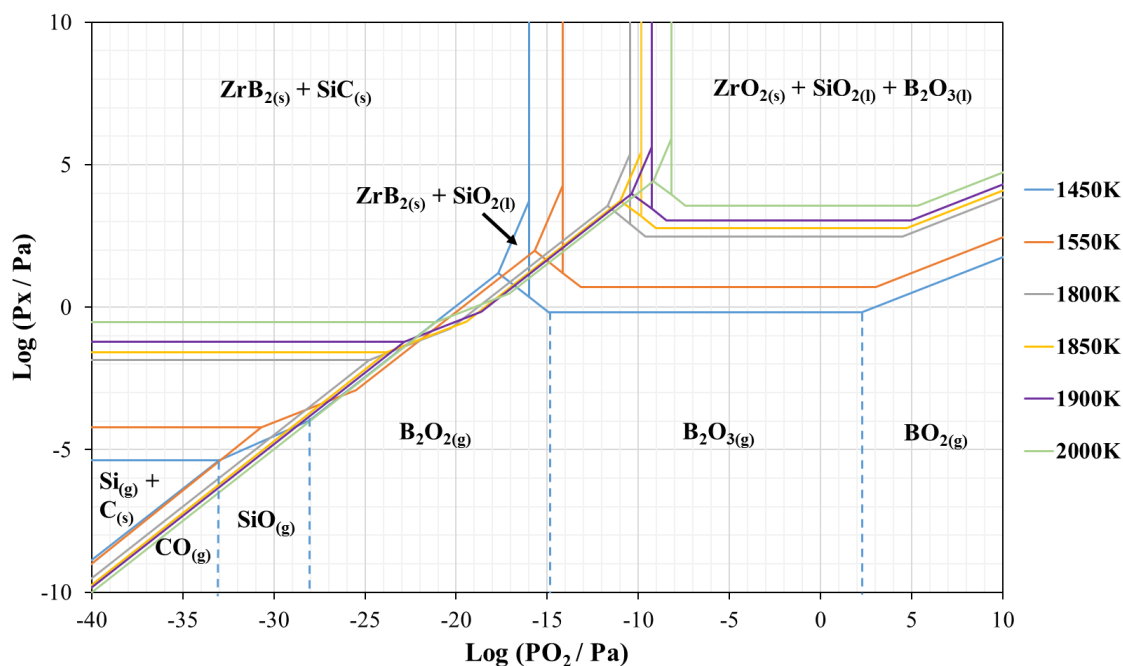
#### Cas de ZrB<sub>2</sub>-SiC

De façon similaire au système précédant, les diagrammes de volatilité du système ZrB<sub>2</sub>-SiC-O<sub>2</sub> ont été reconstruits à partir des réactions du **Tableau 5**.

Réactions	Log K <sub>éq</sub>					
	1450 K	1550 K	1800 K	1850 K	1900 K	2000 K
(4) SiC <sub>(s)</sub> ⇌ Si <sub>(g)</sub> + C <sub>(s)</sub>	-10,68	-9,48	-7,07	-6,66	-6,28	-5,58
(9) 2 C <sub>(s)</sub> + O <sub>2(g)</sub> ⇌ 2 CO <sub>(g)</sub>	17,28	16,74	15,65	15,47	15,29	14,97
(3) SiC <sub>(s)</sub> + 1/2 O <sub>2(g)</sub> ⇌ Si <sub>(g)</sub> + CO <sub>(g)</sub>	-2,04	-1,11	0,76	1,07	1,36	1,90
(2) SiC <sub>(s)</sub> + O <sub>2(g)</sub> ⇌ SiO <sub>(g)</sub> + CO <sub>(g)</sub>	14,49	14,13	13,41	13,28	13,16	12,94
(5) 2 SiO <sub>2(l)</sub> ⇌ 2 SiO <sub>(g)</sub> + O <sub>2(g)</sub>	-30,92	-27,27	-19,95	-18,73	-17,57	-15,45
(6) SiO <sub>2(l)</sub> ⇌ SiO <sub>2(g)</sub>	-11,74	-10,42	-7,78	-7,34	-6,92	-6,15
(1) SiC <sub>(s)</sub> + 3/2 O <sub>2(g)</sub> ⇌ SiO <sub>2(l)</sub> + CO <sub>(g)</sub>	29,95	27,77	23,38	22,65	21,95	20,67
(12) B <sub>2</sub> O <sub>3(l)</sub> ⇌ B <sub>2</sub> O <sub>2(g)</sub> + 1/2 O <sub>2(g)</sub>	-15,15	-13,38	-9,82	-9,23	-8,67	-7,64
(11) B <sub>2</sub> O <sub>3(l)</sub> ⇌ B <sub>2</sub> O <sub>3(g)</sub>	-5,19	-4,29	-2,52	-2,22	-1,95	-1,43
(15) B <sub>2</sub> O <sub>3(l)</sub> + 1/2 O <sub>2(g)</sub> ⇌ 2 BO <sub>2(g)</sub>	-9,00	-7,59	-4,77	-4,30	-3,86	-3,04

**Tableau 5. Constantes d'équilibre à différentes températures pour le système ZrB<sub>2</sub>-SiC-O<sub>2</sub>.**

Les diagrammes de volatilité du système  $\text{ZrB}_2\text{-SiC-O}_2$  obtenus à plusieurs températures, de 1450 K à 2000 K, sont présentés en **Figure 6**.



**Figure 6. Diagrammes de volatilité du système  $\text{ZrB}_2\text{-SiC-O}_2$  oxydées à 1450 K, 1550 K, 1800 K, 1850 K, 1900 K et 2000 K.**

De manière similaire au système  $\text{HfB}_2\text{-SiC-O}_2$ , un glissement progressif des domaines d'existence des différentes phases est observé vers les plus hautes pressions d'oxygène et de gaz avec l'élévation de la température.



## Références bibliographiques

- [1] T. H. Squire and J. Marschall, “Material property requirements for analysis and design of UHTC components in hypersonic applications,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, no. 11, pp. 2239–2251, 2010.
- [2] S. Johnson, M. Gasch, T. H. Squire, and M. I. Gusman, “Ultra High Temperature Ceramics: Issues and Prospects,” presented at the 2nd Ceramic Leadership Summit, NASA-Ames Research Center, Baltimore, 2011.
- [3] W. Niehaus, “Heat Shield Concepts and Materials for Reentry Vehicles.,” PN, Defense documentation center, Defense document AD 439449, 1963.
- [4] R. Loehamn, E. Corral, H. P. Dumm, and R. Tandon, “Ultra High Temperature Ceramics for Hypersonic Vehicle Applications,” Sandia National Laboratories, Technical report 2925, Jun. 2006.
- [5] D. Glass, “Physical Challenges and Limitations Confronting the Use of UHTCs on Hypersonic Vehicles,” presented at the 17th AIAA International Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference, San Francisco, 2011.
- [6] J. F. Justin, “Sintering and properties of Ultra High Temperature Ceramics for aerospace applications,” presented at the ODAS 2013, 2013.
- [7] J. F. Justin and A. Jankowiak, “Ultra High Temperature Ceramics : Densification, Properties and Thermal Stability.,” *AerospaceLab*, no. 3, pp. 1–11, 2011.
- [8] M. Gasch, S. Johnson, and J. Marschall, “Thermal Conductivity Characterization of Hafnium Diboride-Based Ultra-High-Temperature Ceramics,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, no. 5, pp. 1423–1432, 2008.
- [9] K. Upadhyya, J. M. Yang, and W. Hoffman, “Advanced Materials for Ultra-High Temperatures Structural Applications Above 2000 °C,” Air Force Research Laboratory (AFMC), Report AFRL-PR-TP-1998-007, 1997.
- [10] A. J. Sherman, R. H. Tuffias, and R. B. Kaplan, “The properties and applications of rhenium produced by CVD,” *JOM*, vol. 43, no. 7, pp. 20–23, 1991.
- [11] C. M. Packer, *Oxidation of High-Temperature Intermetallics*. 1988.
- [12] K. Marnoch, “High-temperature oxidation-resistant hafnium-tantalum alloys,” *Journal of The Minerals, Metals and Materials Society*, vol. 17, no. 11, pp. 1225–1231, 1965.
- [13] E. V. Clougherty, K. E. Wilkes, and R. P. Tye, “Research and development of refractory oxidation-resistant diborides. Part II. Volume V. Thermal, physical, electrical, and optical properties.,” MANLABS, INC., CAMBRIDGE, MASS., AD--865321; AFML-TR--68-190, 1969.
- [14] G. V. Samsonov, *Refractory Transition Metal Compounds: High Temperature Cermets*. 1964.
- [15] R. Steinitz, vol. 4, no. 983, 1952.
- [16] L. Kaufman and E. V. Clougherty, “Investigation of boride compounds for very high temperature applications, Part II,” ManLabs, Technical report 461864, 1963.
- [17] C. B. Barger, R. C. Benson, R. W. Newman, A. N. Jette, T. E. Johns, and H. U. Philips, “Oxidation mechanisms of hafnium carbide and hafnium diboride in the temperature range 1400 to 2100 C,” *Johns Hopkins APL Technical Digest*, vol. 14, no. 1, 1993.
- [18] S. Levine, E. Opila, M. C. Halbig, J. D. Kiser, M. Singh, and J. A. Salem, “Evaluation of Ultra-High Temperature Ceramics for Aero Propulsion Use,” NASA Glenn Research Center, Cleveland, 20020024745, 2001.
- [19] C. M. Carney, “Oxidation resistance of hafnium diboride—silicon carbide from 1400 to 2000 °C,” *J Mater Sci*, vol. 44, no. 20, pp. 5673–5681, 2009.

- [20] R. Inoue, Y. Arai, and Y. Kubota, "Oxidation behaviors of ZrB<sub>2</sub>-SiC binary composites above 2000 °C," *Ceramics International*, vol. 43, no. 11, pp. 8081–8088, 2017.
- [21] K. Shugart, W. Jennings, and E. Opila, "Initial Stages of ZrB<sub>2</sub>-30 vol% SiC Oxidation at 1500°C," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, no. 5, pp. 1645–1651, 2014.
- [22] J. Han, P. Hu, X. Zhang, and S. Meng, "Oxidation behavior of zirconium diboride-silicon carbide at 1800 °C," *Scripta Materialia*, vol. 57, no. 9, pp. 825–828, 2007.
- [23] F. Monteverde and A. Bellosi, "The resistance to oxidation of an HfB<sub>2</sub>-SiC composite," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, no. 7, pp. 1025–1031, 2005.
- [24] F. Monteverde, "Ultra-high temperature HfB<sub>2</sub>-SiC ceramics consolidated by hot-pressing and spark plasma sintering," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 428, no. 1–2, pp. 197–205, 2007.
- [25] F. Monteverde, "Progress in the fabrication of ultra-high-temperature ceramics: 'in situ' synthesis, microstructure and properties of a reactive hot-pressed HfB<sub>2</sub>-SiC composite," *Composites Science and Technology*, vol. 65, no. 11–12, pp. 1869–1879, 2005.
- [26] E. Zapata-Solvas, D. D. Jayaseelan, H. T. Lin, P. Brown, and W. E. Lee, "Mechanical properties of ZrB<sub>2</sub>- and HfB<sub>2</sub>-based ultra-high temperature ceramics fabricated by spark plasma sintering," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 33, no. 7, pp. 1373–1386, 2013.
- [27] M. Mallik, A. J. Kailath, K. K. Ray, and R. Mitra, "Electrical and thermophysical properties of ZrB<sub>2</sub> and HfB<sub>2</sub> based composites," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, no. 10, pp. 2545–2555, 2012.
- [28] P. A. Williams, R. Sakidja, J. H. Perepezko, and P. Ritt, "Oxidation of ZrB<sub>2</sub>-SiC ultra-high temperature composites over a wide range of SiC content," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, no. 14, pp. 3875–3883, 2012.
- [29] V. G. Sevastyanov *et al.*, "HfB<sub>2</sub>-SiC (45 vol %) ceramic material: Manufacture and behavior under long-term exposure to dissociated air jet flow," *Russ. J. Inorg. Chem.*, vol. 59, no. 11, pp. 1298–1311, 2014.
- [30] V. G. Sevastyanov *et al.*, "HfB<sub>2</sub>-SiC (10–20 vol %) ceramic materials: Manufacture and behavior under long-term exposure to dissociated air streams," *Russ. J. Inorg. Chem.*, vol. 59, no. 12, pp. 1361–1382, 2014.
- [31] J. W. Hinze, W. C. Tripp, and H. C. Graham, "The High-Temperature Oxidation Behavior of a HfB<sub>2</sub> + 20 v / o SiC Composite," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 122, no. 9, pp. 1249–1254, 1975.
- [32] M. M. Opeka, I. G. Talmy, and J. A. Zaykoski, "Oxidation-based materials selection for 2000°C + hypersonic aerosurfaces: Theoretical considerations and historical experience," *Journal of Materials Science*, vol. 39, no. 19, pp. 5887–5904, 2004.
- [33] P. T. B. Shaffer, vol. 41, no. 96, 1962.
- [34] E. Opila, S. Levine, and J. Lorincz, "Oxidation of ZrB<sub>2</sub>- and HfB<sub>2</sub>-based ultra-high temperature ceramics: Effect of Ta additions," *Journal of Materials Science*, vol. 39, no. 19, pp. 5969–5977, 2004.
- [35] E. Zapata-Solvas, D. D. Jayaseelan, P. M. Brown, and W. E. Lee, "Effect of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on long-term oxidation kinetics of ZrB<sub>2</sub>-SiC and HfB<sub>2</sub>-SiC ultra-high temperature ceramics," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 34, no. 15, pp. 3535–3548, 2014.
- [36] S. M. Johnson, M. Gasch, J. W. Lawson, M. I. Gusman, and M. M. Stackpole, "Recent Developments in Ultra High Temperature Ceramics at NASA Ames," 2009.
- [37] D. Sciti, R. Savino, and L. Silvestroni, "Aerothermal behaviour of a SiC fibre-reinforced ZrB<sub>2</sub> sharp component in supersonic regime," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, no. 8, pp. 1837–1845, 2012.



- [38] M. Gasch, D. Ellerby, E. Irby, S. Beckman, M. Gusman, and S. Johnson, "Processing, properties and arc jet oxidation of hafnium diboride/silicon carbide ultra high temperature ceramics," *Journal of Materials Science*, vol. 39, no. 19, pp. 5925–5937, 2004.
- [39] F. Monteverde and A. Bellosi, "Microstructure and Properties of an HfB<sub>2</sub>-SiC Composite for Ultra High Temperature Applications," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 6, no. 5, pp. 331–336, 2004.
- [40] F. Monteverde, C. Melandri, and S. Guicciardi, "Microstructure and mechanical properties of an HfB<sub>2</sub> + 30 vol.% SiC composite consolidated by spark plasma sintering," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 100, no. 2–3, pp. 513–519, 2006.
- [41] J. Han, P. Hu, X. Zhang, S. Meng, and W. Han, "Oxidation-resistant ZrB<sub>2</sub>-SiC composites at 2200 °C," *Composites Science and Technology*, vol. 68, no. 3–4, pp. 799–806, 2008.
- [42] D. Sciti, L. Silvestroni, and M. Nygren, "Spark plasma sintering of Zr- and Hf-borides with decreasing amounts of MoSi<sub>2</sub> as sintering aid," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, no. 6, pp. 1287–1296, 2008.
- [43] S. N. Karlsdottir and J. W. Halloran, "Rapid Oxidation Characterization of Ultra-High Temperature Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, no. 10, pp. 3233–3238, 2007.
- [44] W. C. Tripp and H. C. Graham, "Thermogravimetric Study of the Oxidation of ZrB<sub>2</sub> in the Temperature Range of 800° to 1500°C," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 118, no. 7, pp. 1195–1199, 1971.
- [45] M. M. Opeka, I. G. Talmy, E. J. Wuchina, J. A. Zaykoski, and S. J. Causey, "Mechanical, Thermal, and Oxidation Properties of Refractory Hafnium and zirconium Compounds," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 19, no. 13–14, pp. 2405–2414, 1999.
- [46] A. Rezaie, W. G. Fahrenholtz, and G. E. Hilmas, "Evolution of structure during the oxidation of zirconium diboride–silicon carbide in air up to 1500 °C," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, no. 6, pp. 2495–2501, 2007.
- [47] D. Alfano, L. Scatteia, F. Monteverde, E. Bêche, and M. Balat-Pichelin, "Microstructural characterization of ZrB<sub>2</sub>-SiC based UHTC tested in the MESOX plasma facility," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, no. 11, pp. 2345–2355, 2010.
- [48] F. H. Brown, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, California, Progress report 20–252, 1955.
- [49] J. B. Berkowitz-Mattuck, "High-Temperature Oxidation III . Zirconium and Hafnium Diborides," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 113, no. 9, pp. 908–914, Jan. 1966.
- [50] A. K. Kuriakose and J. L. Margrave, "The Oxidation Kinetics of Zirconium Diboride and Zirconium Carbide at High Temperatures," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 111, no. 7, pp. 827–831, 1964.
- [51] T. A. Parthasarathy, R. A. Rapp, M. Opeka, and R. J. Kerans, "Effects of Phase Change and Oxygen Permeability in Oxide Scales on Oxidation Kinetics of ZrB<sub>2</sub> and HfB<sub>2</sub>," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, no. 5, pp. 1079–1086, 2009.
- [52] C. Wagner, "Passivity during the Oxidation of Silicon at Elevated Temperatures," *Journal of Applied Physics*, vol. 29, no. 9, 1958.
- [53] J. E. Antill and J. B. Warburton, "Active to passive transition in the oxidation of SiC," *Corrosion Science*, vol. 11, no. 6, pp. 337–342, 1971.
- [54] J. Schlichting, "Oxygen transport through glass layers formed by a gel process," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 63, no. 1, pp. 173–181, 1984.
- [55] G. Urbain, Y. Bottinga, and P. Richet, "Viscosity of liquid silica, silicates and aluminosilicates," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 46, no. 6, pp. 1061–1072, 1982.
- [56] B. E. Deal and A. S. Grove, "General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 36, no. 12, pp. 3770–3778, 1965.

- [57] M. Balat, G. Flamant, G. Male, and G. Pichelin, “Active to passive transition in the oxidation of silicon carbide at high temperature and low pressure in molecular and atomic oxygen,” *J Mater Sci*, vol. 27, no. 3, pp. 697–703, 1992.
- [58] E. A. Gulbransen and S. A. Jansson, “The high-temperature oxidation, reduction, and volatilization reactions of silicon and silicon carbide,” *Oxid Met*, vol. 4, no. 3, pp. 181–201, 1972.
- [59] S. C. Singhal, “Thermodynamic analysis of the high-temperature stability of silicon nitride and silicon carbide,” *Ceramurgia International*, vol. 2, no. 3, pp. 123–130, 1976.
- [60] J. W. Hinze and H. C. Graham, “The Active Oxidation of Si and SiC in the Viscous Gas-Flow Regime,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 123, no. 7, pp. 1066–1073, 1976.
- [61] W. L. Vaughn and H. G. Maahs, “Active-to-Passive Transition in the Oxidation of Silicon Carbide and Silicon Nitride in Air,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, no. 6, pp. 1540–1543, 1990.
- [62] M. J. H. Balat, “Determination of the active-to-passive transition in the oxidation of silicon carbide in standard and microwave-excited air,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 16, no. 1, pp. 55–62, 1996.
- [63] N. Jacobson, B. Harder, and D. Myers, “Oxidation Transitions for SiC Part I. Active-to-Passive Transitions,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 96, no. 3, pp. 838–844, 2013.
- [64] B. Harder, N. Jacobson, and D. Myers, “Oxidation Transitions for SiC Part II. Passive-to-Active Transitions,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 96, no. 2, pp. 606–612, 2013.
- [65] J. Roy, S. Chandra, S. Das, and S. Maitra, “Oxidation Behaviour of Silicon carbide - A review,” *Advanced Materials Science*, vol. 38, no. 1, pp. 29–39, 2014.
- [66] O. Ebrahimpour, J. Chaouki, and C. Dubois, “Diffusional effects for the oxidation of SiC powders in thermogravimetric analysis experiments,” *J Mater Sci*, vol. 48, no. 12, pp. 4396–4407, 2013.
- [67] X. Hou, G. Zhang, and K.-C. Chou, “Influence of particle size distribution on oxidation behavior of SiC powder,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 477, no. 1–2, pp. 166–170, 2009.
- [68] M. A. Lamkin, F. L. Riley, and R. J. Fordham, “Oxygen mobility in silicon dioxide and silicate glasses: a review,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 10, no. 5, pp. 347–367, 1992.
- [69] F. Monteverde and R. Savino, “Stability of ultra-high-temperature ZrB<sub>2</sub>-SiC ceramics under simulated atmospheric re-entry conditions,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, no. 16, pp. 4797–4805, 2007.
- [70] P. Lespade, N. Richet, and P. Goursat, “Oxidation resistance of SiC composites for protection of carbon-based materials,” *Acta Astronautica*, vol. 60, no. 10–11, pp. 858–864, 2007.
- [71] W. C. Tripp, H. H. Davis, and H. C. Graham, “Effect of a SiC Addition on the Oxidation of ZrB<sub>2</sub>,” *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 52, no. 612, 1973.
- [72] J. D. Bull, D. Rasky J., and J. C. Karika, “Stability Characterization of Diboride Composites Under High Velocity Atmospheric Flight Conditions,” presented at the 24th and International SAMPE Metals and Metals Processing Conference, NASA Ames Research Center, Toronto, 1992, vol. 24.
- [73] X. Ren, H. Li, Y. Chu, Q. Fu, and K. Li, “Ultra-High-Temperature Ceramic HfB<sub>2</sub>-SiC Coating for Oxidation Protection of SiC-Coated Carbon/Carbon Composites,” *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 12, no. 3, pp. 560–567, 2015.
- [74] X. Zhang, P. Hu, and J. Han, “Structure Evolution of ZrB<sub>2</sub>-SiC During the Oxidation in Air,” *Journal of Materials Research*, vol. 23, no. 7, pp. 1961–1972, 2008.

- [75] L. Wang, G. Fang, J. Liang, and C. Wang, “Formation mechanism and high temperature mechanical property characterization of SiC depletion layer in ZrB<sub>2</sub>/SiC ceramics,” *Materials Characterization*, vol. 95, pp. 245–251, 2014.
- [76] D. L. Poerschke, M. D. Novak, N. Abdul-Jabbar, S. Krämer, and C. G. Levi, “Selective active oxidation in hafnium boride-silicon carbide composites above 2000 °C,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 36, no. 15, pp. 3697–3707, 2016.
- [77] W. Fahrenholtz, “Thermodynamic Analysis of ZrB<sub>2</sub>-SiC Oxidation: Formation of a SiC-depleted Region,” *Journal of the American Ceramic Society*, 2007.
- [78] L. Charpentier, K. Dawi, J. Eck, B. Pierrat, J.-L. Sans, and M. Balat-Pichelin, “Concentrated Solar Energy to Study High Temperature Materials for Space and Energy,” *J. Sol. Energy Eng.*, vol. 133, no. 3, p. 031005, 2011.
- [79] N. Li, P. Hu, X. Zhang, Y. Liu, and W. Han, “Effects of oxygen partial pressure and atomic oxygen on the microstructure of oxide scale of ZrB<sub>2</sub>-SiC composites at 1500°C,” *Corrosion Science*, vol. 73, pp. 44–53, 2013.
- [80] M. Balat-Pichelin, J. M. Badie, R. Berjoan, and P. Boubert, “Recombination coefficient of atomic oxygen on ceramic materials under earth re-entry conditions by optical emission spectroscopy,” *Chemical Physics*, vol. 291, no. 2, pp. 181–194, 2003.
- [81] K. Shugart, S. Liu, F. Craven, and E. Opila, “Determination of Retained B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Content in ZrB<sub>2</sub>-30 vol% SiC Oxide Scales,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 98, no. 1, pp. 287–295, 2015.
- [82] S. N. Karlsdottir and J. W. Halloran, “Formation of Oxide Scales on Zirconium Diboride-Silicon Carbide Composites During Oxidation: Relation of Subscale Recession to Liquid Oxide Flow,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, no. 11, pp. 3652–3658, 2008.
- [83] S. Gangireddy, S. N. Karlsdottir, S. J. Norton, J. C. Tucker, and J. W. Halloran, “In situ microscopy observation of liquid flow, zirconia growth, and CO bubble formation during high temperature oxidation of zirconium diboride-silicon carbide,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, no. 11, pp. 2365–2374, 2010.
- [84] C. Carney *et al.*, “Qualitative analysis of hafnium diboride based ultra high temperature ceramics under oxyacetylene torch testing at temperatures above 2100 °C,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 34, no. 5, pp. 1045–1051, 2014.
- [85] K. Shugart and E. Opila, “SiC Depletion in ZrB<sub>2</sub>-30 vol% SiC at Ultrahigh Temperatures,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 98, no. 5, pp. 1673–1683, 2015.
- [86] P. Hu, W. Guolin, and Z. Wang, “Oxidation mechanism and resistance of ZrB<sub>2</sub>-SiC composites,” *Corrosion Science*, vol. 51, no. 11, pp. 2724–2732, 2009.
- [87] T. A. Parthasarathy, R. A. Rapp, M. Opeka, and M. K. Cinibulk, “Modeling Oxidation Kinetics of SiC-Containing Refractory Diborides,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 95, no. 1, pp. 338–349, 2012.
- [88] M. I. Mendelson, “Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 52, no. 8, pp. 443–446, 1969.
- [89] C. V. Raman and K. S. Krishnan, “A New Type of Secondary Radiation,” *Nature*, vol. 121, no. 3048, p. 501, 1928.
- [90] D.-W. Ni, G.-J. Zhang, Y.-M. Kan, and P.-L. Wang, “Synthesis of Monodispersed Fine Hafnium Diboride Powders Using Carbo/Borothermal Reduction of Hafnium Dioxide,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, no. 8, pp. 2709–2712, 2008.
- [91] E.-Y. Jung, J.-H. Kim, S.-H. Jung, and S.-C. Choi, “Synthesis of ZrB<sub>2</sub> powders by carbothermal and borothermal reduction,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 538, pp. 164–168, 2012.
- [92] F. Naïmi, “Approches scientifiques et technologiques du frittage et de l’assemblage de matériaux métalliques par SPS,” Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2013.

- [93] M. Gendre, “Approche des mécanismes de synthèse par carboréduction et de frittage ‘flash’ de l’oxycarbure de zirconium,” Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2010.
- [94] D.-W. Ni, J.-X. Liu, and G.-J. Zhang, “Pressureless sintering of HfB<sub>2</sub>-SiC ceramics doped with WC,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, no. 13, pp. 3627–3635, 2012.
- [95] M. Gasch and S. Johnson, “Physical characterization and arcjet oxidation of hafnium-based ultra high temperature ceramics fabricated by hot pressing and field-assisted sintering,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, no. 11, pp. 2337–2344, 2010.
- [96] X. Zhang, L. Xu, S. Du, C. Liu, J. Han, and W. Han, “Spark plasma sintering and hot pressing of ZrB<sub>2</sub>-SiC ultra-high temperature ceramics,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 466, no. 1–2, pp. 241–245, 2008.
- [97] J. W. Lawson, M. S. Daw, and C. W. B. Jr, “Lattice thermal conductivity of ultra high temperature ceramics ZrB<sub>2</sub> and HfB<sub>2</sub> from atomistic simulations,” *Journal of Applied Physics*, vol. 110, no. 8, p. 083507, 2011.
- [98] J. Lawson, C. Bauschlicher, and M. Daw, “Ab Initio Computations of Electronic, Mechanical, and Thermal Properties of ZrB<sub>2</sub> and HfB<sub>2</sub>,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, pp. 3494–3499, 2011.
- [99] J. A. Costello and R. E. Tressler, “Oxygen penetration into silicon carbide ceramics during oxidation,” *Ceramics International*, vol. 11, no. 2, pp. 39–44, 1985.
- [100] L. M. Osipova, A. A. Osipov, and V. N. Bykov, “Structure of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> melt by Raman Spectroscopy,” *Electronic Scientific Information Journal*, 2003.
- [101] D. Manara, A. Grandjean, and D. R. Neuville, “Advances in understanding the structure of borosilicate glasses: A Raman spectroscopy study,” *American Mineralogist*, vol. 94, no. 5–6, pp. 777–784, 2009.
- [102] T. Furukawa and W. B. White, “Raman Spectroscopy of Heat-Treated B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Glasses,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 64, no. 8, pp. 443–447, 1981.
- [103] O. M. Moon, B.-C. Kang, S.-B. Lee, and J.-H. Boo, “Temperature effect on structural properties of boron oxide thin films deposited by MOCVD method,” *Thin Solid Films*, vol. 464–465, pp. 164–169, 2004.
- [104] N. Koshizaki, H. Umehara, and T. Oyama, “XPS characterization and optical properties of Si/SiO<sub>2</sub>, Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Si/MgO co-sputtered films,” *Thin Solid Films*, vol. 325, no. 1, pp. 130–136, 1998.
- [105] Y. Miura, H. Kusano, T. Nanba, and S. Matsumoto, “X-ray photoelectron spectroscopy of sodium borosilicate glasses,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 290, no. 1, pp. 1–14, 2001.
- [106] T. K. Gupta, J. H. Bechtold, R. C. Kuznicki, L. H. Cadoff, and B. R. Rossing, “Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zirconia,” *J Mater Sci*, vol. 12, no. 12, pp. 2421–2426, 1977.
- [107] K. Shugart, B. Patterson, D. Lichtman, S. Liu, and E. Opila, “Mechanisms for Variability of ZrB<sub>2</sub>-30 vol% SiC Oxidation Kinetics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, no. 7, pp. 2279–2285, 2014.
- [108] B. Mantsi, “Réponse vibrationnelle basse fréquence des verres de silice : modélisation et spectroscopie RAMAN,” Thèse de doctorat, Université de Lyon 1, 2012.
- [109] J. H. Nicola and H. N. Rutt, “A comparative study of zircon (ZrSiO<sub>4</sub>) and hafnon (HfSiO<sub>4</sub>) Raman spectra,” *J. Phys. C: Solid State Phys.*, vol. 7, no. 7, p. 1381, 1974.
- [110] D. Shin, R. Arróyave, and Z.-K. Liu, “Thermodynamic modeling of the Hf-Si-O system,” *Calphad*, vol. 30, no. 4, pp. 375–386, 2006.
- [111] E. L. Courtright, J. T. Prater, and E. N. Greenwell, “Oxygen permeability for selected ceramic oxides in the range 1200-1700°C,” Wright Laboratory, WL-TR-91-4006, 1991.

- [112] T. Hoshino *et al.*, “Diffusion of Molecular and Atomic Oxygen in Silicon Oxide,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 6R, p. 3560, 2003.
- [113] M. Balat-Pichelin, L. Charpentier, F. Panerai, O. Chazot, B. Helber, and K. Nickel, “Oxidation at high temperature in air plasma for the TPS of IXV - Passive/active transition and temperature jump,” presented at the 8th Eur. Symp. Aerothermodynamics for Space Vehicles, Lisbonne (Portugal), 2015, vol. 88723.
- [114] O. Szwedek, “Amélioration du comportement à l’oxydation à très haute température des composites carbone/carbone par des revêtements alternés SiC/HfC,” Université de Bordeaux, 2010.
- [115] V. Guérineau and A. Julian-Jankowiak, “Oxidation mechanisms under water vapour conditions of ZrB<sub>2</sub>-SiC and HfB<sub>2</sub>-SiC based materials up to 2400°C,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 38, no. 2, pp. 421–432, 2018.
- [116] P. F. Tortorelli and K. L. More, “Effects of High Water-Vapor Pressure on Oxidation of Silicon Carbide at 1200°C,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, no. 8, pp. 1249–1255, 2003.
- [117] *SSUBS v5.2, developed by SGTE: <http://www.sgte.org/>, provided by Thermo-Calc AB: <http://www.thermocalc.com/products-services/databases/thermodynamic/>, n.d. 2016.*









## **Etude du comportement à l'oxydation de céramiques ultra-réfractaires à base de diborure d'hafnium (ou zirconium) et de carbure de silicium sous oxygène moléculaire et dissocié**

---

Ce travail se place dans le cadre des matériaux thermo-structuraux utilisés dans les applications aéronautiques et aérospatiales. Les composites  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$  et  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  se sont avérés très prometteurs pour ces domaines, dans la mesure où ceux-ci présentent de bonnes tenues à l'oxydation à très haute température. L'enjeu principal de ce travail réside dans l'amélioration de leurs performances (durée de vie, résistance aux attaques chimiques et aux chocs thermiques) ainsi que dans la compréhension des mécanismes d'oxydation impliqués dans deux environnements distincts (sous oxygène moléculaire, à pression atmosphérique, de 1450 K à 2000 K et sous oxygène dissocié, à faible pression partielle d'oxygène, de 1800 K à 2200 K). Pour cela, une première étape a consisté à élaborer, par Spark Plasma Sintering (SPS), plusieurs nuances de matériaux homogènes en termes de microstructure et de densité relative. Leur comportement dans ces deux environnements a ensuite été étudié grâce à l'utilisation de dispositifs d'oxydation adaptés (four solaire et analyseur thermogravimétrique) et de techniques de caractérisation complémentaires (microscopie électronique à balayage, diffraction des rayons X, spectroscopies Raman et de photo-électrons).

---

Mots-clés : Composites  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$  et  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ , SPS, oxydation, mécanismes

## **Study of the oxidation behavior of $\text{HfB}_2$ (or $\text{ZrB}_2$ ) based-ultra-high temperature ceramics with silicon carbide under molecular and dissociated oxygen**

---

This work is part of thermo-structural materials used in the aeronautic and aerospace fields.  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$  and  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  composites turned out to be very promising for these areas insofar as they present good oxidation resistance at very high temperature. The main issue of this work consists in improving their performances (lifetime, chemical attacks and thermal shocks resistance) and in the understanding of the oxidation mechanisms involved in two different environments (under molecular oxygen, at atmospheric pressure, from 1450 K to 2000 K and under dissociated oxygen, at low oxygen partial pressure, from 1800 K to 2200 K). To this end, a first step consisted in synthesizing, by Spark Plasma Sintering (SPS), several compositions of homogeneous materials in terms of microstructure and relative density. Then, their behavior in both environments has been studied thanks to the use of adapted oxidation facilities (solar furnace and thermogravimetric analyzer) and complementary characterization techniques (scanning electron microscopy, X-ray diffraction, Raman and photo-electron spectroscopies).

---

Keywords :  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$  et  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  composites, SPS, oxidation, mechanisms