



**HAL**  
open science

# Revêtements céramiques réfractaires à résistance accrue à l'oxydation : corrélation entre mécanisme de diffusion, microstructure et composition

Anne-Sophie Andréani

► **To cite this version:**

Anne-Sophie Andréani. Revêtements céramiques réfractaires à résistance accrue à l'oxydation : corrélation entre mécanisme de diffusion, microstructure et composition. Matériaux. Université Bordeaux 1, 2010. Français. NNT : . tel-03596956

**HAL Id: tel-03596956**

**<https://hal.science/tel-03596956>**

Submitted on 4 Mar 2022

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

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

# THESE

Présentée à

## L'université Bordeaux 1

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Mlle Anne-Sophie ANDREANI

Ingénieur POLYTECH'LILLE – Sciences des matériaux

POUR OBTENIR LE GRADE DE

## DOCTEUR

SPECIALITE : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

.....

### **Revêtements céramiques réfractaires à résistance accrue à l'oxydation : corrélation entre mécanisme de diffusion, microstructure et composition**

.....

Soutenance prévue le : 13 Décembre 2010

Devant la commission d'examen formée de :

MM.	G. Fantozzi L. Montagne	Professeur INSA Lyon Professeur ENCSL Lille	<b>Rapporteurs</b>
MM. et Mme	F. Rebillat F. Teyssandier C. Estournès A. Poulon A. Sauveroche	Professeur Bordeaux 1 Directeur de Recherche CNRS Directeur de Recherche CNRS Maitre de conférences Bordeaux 1 Ingénieur Snecma Propulsion Solide	<b>Examineurs</b>

- 2010 -



*A mes parents, A Stéphane, A Gaëlle, A Géraud  
pour leur soutien le long de mon doctorat,  
A mes grands-parents.*



## Remerciements

J'exprime mes profonds remerciements à mes directeurs de thèse, Angéline Poulon et Francis Rebillat pour leur aide compétente, pour leur patience et leur encouragement dans ce projet de thèse. Leur œil critique m'a été très précieux pour structurer le travail et pour améliorer la qualité des différentes sections. Je garde un très bon souvenir de notre équipe, de notre entente !

Viennent ensuite Alain Guette et Francis Teyssandier, directeurs successifs du Laboratoire des Composites ThermoStructuraux, et Claude Delmas, directeur de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, de m'avoir accueilli et de m'avoir permis de participer aux congrès.

Je remercie mes rapporteurs Gilbert Fantozzi et Lionel Montagne pour la rapidité avec laquelle ils ont lu mon manuscrit et l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. Merci également aux autres membres du jury qui ont accepté de juger ce travail : Francis Teyssandier, Claude Estournès, Anne Sauveroche.

Cette thèse en collaboration avec Snecma Propulsion Solide et la Région Aquitaine m'a apporté une diversité des tests réalisés et également une vision industrielle venant tout particulièrement de Jacques Thébault, Estelle Delord, Anne Sauveroche et Michel Cataldi. Je remercie François Christin d'avoir soutenu les axes entrepris durant cette thèse.

La qualité et la continuité des données présentées ici sont le fruit d'un travail d'équipe. J'adresse toute ma gratitude à l'équipe réunie autour de cette thèse : Claude Estournès pour l'élaboration par frittage flash, Lionel Teule-Gay et Jean-Pierre Manaud pour l'élaboration par PVD, Emmanuel Guillot pour l'installation du test au four solaire, Vincent Couronneau et Georges Chollon pour les tests réalisés par effet Joule, Michel Lahaye pour les analyses de microsonde, le centre de Ressources de DRX et Patrick Weisbecker pour les analyses TEM. Je les remercie tous pour leur disponibilité et leur contribution indispensable à l'aboutissement de ce projet. Grâce à eux, cette formation a été très riche à tout point de vue. J'espère que ce mémoire sera un remerciement suffisant au soutien et à la confiance dont ils ont fait preuve à mon égard.

Je remercie les magiciens de l'informatique Thierry Malard et Christian Duhau, pour leur soutien et pour les moments de détente quotidiens à la cafet !

Je remercie aussi toute l'équipe de doctorants et de permanents pour la bonne ambiance qui règne au LCTS avec une mention spéciale à Simon, mon camarade de bureau, Olivier, Vincent, Elodie, Cécile, Géraldine, les Matthieu, Pierre, Bruno...pour nos partages de déprimés et de rires !

Un grand merci à l'équipe bordelaise, Marianne, Maryline, Mo et Adeline pour ces superbes étés à la plage !

Enfin, un remerciement inconditionnel à ma famille, à Gaëlle, à Géraud de m'avoir toujours soutenu, surtout dans les derniers moments difficiles...Merci pour les innombrables répétitions et pour le déplacement le jour de la soutenance !



## Tables des matières

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>15</b>
<b>CHAPITRE 1 BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>19</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>20</b>
<b>I. SOLUTION ENVISAGEE : UNE PROTECTION EXTERNE ULTRAREFRACTAIRE.....</b>	<b>20</b>
<b>I.1. FONCTIONS REQUISES POUR UN SYSTEME DE PROTECTION EXTERNE     .....</b>	<b>21</b>
<b>I. 1. 1. Adhérence du revêtement sur le substrat.....</b>	<b>21</b>
<b>I. 1. 2. Barrière thermique.....</b>	<b>22</b>
<b>I. 1. 3. Barrière environnementale.....</b>	<b>22</b>
<b>I. 2. SYSTEME MULTICOUCHES A FORT POTENTIEL .....</b>	<b>24</b>
<b>II. HISTORIQUE DES REVETEMENTS UTILISES POUR DES TEMPERATURES SUPERIEURES A 1800°C .....</b>	<b>25</b>
<b>III. REVETEMENTS MULTIPHASES (B, Zr ou Hf, Si, O, C) .....</b>	<b>26</b>
<b>III. 1. MOYENS D'ELABORATION.....</b>	<b>26</b>
<b>III. 2. MOYENS DE TEST D'OXYDATION A HAUTE TEMPERATURE .....</b>	<b>26</b>
<b>III. 3. PROPRIETES DES DIFFERENTS CONSTITUANTS DES REVETEMENTS     MULTIPHASES (B/Si/C/O/Hf ou Zr) .....</b>	<b>28</b>
<b>III. 3. 1. Carbure de silicium .....</b>	<b>28</b>
<b>III. 3. 2. Carbures réfractaires HfC et ZrC .....</b>	<b>30</b>
<b>III. 3. 3. Diborures réfractaires HfB<sub>2</sub> et ZrB<sub>2</sub>.....</b>	<b>32</b>
<b>IV. EXEMPLES DE REVETEMENTS MULTIPHASES (B/Si/C/O/Hf ou Zr) .....</b>	<b>35</b>
<b>IV. 1. MELANGES DE CARBURES .....</b>	<b>35</b>
<b>IV. 1. 1. Alliage métallique Hf-Ta.....</b>	<b>35</b>
<b>IV. 1. 2. Mélange HfC-TaC .....</b>	<b>37</b>
<b>IV. 1. 3. Mélange HfC-SiC.....</b>	<b>37</b>
<b>IV. 2. SYSTEMES ZrB<sub>2</sub>-SiC et HfB<sub>2</sub>-SiC .....</b>	<b>38</b>
<b>V. AJOUTS TESTES DANS LES SYSTEMES HfB<sub>2</sub>-SiC ET ZrB<sub>2</sub>-SiC.....</b>	<b>43</b>



<b>V. 1. LIMITATION DE LA DIFFUSIVITE DE L'OXYGENE DES L'ETAT SOLIDE</b>	<b>43</b>
.....	
<b>V. 1. 1. Ajout de ZrO<sub>2</sub> dans les systèmes ZrB<sub>2</sub>-SiC</b>	<b>43</b>
<b>V. 1. 2. Ajout de Ta dans les systèmes ZrB<sub>2</sub>-SiC</b>	<b>44</b>
<b>V. 1. 3. Ajout de ZrC dans les systèmes ZrB<sub>2</sub>-SiC</b>	<b>47</b>
<b>V. 2. LIMITATION DE LA DIFFUSIVITE DE L'OXYGENE A L'ETAT LIQUIDE</b>	<b>48</b>
.....	
<b>V. 2. 1. Moyens de stabilisation des oxydes liquides</b>	<b>48</b>
<b>V. 2. 2. Exemple d'application de la notion d'immiscibilité de phases oxydes liquides</b>	<b>49</b>
.....	
<b>CONCLUSION</b>	<b>52</b>
<b>ANNEXES</b>	<b>53</b>
<b>CHAPITRE 2 CHOIX DES MATERIAUX DE REVETEMENTS</b>	<b>57</b>
<b>INTRODUCTION</b>	<b>58</b>
<b>I. SCENARIII DE SYSTEMES D'AUTOPROTECTION A T&gt;2000°C</b>	<b>58</b>
<b>I. 1. OXYDATION DE (Zr/Hf)B<sub>2</sub>-SiC : FORMATION D'UN SYSTEME D'AUTOCICATRISATION</b>	<b>58</b>
<b>I. 2. CONCEPTION DE SYSTEMES D'OXYDES PROTECTEURS</b>	<b>59</b>
<b>II. CHOIX DES ELEMENTS METALLIQUES INTRODUIIS DANS LES SYSTEMES D'OXYDES PROTECTEURS</b>	<b>61</b>
<b>II. 1. CRITERES DE SELECTION DES ELEMENTS METALLIQUES</b>	<b>61</b>
<b>II. 2. APPLICATION DES CRITERES DE SELECTION DES ELEMENTS METALLIQUES</b>	<b>62</b>
<b>II. 2. 1. Etude des mélanges d'oxydes: oxyde de l'élément métallique ajouté X<sub>n</sub>O<sub>m</sub> et ZrO<sub>2</sub></b>	<b>62</b>
<b>II. 2. 2. Etude des systèmes d'oxydes: oxyde de l'élément métallique et HfO<sub>2</sub></b>	<b>63</b>
<b>II. 3. CLASSIFICATION DES ELEMENTS METALLIQUES SELON LES SYSTEMES D'OXYDES PROTECTEURS</b>	<b>64</b>
<b>III. CHOIX DES SYSTEMES DE MATERIAUX NON OXYDES PROTECTEURS</b>	<b>65</b>
<b>CONCLUSION</b>	<b>69</b>
<b>ANNEXES</b>	<b>70</b>

<b>CHAPITRE 3 DEMARCHE EXPERIMENTALE .....</b>	<b>77</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>78</b>
<b>PARTIE 1. TEST D'OXYDATION SUR MATERIAUX MASSIFS.....</b>	<b>78</b>
<b>I. ELABORATION DE SYSTEMES DE MATERIAUX PAR FRITTAGE FLASH.....</b>	<b>78</b>
<b>I. 1. FRITTAGE FLASH (Spark Plasma Sintering - SPS).....</b>	<b>79</b>
<b>I. 2. PARAMETRES D'ELABORATION PAR FRITTAGE FLASH .....</b>	<b>81</b>
<b>II. TEST D'OXYDATION : LE FOUR SOLAIRE .....</b>	<b>82</b>
<b>II. 1. FOUR SOLAIRE.....</b>	<b>83</b>
<b>II. 2. PARAMETRES DU TEST D'OXYDATION .....</b>	<b>88</b>
<b>III. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES MATERIAUX MASSIFS.....</b>	<b>88</b>
<b>PARTIE 2. TEST D'OXYDATION SUR COMPOSITE MODELE.....</b>	<b>90</b>
<b>I. ELABORATION DE REVETEMENTS PAR PVD .....</b>	<b>90</b>
<b>I. 1. GENERALITES.....</b>	<b>90</b>
<b>I. 2. INFLUENCE DE PARAMETRES DE DEPOTS SUR LA MICROSTRUCTURE DU REVETEMENT .....</b>	<b>91</b>
<b>I. 2. 1. Températures de fusion et de dépôt du matériau.....</b>	<b>91</b>
<b>I. 2. 2. Pression de travail .....</b>	<b>92</b>
<b>I. 2. 3. Rugosité du substrat.....</b>	<b>92</b>
<b>II. SPECIFICITE DU DEPOT SUR FIBRE .....</b>	<b>93</b>
<b>II. 1. PREPARATION DES SUBSTRATS.....</b>	<b>93</b>
<b>II. 2. MORPHOLOGIE DES REVETEMENTS PVD .....</b>	<b>94</b>
<b>II. 3. ADHERENCE DES REVETEMENTS .....</b>	<b>95</b>
<b>III. REVETEMENTS ETUDIES.....</b>	<b>95</b>
<b>IV. TEST D'OXYDATION : LE CHAUFFAGE PAR EFFET JOULE ....</b>	<b>97</b>
<b>V. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES MATERIAUX DE REVETEMENTS .....</b>	<b>100</b>
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>101</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>102</b>

<b>CHAPITRE 4 ELABORATION DE REVETEMENTS PROTECTEURS</b>	<b>105</b>
.....	
<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>106</b>
<b>PARTIE 1. L'ELABORATION DES SYSTEMES DE MATERIAUX PROTECTEURS PAR FRITTAGE FLASH</b> .....	<b>106</b>
<b>I. SYSTEMES DE MATERIAUX PROTECTEURS ELABORES</b> .....	<b>106</b>
<b>II. CARACTERISTIQUES DES POUDRES UTILISEES</b> .....	<b>107</b>
<b>III. FRITTAGE DES COMPOSES SEULS</b> .....	<b>108</b>
<b>IV. MATERIAUX DE REFERENCE (Zr/Si/B/C)</b> .....	<b>109</b>
<b>V. MATERIAUX A BASE DE TANTALE ((Hf/Zr)/Ta/B/C)</b> .....	<b>111</b>
<b>V. 1. MATERIAUX METALLIQUES (Hf/Ta)</b> .....	<b>111</b>
<b>V. 2. MATERIAUX A BASE DE COMPOSES ULTRAREFRACTAIRES ((Hf/Zr)/Ta/B/C)</b> .....	<b>113</b>
<b>VI. MATERIAUX A BASE DE TERRES RARES ((Hf/Zr)/B/N/C/Ln) ...</b>	<b>116</b>
<b>VI. 1. INTRODUCTION DE TERRES RARES SOUS FORME DE NITRURE DANS LE SYSTEME ((Zr/Hf)/Ln/B/N/C)</b> .....	<b>117</b>
<b>VI. 1. 1. Introduction du nitrure de gadolinium dans le système (Hf/Gd/B/N/C)</b> ...	<b>117</b>
<b>VI. 1. 2. Introduction du nitrure d'ytterbium dans le système ((Hf/Zr)/Yb/B/N/C)</b>	<b>119</b>
.....	
<b>VI. 2. INTRODUCTION DE TERRE RARE SOUS FORME DE BORURE DANS LE SYSTEME ((Hf/Zr)/Ln/B/N/C)</b> .....	<b>120</b>
<b>VI. 2. 1. Introduction du borure de gadolinium dans le système ((Hf/Zr)/Gd/B/C)</b>	<b>120</b>
<b>VI. 2. 2. Introduction du borure de dysprosium dans le système ((Hf/Zr)/Dy/B/C)</b>	<b>122</b>
<b>PARTIE 2. ELABORATION DES COMPOSITES MODELES PAR PVD</b>	<b>124</b>
.....	
<b>I. DEPOTS MONOCOUCHE A FROID (Hf/Zr/ZrC)</b> .....	<b>124</b>
<b>I. 1. DEPOTS METALLIQUES (Hf/Zr) A FROID</b> .....	<b>124</b>
<b>I. 2. DEPOTS MONOCOUCHE DE CARBURE DE ZIRCONIUM</b> .....	<b>125</b>
<b>II. DEPOTS BICOUCHE A FROID (Zr et ZrC)</b> .....	<b>126</b>
<b>III. DEPOTS METALLIQUES A CHAUD (Hf/Hf-Ta)</b> .....	<b>128</b>
<b>CONCLUSION</b> .....	<b>132</b>

<b>ANNEXES .....</b>	<b>133</b>
----------------------	------------

<b>CHAPITRE 5 COMPORTEMENT A L'OXYDATION DES MATERIAUX MASSIFS A ULTRA HAUTE TEMPERATURE .....</b>	<b>137</b>
--	------------

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>138</b>
---------------------------	------------

<b>I. COMPORTEMENT EN OXYDATION DES COMPOSES SEULS .....</b>	<b>138</b>
--	------------

<b>II. LES MATERIAUX DE REFERENCE (Zr/Si/B/C) .....</b>	<b>140</b>
---	------------

<b>II. 1. MORPHOLOGIE DE SURFACE DES MATERIAUX ZrB<sub>2</sub>-SiC .....</b>	<b>140</b>
--	------------

<b>II. 2. ANALYSE MICROSTRUCTURALE DU TEST D'OXYDATION DE ZrB<sub>2</sub>-SiC .....</b>	<b>141</b>
---	------------

<b>II. 2. 1. Analyse microstructurale du test d'oxydation de ZS20 à T<sub>cn</sub>=2250°C .....</b>	<b>141</b>
---	------------

<b>II. 2. 2. Effet de l'augmentation de température du test sur ZrB<sub>2</sub>-SiC .....</b>	<b>144</b>
---	------------

<b>II. 2. 3. Effet de la diminution de SiC dans ZrB<sub>2</sub>-SiC .....</b>	<b>144</b>
---	------------

<b>II. 3. MECANISME D'OXYDATION DES MATERIAUX ZrB<sub>2</sub>-SiC .....</b>	<b>145</b>
---	------------

<b>II. 3. 1. Mécanisme d'oxydation de ZrB<sub>2</sub>-20%vol SiC à 1800&lt;T<sub>cn</sub>&lt;2250°C .....</b>	<b>145</b>
---	------------

<b>II. 3. 2. Effet de l'augmentation de la température de test sur le mécanisme d'oxydation de ZrB<sub>2</sub>-20%vol SiC .....</b>	<b>146</b>
---	------------

<b>II. 3. 3. Effet de la diminution de la teneur en SiC sur le mécanisme d'oxydation de ZrB<sub>2</sub>-SiC à ultra haute température .....</b>	<b>147</b>
---	------------

<b>III. MATERIAUX A BASE DE TANTALE ((Hf/Zr)/Ta/B/C) .....</b>	<b>149</b>
--	------------

<b>III. 1. MATERIAUX METALLIQUES ET A BASE DE CARBURE D'HAFNIUM (Hf/Ta/C) .....</b>	<b>149</b>
---	------------

<b>III. 1. 1. Morphologie de surface des matériaux oxydés du système (Hf/Ta/C) .....</b>	<b>149</b>
--	------------

<b>III. 1. 2. Analyse microstructurale du test d'oxydation de Hf+Ta (8.1) à T<sub>cn</sub>=2200°C .....</b>	<b>151</b>
---	------------

<b>III. 1. 3. Effet de la teneur initiale de tantale dans le matériau Hf+Ta .....</b>	<b>152</b>
---	------------

<b>III. 1. 4. Mécanismes d'oxydation des matériaux Hf+Ta à T<sub>cn</sub>=2200°C .....</b>	<b>153</b>
--	------------

<b>III. 1. 5. Analyse microstructurale du test d'oxydation de HfC+Ta (8.1) à T<sub>cn</sub>=2350°C .....</b>	<b>154</b>
--	------------

<b>III. 1. 6. Effet de la teneur initiale de tantale dans le matériau HfC+Ta .....</b>	<b>155</b>
--	------------

<b>III. 1. 7. Mécanismes d'oxydation des matériaux HfC+Ta à T<sub>cn</sub>=2200°C .....</b>	<b>156</b>
---	------------

<b>III. 1. 8. Bilan des tests d'oxydation des matériaux Hf+Ta et HfC+Ta .....</b>	<b>156</b>
---	------------

<b>III. 2. MATERIAUX A BASE DE BORURES ULTRAREFRRACTAIRES ((Hf/Zr)/Ta/B) .....</b>	<b>158</b>
--	------------

<b>III. 2. 1. Morphologie de surface des matériaux oxydés du système ((Hf/Zr)/Ta/B) .....</b>	<b>158</b>
---	------------

<b>III. 2. 2. Analyse microstructurale du test d'oxydation de HfB<sub>2</sub>+Ta (2.7) à T<sub>cn</sub>=2200°C .....</b>	<b>160</b>
--	------------

<b>III. 2. 3. Effet de la teneur initiale de tantale dans le matériau HfB<sub>2</sub>+Ta .....</b>	<b>162</b>
--	------------

<b>III. 2. 4. Mécanismes d'oxydation des matériaux HfB<sub>2</sub>+Ta à T<sub>cn</sub>=2200°C .....</b>	<b>162</b>
---	------------

III. 2. 5. Analyse microstructurale du test d'oxydation de Hf+TaB <sub>2</sub> (2.7) à T <sub>cn</sub> =2100°C .....	164
III. 2. 6. Effet de la teneur initiale de tantale dans le matériau Hf+TaB <sub>2</sub> .....	165
III. 2. 7. Mécanismes d'oxydation des matériaux Hf+TaB <sub>2</sub> à T <sub>cn</sub> =2100°C.....	165
III. 2. 8. Bilan des tests d'oxydation des matériaux HfB <sub>2</sub> +Ta et Hf+TaB <sub>2</sub> .....	166
III. 3. BILAN DU SYSTEME ((Hf/Zr)/Ta/B/C) .....	167
<b>IV. MATERIAUX A BASE DE TERRES RARES ((Hf/Zr)/B/N/C/Ln) ...</b>	<b>169</b>
<b>IV. 1. INTRODUCTION DE BORURE DE TERRE RARE DANS LE SYSTEME ((Hf/Zr)/Ln/B/N/C) .....</b>	<b>169</b>
IV. 1. 1. Introduction du borure de gadolinium dans le système ((Hf/Zr)/Gd/B/C)	169
IV. 1. 1. 1. Morphologie de surface des matériaux dans le système ((Hf/Zr)/Gd/B/C) .....	169
IV. 1. 1. 2. Analyse microstructurale du test d'oxydation de Hf+GdB <sub>6</sub> (2.7) à T <sub>cn</sub> =2150°C.....	170
IV. 1. 1. 3. Mécanisme d'oxydation des matériaux Hf+GdB <sub>6</sub> (2.7) à T <sub>cn</sub> =2150°C.	173
IV. 1. 1. 4. Analyse microstructurale du test d'oxydation de HfC+GdB <sub>6</sub> (2.7) à T <sub>cn</sub> =2150°C.....	175
IV. 1. 1. 5. Mécanisme d'oxydation des matériaux HfC+GdB <sub>6</sub> (2.7) à T <sub>cn</sub> =2150°C .....	177
IV. 1. 1. 6. Bilan des tests d'oxydation des matériaux dans le système ((Hf/Zr)/Gd/B/C) .....	177
IV. 1. 2. Introduction du borure de dysprosium dans le système ((Hf/Zr)/Dy/B/C)	179
IV. 1. 2. 1. Morphologie de surface des matériaux dans le système ((Hf/Zr)/Dy/B/C) .....	179
IV. 1. 2. 2. Analyse microstructurale du test d'oxydation de Hf+DyB <sub>4</sub> (2.7) à T <sub>cn</sub> =2250°C.....	181
IV. 1. 2. 3. Mécanisme d'oxydation des matériaux Hf+DyB <sub>4</sub> (2.7) à T <sub>cn</sub> =2250°C.	183
IV. 1. 2. 4. Analyse microstructurale du test d'oxydation de HfC+DyB <sub>4</sub> (2.7) à T <sub>cn</sub> =2200°C.....	184
IV. 1. 2. 5. Effet de la teneur initiale de dysprosium dans le matériau HfC+DyB <sub>4</sub> .	186
IV. 1. 2. 6. Mécanisme d'oxydation des matériaux HfC+DyB <sub>4</sub> (2.7) à T <sub>cn</sub> =2200°C .....	187
IV. 1. 2. 7. Bilan des tests d'oxydation des matériaux dans le système ((Hf/Zr)/Dy/B/C).....	188
<b>IV. 2. INTRODUCTION DE NITRURE DE TERRE RARE DANS LE SYSTEME ((Zr/Hf)/Yb/B/N/C) .....</b>	<b>189</b>
IV. 2. 1. Conservation du bore dans le système ((Zr/Hf)/Yb/B/N/C) .....	189
IV. 2. 1. 1. Morphologie de surface des matériaux dans le système ((Zr/Hf)/Yb/B/N/C).....	189
IV. 2. 1. 2. Analyse microstructurale du test d'oxydation de ZrB <sub>2</sub> +YbN (2.7) à T <sub>cn</sub> =2200°C.....	190
IV. 2. 1. 3. Mécanisme d'oxydation des matériaux ZrB <sub>2</sub> +YbN (2.7) à T <sub>cn</sub> =2200°C	191
IV. 2. 2. Absence du bore dans le système ((Zr/Hf)/Yb/N/C).....	192
IV. 2. 2. 1. Morphologie de surface des matériaux dans le système ((Zr/Hf)/Yb/N/C) .....	192
IV. 2. 2. 2. Analyse microstructurale du test d'oxydation de ZrC+YbN (2.7) à T <sub>cn</sub> =2200°C.....	192
IV. 2. 2. 3. Mécanisme d'oxydation des matériaux ZrC+YbN (2.7) à T <sub>cn</sub> =2150°C	194

IV. 2. 2. 4. Bilan des tests d'oxydation des matériaux $ZrC+YbN$ (2.7) et $ZrB_2+YbN$ (2.7) .....	195
<b>V. DISCUSSION.....</b>	<b>196</b>
V. 1. STABILITE THERMOCHIMIQUE DE L'OXYDE DE L'ELEMENT AJOUTE .....	196
V. 2. APPORT DU BORE DANS LE SYSTEME D'OXYDE .....	197
V. 3. APPORT DU CARBONE ET DE BORE DANS LE MATERIAU .....	197
V. 4. EVALUATION DES MATERIAUX .....	198
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>200</b>
<b>CHAPITRE 6 APPLICATION DE REVETEMENTS SUR COMPOSITES .....</b>	<b>203</b>
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>204</b>
<b>PARTIE 1. APPLICATION SUR COMPOSITE C/C .....</b>	<b>204</b>
<b>I. OXYDATION DU REVETEMENT DE REFERENCE SUR COMPOSITE C/C.....</b>	<b>204</b>
<b>II. EVALUATION DU CARACTERE PROTECTEUR REVETEMENT DE REFERENCE SUR COMPOSITE C/C .....</b>	<b>206</b>
<b>PARTIE 2. APPLICATION SUR COMPOSITE MODELE.....</b>	<b>208</b>
<b>I. TRAITEMENT THERMIQUE DE DEPOT METALLIQUE SOUS VIDE A 1850°C.....</b>	<b>208</b>
I. 1. SUIVI DE LA CARBURATION DES DEPOTS METALLIQUES.....	208
I. 2. EFFET DE LA CARBURATION DES DEPOTS METALLIQUES.....	210
<b>II. TEST D'OXYDATION DES DEPOTS METALLIQUES A 1850°C ...</b>	<b>213</b>
II. 1. SUIVI DE L'OXYDATION DES DEPOTS METALLIQUES .....	213
II. 2. MECANISME DE L'OXYDATION DES DEPOTS METALLIQUES.....	215
II. 2. 1. Effet du tantale sur la résistance à l'oxydation des dépôts métalliques.....	215
II. 2. 2. Effet de la température sur le mécanisme d'oxydation des alliages Hf-Ta	215
II. 2. 3. Effet de la carburation sur la résistance à l'oxydation des dépôts métalliques .....	216
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>217</b>

**CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES..... 219**

**BIBLIOGRAPHIE ..... 227**

**ANNEXES GENERALES ..... 235**

# **INTRODUCTION GENERALE**



Un matériau composite est défini comme étant un solide dans lequel au moins deux constituants sont associés afin d'obtenir un ensemble de propriétés originales que les constituants pris séparément ne permettent pas d'atteindre. Ce matériau peut être constitué d'une matrice et d'une préforme fibreuse. La matrice impose la forme finale de la pièce, assure le transfert de charges vers les fibres et apporte la résistance chimique du matériau vis-à-vis de l'environnement extérieur. Les fibres, quant à elles, assurent la résistance mécanique.

Dans le domaine aérospatial, des composites dits thermostrostructuraux de type C/C sont utilisés principalement pour leur aptitude à résister aux très hautes températures (>1600°C). A ces températures, le carbone est chimiquement inerte à haute température et ne réagit pas avec les acides, les bases, les alcalins [Semchenko 2005]. De plus, les composites C/C possèdent des propriétés intéressantes : une faible densité, une ténacité élevée... A haute température, un carbone graphitique en fonction de ses directions cristallographiques présente un coefficient de dilatation thermique faible, une conductivité thermique élevée, une résistance aux chocs thermique élevée. Cette combinaison de propriétés place les composites C/C sur le rang des matériaux utilisés pour les véhicules de rentrée en atmosphère, les plaquettes de frein sur les avions civils et militaires,... [Awasthy 1995]. Un composite C/C est stable jusqu'à 3000°C environ sous atmosphère inerte et sous vide. Cependant, à partir de 400°C, sous atmosphère oxydante, le carbone s'oxyde pour former du monoxyde de carbone et/ou du dioxyde de carbone sous forme gazeuse. L'augmentation de la porosité dans le carbone due à l'évacuation du CO et du CO<sub>2</sub> entraîne une augmentation de sa surface externe, par conséquent une accélération des vitesses globales d'oxydation et donc de la consommation du carbone. Ces phénomènes sont principalement contrôlés par la pression partielle d'oxygène du milieu gazeux et par la température.

Actuellement, la recherche porte sur l'utilisation des composites C/C dans le domaine de propulsion, où ils sont soumis à des conditions oxydantes et ablatives sévères : température d'utilisation de 2500°C minimum pendant une minute, avec une rampe de température de quelques secondes dans une atmosphère saturée en vapeur d'eau. Pour améliorer leur durée de vie en service à haute température sous atmosphère oxydante (palier d'au moins 2000°C pendant plusieurs centaines de secondes), les matériaux peuvent recevoir une protection externe, du type revêtement de surface constitué d'un matériau ultra réfractaire non oxyde.

Au sein de cette étude, de nouvelles compositions chimiques de revêtements non oxydes sont sélectionnées. Les critères de sélection de ces compositions sont basés sur des données thermodynamiques et thermochimiques. Cette sélection est validée par une étude expérimentale qui permettra également d'étudier les mécanismes d'oxydation à très haute température de ces compositions de revêtements. En effet, via cette couche protectrice externe, le système substrat/dépôt devra supporter les conditions de service, à savoir des températures comprises entre 2000°C et 3000°C sous atmosphère oxydante pendant des temps très courts (pendant une centaine de secondes). Le revêtement doit être stable chimiquement, compatible thermomécaniquement avec le composite C/C utilisé par Snecma Propulsion Solide et adhérent de la température ambiante à celle d'utilisation.

Dans le domaine de températures supérieures à 2000°C, les caractéristiques physico-chimiques des composés ultra réfractaires tels que leur diffusivité thermique, leur émissivité sont difficilement connues. Ainsi, actuellement dans la littérature, les conditions de tests d'oxydation que sont par exemple, la température de l'échantillon, la pression partielle d'oxygène sont souvent très imprécises.

Par conséquent, la démarche expérimentale de validation des compositions chimiques retenues repose sur une étude comparative d'échantillons testés sous un même flux de chaleur incident constant. En effet, à iso flux, chaque matériau possède une capacité à réfléchir, à diffuser et consommer une partie de l'énergie reçue en s'oxydant. Ces réponses des matériaux testés sont donc comparées les unes aux autres dans des conditions de tests reproductibles. L'analyse des mécanismes d'oxydation sera uniquement détaillée dans cette thèse.

Ce mémoire s'articule autour des six chapitres suivants.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique des revêtements ultraréfractaires résistants à l'oxydation aux températures supérieures à 2000°C. D'une manière générale, une grande partie des publications sur ce sujet désigne le système  $ZrB_2$ -SiC comme une référence de revêtement protecteur. Par ailleurs, les divers procédés d'élaboration et de tests d'oxydation à haute température utilisés couramment sont présentés.

Le deuxième chapitre est dédié à l'identification des matériaux non oxydes présentant l'ensemble des propriétés requises pour être utilisés comme revêtements protecteurs à l'oxydation à très haute température. Ce choix repose aussi sur les avantages et les inconvénients du matériau de référence  $ZrB_2$ -20%vol SiC. Au bilan, plusieurs scénarii de systèmes d'oxydes protecteurs sont proposés, et les systèmes non oxydes associés devant les générer par oxydation.

Le troisième chapitre présente la démarche expérimentale utilisée pour élaborer les matériaux et pour réaliser les tests d'oxydation sur les revêtements ultraréfractaires sélectionnés au chapitre 2. Des tests d'oxydation sont réalisés au four solaire sur les systèmes de matériaux non oxydes massifs, élaborés par frittage flash. En parallèle, des tests d'oxydation peuvent être réalisés sur des composites modèles constitués d'une fibre de carbone revêtue par PVD d'un revêtement ultraréfractaire, au moyen d'un système de chauffage par effet Joule.

Le quatrième chapitre relate les résultats de l'élaboration des systèmes de matériaux protecteurs par frittage flash et des composites modèles par PVD. La stabilité des systèmes lors du frittage flash est suivie, afin de caractériser l'état réel des échantillons testés ensuite en oxydation.

Le comportement en oxydation à très haute température des matériaux massifs :  $ZrB_2$ -20%vol SiC et des systèmes de matériaux sélectionnés dans cette étude est analysé dans le cinquième chapitre. Les mécanismes d'oxydation à ultra haute température de ces matériaux sont mis en évidence conduisant à une classification de ces matériaux selon leur résistance à l'oxydation.

Enfin, l'application de revêtements sur substrat carboné est considérée dans ce dernier chapitre avec d'une part le test à ultra haute température (température minimum de 2600°C) du matériau de référence  $ZrB_2$ -20%vol SiC comme revêtement protecteur à l'oxydation d'un composite C/C, d'autre part le suivi en oxydation des composites modèles à 1850°C.

Cette thèse se déroule au Laboratoire des Composites ThermoStructuraux (LCTS) et à l'Institut Chimique de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), laboratoires de l'université de Bordeaux 1. Cette thèse est subventionnée par Snecma Propulsion Solide (groupe Safran, Le Haillan, France) et la région Aquitaine. Elle est associée à l'achat d'un

microscope à balayage électronique environnemental au LCTS et d'un équipement de dépôt PVD magnétron à l'ICMCB (projet région 2006).

**CHAPITRE 1**  
**BIBLIOGRAPHIE**

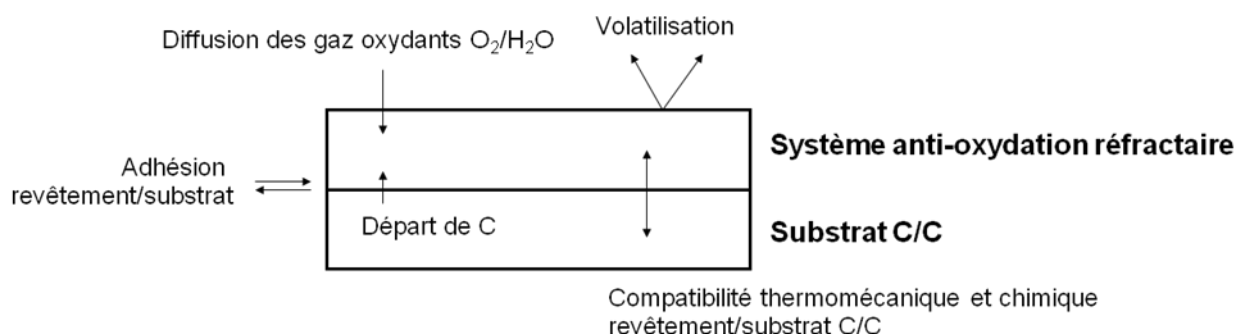
## INTRODUCTION

Ce chapitre présente un résumé des études que l'on peut trouver dans la littérature portant sur le sujet des revêtements ultraréfractaires résistants à l'oxydation aux températures supérieures à 2000°C. D'une manière générale, une grande partie des publications sur ce sujet désigne le système ZrB<sub>2</sub>-SiC comme une référence de revêtement protecteur. Cette revue bibliographique se veut la plus représentative possible mais non exhaustive des travaux déjà conduits sur ce thème. Par ailleurs, les divers procédés d'élaboration et de tests d'oxydation à haute température utilisés couramment sont présentés.

La première section de ce chapitre est consacrée à la proposition de l'application externe d'un revêtement ultraréfractaire résistant à l'oxydation et les fonctions requises pour un tel système. La deuxième section retrace l'historique des revêtements utilisés pour des températures supérieures à 1800°C. La troisième section a pour objet la revue des travaux faisant référence à l'utilisation des revêtements multiphasés (B, Zr ou Hf, Si, C, O) et plus particulièrement au système ZrB<sub>2</sub>-SiC et ses ajouts.

## I. SOLUTION ENVISAGEE : UNE PROTECTION EXTERNE ULTRAREFRACTAIRE

A haute température, un revêtement de surface peut protéger un composite C/C de l'oxydation à condition que les propriétés et caractéristiques présentes sur la figure 1.1 soient respectées, à savoir: l'adhérence, la présence d'une barrière thermique et environnementale. Il doit donc adhérer au substrat carboné dans une large gamme de température et de pression : de 400°C à la température d'utilisation de l'ordre de 2500°C jusque 30 bar de pression totale. De plus, les constituants du système protecteur doivent être stables thermiquement et chimiquement jusqu'à leur température de fusion pour éviter des variations de composition ou des changements de structure, et une dégradation de l'efficacité de leur protection.



**Figure 1.1.** Principales caractéristiques du système de protection contre l'oxydation d'un composite C/C [Strife 1988].

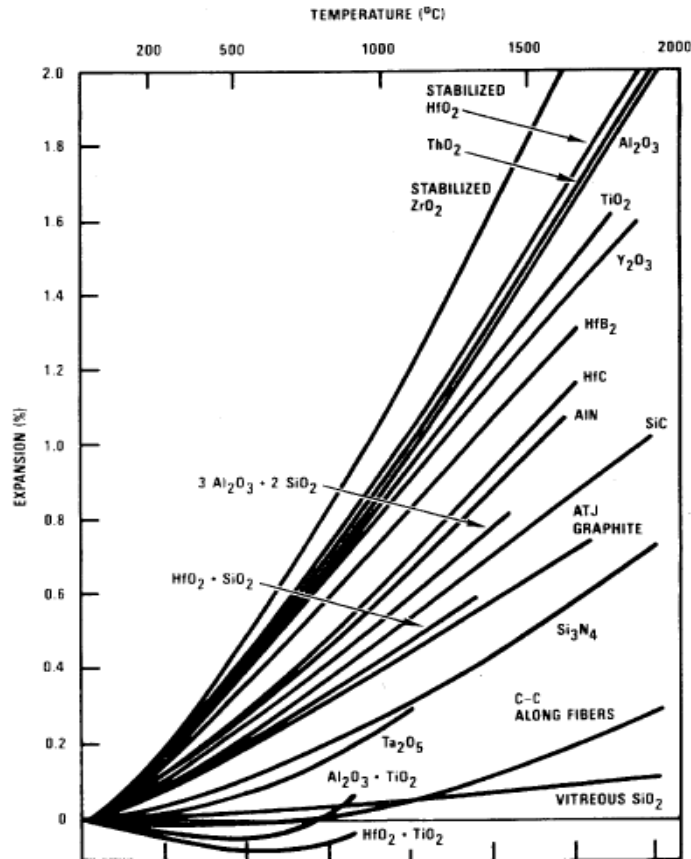
## I.1. FONCTIONS REQUISES POUR UN SYSTEME DE PROTECTION EXTERNE

### I. 1. 1. Adhérence du revêtement sur le substrat

Une bonne adhérence est favorisée par les compatibilités mécaniques et chimiques entre le substrat et le revêtement.

La liaison à l'interface entre deux matériaux peut être d'origine mécanique, en raison de l'interpénétration des matériaux dans leurs porosités respectives. À la température d'utilisation, les principales causes de fissuration sont la relaxation des contraintes d'origine thermique, les déformations anisotropes du matériau et les transformations allotropiques qui s'accompagnent de variations volumiques importantes. L'intensité des contraintes thermiques dépend de la différence de coefficient de dilatation thermique des matériaux et de leurs propriétés mécaniques. Les coefficients de dilatation des différents matériaux (figure 1.2) doivent être similaires pour éviter de générer des gradients de contraintes d'origine thermique aux interfaces pouvant provoquer une décohésion entre le revêtement et le substrat ou des fissures dans le revêtement [Strife 1988]. Un gradient de composition à l'interface peut permettre également une variation continue des propriétés physiques et la répartition des contraintes sur un volume de matériau plus grand autour des interfaces. Par ailleurs, dans le cas d'un revêtement formé d'oxydes, la liaison oxyde/substrat nécessite souvent des sous couches d'adaptation de matériaux dont la température de fusion doit être au moins égale à celle de l'oxyde choisi. Pour certains oxydes apparaît la possibilité de polymorphisme. Par exemple, les transformations allotropiques de  $\text{HfO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$  s'accompagnent d'une variation de volume de la maille élémentaire qui peut induire la formation de fissures dans le revêtement.

La création d'une liaison chimique entre le substrat et le revêtement est possible par réaction entre les matériaux du substrat et du revêtement. Cependant, les réactions chimiques susceptibles de former une phase gazeuse à l'interface entre le revêtement et le substrat sont à éviter. L'augmentation de pression à cette interface peut alors conduire à l'écaillage du revêtement ou à la formation de bulles. Le même type de raisonnement est à mener dans le cas de réactions chimiques conduisant à la formation d'une phase fluide.



*Figure 1.2. Coefficients de dilation en fonction de la température de différents matériaux réfractaires [Strife 1988].*

### I. 1. 2. Barrière thermique

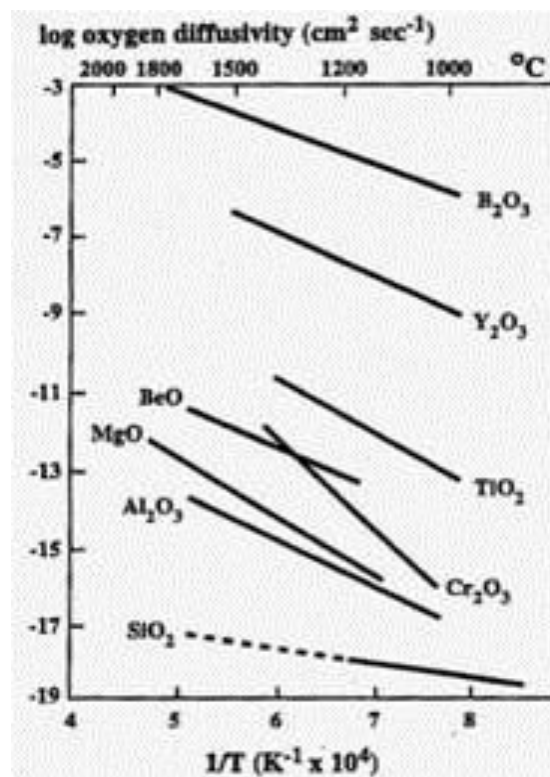
Une barrière thermique est constituée de matériaux thermiquement isolants et ayant une température de fusion très supérieure à la température d'application [Levi 2004]. Le rôle d'une barrière thermique est de limiter l'échauffement des pièces sous-jacentes. La chaleur accumulée en surface peut être dissipée par diffusivité thermique à travers le matériau et par rayonnement. La barrière thermique doit donc être suffisamment épaisse et durable pour supporter un fort gradient thermique entre la surface du dépôt et le substrat sous-jacent. De plus, elle doit avoir la capacité de tolérer les contraintes thermiques et thermomécaniques générées lors du fonctionnement du système. En dessous d'une barrière thermique, une barrière environnementale peut être ajoutée afin d'apporter une protection à l'oxydation à haute température.

### I. 1. 3. Barrière environnementale

Une barrière environnementale joue le rôle de barrière de diffusion des espèces oxydantes vers le substrat (empêchant leur réaction). Deux critères sont à considérer, la perméabilité à l'oxygène du système et la microstructure du revêtement. La figure 1.3

présente la variation avec la température du coefficient de diffusion de l'oxygène dans divers oxydes communément utilisés comme barrières environnementales. Par exemple, la silice a un coefficient de diffusion de l'oxygène relativement faible et constitue une barrière environnementale efficace jusque 1700°C. D'une manière générale, le coefficient de diffusion de l'oxygène d'un oxyde devient élevé lorsqu'il est à l'état liquide, par exemple sur la figure 1.3, l'oxyde liquide  $B_2O_3$  ( $T_f = 450^\circ\text{C}$ ). Cependant, en plus du critère de réfractarité, le coefficient de diffusion de l'oxygène dépend également de la conductivité ionique de l'oxyde. Par ailleurs, ce dernier peut avoir des valeurs de coefficients de diffusion de l'oxygène supérieures à celle mentionnée sur la figure 1.3, si tôt qu'il contient des nano porosités interconnectées générées lors de sa formation, par oxydation d'un matériau non oxyde.

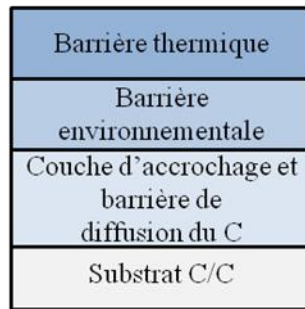
Des couches intermédiaires doivent aussi être présentes entre le substrat et la barrière environnementale pour éviter que la diffusion du carbone ne se fasse dans la couche oxydée du revêtement. Ce phénomène pourrait provoquer la réduction des oxydes et rendre inefficace la barrière environnementale du système de protection.



**Figure 1.3.** Variation avec la température du coefficient de diffusion de l'oxygène dans divers oxydes [McKee 2000].

Ainsi, des systèmes multicouches (figure 1.4) sont envisagés afin de satisfaire à toutes les conditions rencontrées [Strife 1988]. Ils sont formés de 3 couches : une barrière thermique située en extrême surface du système de revêtement, en dessous une barrière environnementale et une couche d'accrochage avec le substrat C/C.





**Figure 1.4.** Architecture complexe d'une protection externe sur composite C/C [Strife 1988].

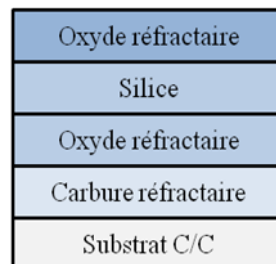
## I. 2. SYSTEME MULTICOUCHES A FORT POTENTIEL

Il existe des systèmes complexes qui ont été proposés sans avoir été testés expérimentalement. La figure 1.5 présente un système à quatre couches élaboré pour la protection des composites C/C pour des températures supérieures à 2000°C. Il est construit suivant l'architecture présentée ci-dessus [Strife 1988] :

- Un oxyde réfractaire doit être mis en couche externe pour la protection de l'érosion.
- Une couche de silice est ajoutée comme barrière à l'oxygène et matière cicatrisante pour les microfissures dans le revêtement externe qui peut être poreux.
- Une couche d'oxyde réfractaire isole le carbone ou un carbure réfractaire de la couche de silice.
- Un carbure réfractaire peut servir de couche d'interface avec le substrat de carbone et jouer le rôle de barrière de diffusion du carbone pour la couche d'oxyde. Les carbures ayant une basse diffusivité du carbone sont TaC, TiC, HfC et ZrC.

Ce système est stable chimiquement mais les valeurs des coefficients de dilatation des couches sont trop différentes de celle du C/C. Ainsi, les problèmes de fissurations dans ce multicouche seront nombreux. Pour atténuer ces différences de coefficients de dilatation thermique entre les constituants, il serait intéressant d'y ajouter un peu de carbure de tungstène [Strife 1988]. En effet, le tungstène est connu pour permettre de diminuer le coefficient de dilatation thermique de certains composés lorsqu'il est introduit dans leurs réseaux cristallins.

Ce système n'a pas été vérifié expérimentalement.



**Figure 1.5.** Système multicouche de protection d'un substrat carboné proposé par Strife et Sheehan [Strife 1988].

## II. HISTORIQUE DES REVETEMENTS UTILISES POUR DES TEMPERATURES SUPERIEURES A 1800°C

Dès le début des années 40, plusieurs directions de recherches contribuent à mettre au point un revêtement ultraréfractaire de protection à l'oxydation. Les types de matériaux étudiés pour cette application sont :

- les métaux réfractaires avec le développement des composés intermétalliques résistant à l'oxydation,
- les carbures ultraréfractaires
- les borures ultraréfractaires et leurs ajouts

En 1960, les alliages Hf-Ta (20%at) montrent une bonne résistance à l'oxydation mais leur utilisation à haute température est limitée par leur faible point de fusion (à 2200°C, pour cette composition [**Marnoch 1965**]). Les revêtements d'iridium sur graphite sont jugés chers et pas suffisamment réfractaires à cause de la présence d'un composé eutectique Ir-C à 2296°C [**Richet 2003, Opeka 2004**].

La recherche se poursuit sur des composés contenant principalement les éléments Si, Al et Cr. Des recherches sont menées sur la durée de vie des siliciures à basse pression et à haute température [**Packer 1988**]. La température maximum d'utilisation des revêtements à base de MoSi<sub>2</sub> est de 1800°C sous pression atmosphérique (environnement hypersonique) et est jugée trop basse [**Meier 1988**]. Des recherches sur l'oxydation des composés intermétalliques, surtout sur les aluminures pour les applications de turbines à gaz ont été également menées [**Grobstein 1988**].

Par ailleurs, les carbures de métaux de transition sont envisagés comme revêtements protecteurs à haute température en raison de leur température de fusion élevée. Les matériaux basés sur ZrC et HfC (respectivement  $T_f=3550^\circ\text{C}$  et  $T_f=3900^\circ\text{C}$ ) sont étudiés mais s'oxydent de manière non protectrice en dessous de 1800°C [**Clougherty 1968**]. L'addition de SiC ne résout pas le problème de leur oxydation rapide à basse température. Par ailleurs, la couche d'oxyde générée par l'oxydation de ces matériaux au dessus de 1800°C est poreuse et donc inefficace pour lutter contre l'oxydation.

La partie la plus importante de la recherche se porte sur les borures réfractaires dès 1940, avec les travaux portant sur la structure cristalline [**Kiessling 1950, Talmy 2007**] et les mesures de point de fusion [**Talmy 2007, Post 1954**]. Une étude préliminaire sur la résistance à l'oxydation des diborures de métaux de transition aux températures supérieures à 1500°C, montre que ceux avec les éléments du groupe IVb sont les plus résistants [**Steinitz 1952**]. Une autre étude sur la résistance à l'oxydation des diborures de Hf, Zr, Ti, Ta et Nb de 1200°C à 2200°C (échantillons chauffés par induction sous un flux de He-O<sub>2</sub>) montre que HfB<sub>2</sub> puis ZrB<sub>2</sub> sont les plus résistants. Il existe une relation entre la température et la vitesse d'oxydation pour ZrB<sub>2</sub> et HfB<sub>2</sub> due aux changements allotropiques des oxydes métalliques [**Parthasarathy 2009**].

Des études sur l'ajout d'éléments et /ou de composés à ZrB<sub>2</sub> ou HfB<sub>2</sub> ont été réalisées dans le but d'améliorer leur résistance à l'oxydation à 2000°C. L'addition de C (5, 10, 15, 20, 30 et 50% vol) à HfB<sub>2</sub> et ZrB<sub>2</sub> améliore la résistance aux chocs thermiques mais au détriment de la résistance à l'oxydation quelle que soit la proportion [**Opeka 2004**]. Des compositions avec l'introduction de 5 à 50 vol% de SiC ont été testés par l'équipe de recherche de US Air Force pour différentes pressions d'oxygène et différentes températures. La composition HfB<sub>2</sub> (ou

ZrB<sub>2</sub>) et 20%vol de SiC se révèle être le meilleur compromis entre une bonne résistance à l'oxydation et une bonne résistance aux contraintes d'origine thermique dans le domaine de températures et de pressions présent en propulsion [Opeka 2004].

Les mécanismes cinétiques d'oxydation des matériaux basés sur les borures sont partiellement connus. Les mesures sont basées sur les variations des épaisseurs en fonction du temps d'exposition, de la température et des conditions d'atmosphère. Cependant, ces mesures peuvent être fausses à cause de la volatilisation du matériau de base (et/ou la volatilisation partielle des oxydes) [Opeka 2004].

Pour ces applications à très haute température sous atmosphère oxydante, les composites oxydes ne sont pas utilisés malgré leur très bonne résistance intrinsèque à l'oxydation. Ils ne sont actuellement pas disponibles et leur développement coûterait très cher dans ce domaine de températures. De plus, des inconvénients freinent leur étude pour cette application : ils possèdent des coefficients de dilatations élevés, une rigidité élevée, une faible conductivité thermique et une faible résistance aux chocs thermiques pouvant entraîner des fissurations dans le revêtement [Opeka 2004].

Ainsi, depuis les années 70, les matériaux basés sur le système (Zr,Hf)B<sub>2</sub>-SiC sont identifiés comme les plus résistants à l'oxydation de la température ambiante jusqu'à 2300°C.

### **III. REVETEMENTS MULTIPHASES (B, Zr ou Hf, Si, O, C)**

#### **III. 1. MOYENS D'ELABORATION**

Les matériaux testés dans cette étude ont une température de fusion minimum de 2000°C. Le frittage conventionnel ou encore le frittage flash peuvent être deux techniques permettant de densifier des mélanges de ces matériaux sous forme initiale de poudre [Wang 2007, Orrù 2009, Mukherjee 2009, Sciti 2006]. Le dépôt par CVD ou par infiltration par voie liquide peuvent également être utilisés comme méthode d'élaboration de revêtement sur substrat carboné. Par exemple pour le mélange HfB<sub>2</sub>-SiC [Richet 2003]: une préforme poreuse constituée de HfB<sub>2</sub> et de carbone est réalisée à partir d'une suspension de poudre de HfB<sub>2</sub> et de résiné phénolique, elle est ensuite infiltrée de silicium liquide pour former du carbure de silicium autour des grains de HfB<sub>2</sub> à l'interface avec le substrat. Quelques mélanges de carbures tels que le mélange de carbures HfC et SiC sont élaborés par CVD [Patterson 1996, Brockmeyer 1998].

#### **III. 2. MOYENS DE TEST D'OXYDATION A HAUTE TEMPERATURE**

Les principaux tests d'oxydations utilisés actuellement aux températures supérieures à 2000°C sont répertoriés dans le tableau 1.1. Le four à arc est une méthode très onéreuse, la torche oxyacétylène génère des mélanges de gaz oxydants complexes et beaucoup d'impuretés rendant difficile l'explication du mécanisme d'oxydation du matériau testé. Le chauffage par effet Joule requiert des tensions élevées pour atteindre une température

maximale de 2000°C [Karlsdottir 2007]. Plus récemment, le laser DFL (Defocused laser heating) permet de chauffer une surface cylindrique de 10 mm de diamètre sous air, à très haute température et pendant des temps courts [Jayaseelan 2010]. Cependant, lors des tests mentionnés ci-dessus, la mesure de température se révèle difficile puisque les émissivités des matériaux sont méconnues pour des températures supérieures à 2000°C. De plus, ces tests ne sont généralement pas effectués sous des atmosphères oxydantes parfaitement contrôlées. Dans la bibliographie, l'Analyse Thermo Gravimétrique (ATG) est donc utilisée comme test d'oxydation sous atmosphère contrôlée (oxydante et corrosive) pour des temps d'exposition de plusieurs heures aux températures inférieures ou égales à 1600°C. L'ATG permet aussi de suivre les variations de masse de l'échantillon au cours du test et ainsi, d'en déduire les cinétiques d'oxydation. Des tests d'oxydation peuvent aussi être réalisés dans les fours isothermes sous air ambiant jusqu'à 1700°C [Opila 2004]. Par ailleurs, le four de combustion permet de tester les matériaux dans des conditions de température et de pression très proches de celle de certaines applications [Patterson 1996]. Cependant, la température de test reste inférieure à 2000°C.

Caractéristiques Techniques	T (°C)	P <sub>totale</sub> (kPa)	Durée du test	Environnement	Puissance de flux ou vitesse des gaz
ATG	25 à 1600	100	1 min à 10 h	Air	0
Four isotherme	1200 à 1700	100	1 min à 100 h	Air	0
Chambre de combustion	1650	520	10 s	O <sub>2</sub> : H <sub>2</sub> (7 :1)	Dépend des gaz de combustion
Four à effet Joule	900 à 2000	100	15 min	Air	P=90 à 150 W
Torche oxyacétylène	1900 à 2200	100	3 à 10 min	Gaz de combustion	Dépend des gaz de combustion
Four à arc	1600 à 2400	5 à 10	3 à 10 min	Air	285 à 400 W/cm <sup>2</sup>
Laser DFL	2000 à 3000	100	300 s	Air	P<20 MW/m <sup>2</sup>

*Tableau 1.1. Principaux tests d'oxydation dans la littérature scientifique concernant l'étude de la résistance à l'oxydation à plus de 2000°C de matériaux ultraréfractaires.*

### III. 3. PROPRIETES DES DIFFERENTS CONSTITUANTS DES REVETEMENTS MULTIPHASES (B/Si/C/O/Hf ou Zr)

#### III. 3. 1. Carbure de silicium

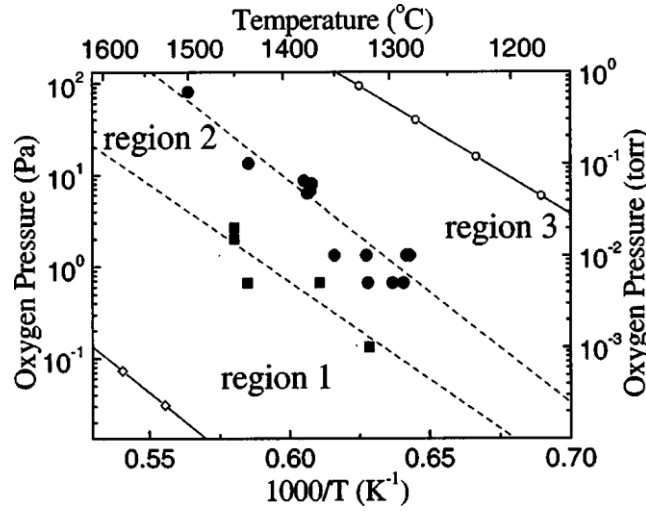
Le carbure de silicium est utilisé dans les systèmes multicouches de protection à l'oxydation pour les composites C/C [Huang 2007]. En effet, il réunit trois propriétés intéressantes :

- C'est un matériau réfractaire dont la température de décomposition est au dessus de la température atteinte dans les conditions de propulsion ( $T_f=2730^\circ\text{C}$ ).
- Il a un coefficient de dilatation faible proche de celui du composite C/C. Cela permet d'avoir une compatibilité thermomécanique avec le composite C/C et d'éviter l'apparition de microfissures. Il est ainsi souvent utilisé comme couche d'accrochage ou couche intermédiaire entre un revêtement et le carbone.
- Sous atmosphère oxydante, il y a formation d'une couche protectrice de silice. La température de fusion de la silice est aux alentours de  $1700^\circ\text{C}$  et la température d'ébullition est de  $2700^\circ\text{C}$ . Aux températures envisagées supérieures à  $2000^\circ\text{C}$ , la silice est sous forme liquide. Elle permet donc la cicatrization des fissures et des porosités présentes dans les couches du revêtement.

De nombreuses études ont montré que la formation de la couche initiale  $\text{SiO}_2$  est très rapide. De plus, la réaction d'oxydation se traduit par une augmentation importante du volume du matériau associée à la différence de volume molaire d'une mole de  $\text{SiO}_2$  vis à vis d'une de  $\text{SiC}$ . Par ailleurs, son coefficient d'expansion thermique est faible, permettant une bonne compatibilité thermique avec les autres couches d'oxydes réfractaires présentes ayant un coefficient de dilatation thermique souvent beaucoup plus élevé que celui du composite C/C.

Cette augmentation significative de volume et la faible perméabilité de l'oxygène dans la silice expliquent le caractère protecteur ou passivant de  $\text{SiO}_2$ , qui constitue une barrière efficace à la diffusion de l'oxygène.

Cependant, sous atmosphère humide et/ou à haute température notamment sous faible pression partielle d' $\text{O}_2$ , la silice se volatilise et la croissance de cette couche passivante devient très limitée. Ainsi, à basse pression partielle d' $\text{O}_2$ , une transition d'oxydation passive à active du  $\text{SiC}$  peut se produire, liée à la formation de  $\text{SiO}$  gazeux au lieu de la silice condensée (figures 1.6 et 1.7).



**Figure 1.6.** Diagramme de phase pour l'interaction de  $O_2$  avec la surface de SiC mettant en évidence 3 régions [Song 2002] :

Région 1 :  $Si(g)$ ,  $CO(g)$  et  $C(s)$

Région 2:  $SiO(g)$  et  $CO(g)$

Région 3:  $SiO_2(s)$  et  $CO(g)$

Le diagramme des équilibres solide-liquide-gaz en fonction de  $P_{O_2}$  de Si-SiO<sub>2</sub> réalisé à 2227°C, présenté sur la figure 1.7, donne les valeurs de pression de vapeur saturante des espèces gazeuses en fonction de la pression partielle d'oxygène  $P_{O_2}$  dans le système Si-SiO<sub>2</sub> pour une pression totale de 1 Atm.

La transition entre la lente oxydation passive du silicium via la réaction (eq.1.1) et la rapide oxydation active du silicium via la réaction (eq.1.2) est gouvernée par la thermodynamique du système Si-SiO<sub>2</sub> [Wagner 1958]. L'oxydation active du silicium est présente lorsque la couche de silice est totalement consommée voire non formée initialement.



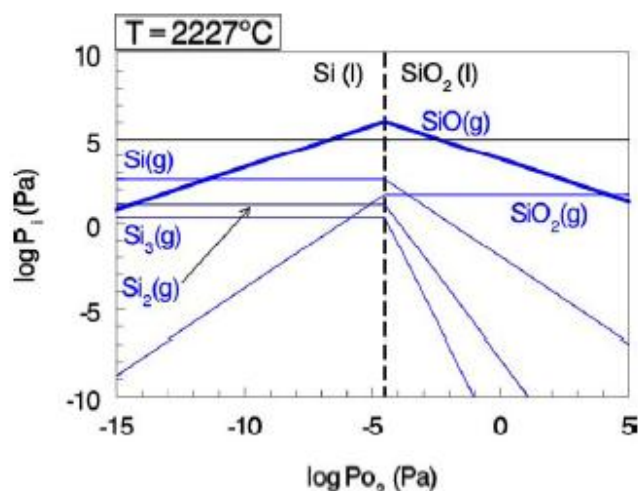
Sur la figure 1.7, lorsque la pression  $P_{O_2}$  est inférieure à  $3 \cdot 10^{-5}$  Pa, la pression  $P_{SiO}$  croît selon la réaction (eq.1.2).

Les plus hautes pressions de vapeur des espèces gazeuses notamment SiO, sont présentes à l'interface Si-SiO<sub>2</sub>. La pression interfaciale  $P_{SiO}$  augmente également uniformément avec la température. Ainsi, la haute valeur de  $P_{SiO}$  limite le domaine de température de passivation du matériau à base de silicium formant l'oxyde protecteur SiO<sub>2</sub>. En effet, la couche de silice se rompt de façon continue quand  $P_{SiO}$  excède  $1,01 \cdot 10^5$  Pa provoquant la perte du caractère protecteur à l'oxydation de la silice. A cette condition, la couche de silice est consommée via la réaction :



La valeur de  $P_{SiO}$  calculée à l'interface Si-SiO<sub>2</sub> excède 1 Atm à 1865°C [Opeka 2004]. Des accumulations de SiO sous très haute pression peuvent se produire au niveau de porosité où  $P_{O_2}$  est très faible. Des décollements de la couche superficielle peuvent alors être créés.

Lorsque  $P_{O_2}$  augmente, la valeur de  $P_{SiO}$  diminue. L'espèce gazeuse SiO alors formée diffuse le long de la couche de silice jusqu'à la surface et réagit pour former de nouveau  $SiO_2$  liquide.

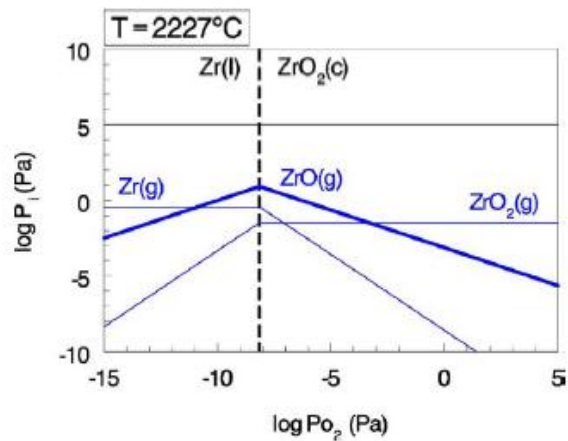


*Figure 1.7. Diagramme des équilibres solide-liquide-gaz en fonction de  $P_{O_2}$  de Si-SiO<sub>2</sub> [Opeka 2004].*

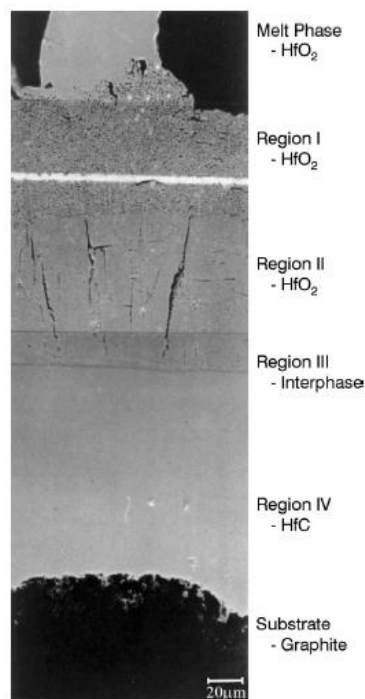
### III. 3. 2. Carbures réfractaires HfC et ZrC

Les carbures tels que HfC et ZrC sont intéressants puisqu'ils présentent une température de fusion de plus de 3500°C et une fusion sans décomposition (annexe 1.1. Diagramme de phase Hf-C [Massalski 1990]). D'après le diagramme des équilibres solide-liquide-gaz en fonction de  $P_{O_2}$  de Zr-ZrO<sub>2</sub> (figure 1.8), similaire à celui d'Hf-HfO<sub>2</sub>, les oxydes solides formés ZrO<sub>2</sub> ou HfO<sub>2</sub> ont une pression de vaporisation faible [Opeka 2004].

Cependant, les carbures et les nitrures ont une résistance à l'oxydation très faible. En effet, ils forment un oxyde non adhérent, poreux (voire poudreux) au dessus de 1700°C. par exemple, cette porosité est due à la pression de volatilisation de monoxyde de carbone à l'interface du système (Hf/Zr)C-(Hf/Zr)O<sub>2</sub> qui excède  $1,01 \cdot 10^5$  Pa à 1730°C. Par ailleurs, la diffusion de l'oxygène à travers l'oxyde ZrO<sub>2</sub> ou HfO<sub>2</sub> est aussi ionique puisqu'elle se fait par le biais des lacunes d'oxygène. Pour une bonne protection à l'oxydation du C/C, Opeka et al. suggèrent qu'il faut une épaisseur très importante de HfC (figure 1.9).



**Figure 1.8.** Diagramme des équilibres solide-liquide-gaz en fonction de  $P_{O_2}$  de Zr-ZrO<sub>2</sub> [Opeka 2004].



**Figure 1.9.** Microstructure d'un dépôt de HfC sur un substrat de graphite, oxydé à 2700°C pendant 30 secondes (chauffage « arc ») [Opeka 2004].

Par ailleurs, les échantillons réalisés par frittage s'oxydent de façon catastrophique à basse température (jusqu'à 1500°C). Ceux réalisés par CVD s'oxydent de manière à faire une protection. Ceci est attribué à une difficulté de frittage de ce type de carbures : présence de joints de grain et de porosité facilitant la diffusion de l'oxygène.

Les processus d'oxydation à basse température sont complexes pour ces carbures : avec la formation d'oxycarbure intermédiaire amenant des fissurations catastrophiques liées à des variations volumiques ou des différences de CTE importantes. En revanche, le carbure dense substœchiométrique HfC<sub>0,5</sub> (de structure cubique faces centrées) déposé par CVD permet la formation d'une couche de HfO<sub>2</sub> protectrice et adhérente entre 1400°C et 2060°C. Entre ces



deux températures, une phase d'oxycarbure d'hafnium est présente à l'interface HfO<sub>2</sub>/HfC [Patterson 1996], mais elle ne devient pas le lieu d'initiation de rupture.

### III. 3. 3. Diborures réfractaires HfB<sub>2</sub> et ZrB<sub>2</sub>

Les diborures HfB<sub>2</sub> et ZrB<sub>2</sub>, composés définis dans le diagramme de phase (Hf,Zr)-B, sont à priori intéressants puisqu'ils présentent une température de fusion supérieure à 2000°C et une résistance à l'oxydation élevée du fait de la faible pression de vaporisation des oxydes de Zr et Hf. Les faibles valeurs des pressions à l'équilibre des oxydes gazeux sont indiquées sur les figures 1.8 et 1.10, en suivant les équilibres solide-liquide-gaz en fonction de la pression partielle d'oxygène dans les systèmes Zr-ZrO<sub>2</sub> (Hf/HfO<sub>2</sub>) et B-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les dégagements gazeux étant réduits, la décohésion serait donc limitée le long de l'interface matériau/oxyde.

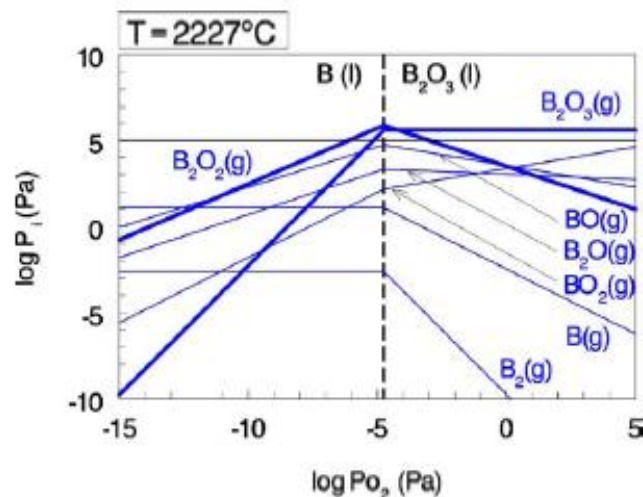
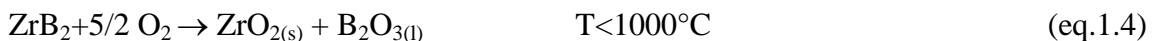


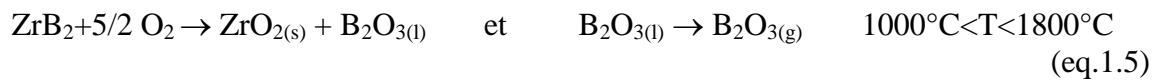
Figure 1.10. Diagramme des équilibres solide-liquide-gaz en fonction de  $P_{O_2}$  de B-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Opeka 2004].

Pour ZrB<sub>2</sub> (ou HfB<sub>2</sub>), l'oxydation dans l'air donne une couche d'oxyde adhérente dense faite de deux phases : ZrO<sub>2</sub> (ou HfO<sub>2</sub>) poreux et B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Il n'existe pas de phases intermédiaires situées à l'interface avec le matériau dans ce système. La répartition de ces deux phases dans la couche dépend de la température atteinte (figure 1.11) [Parthasarathy 2007].

- A basse température  $T < 1000^\circ\text{C}$  (réaction eq.1.4), B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liquide est observé à la surface de la couche d'oxydes (ZrO<sub>2</sub> et B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

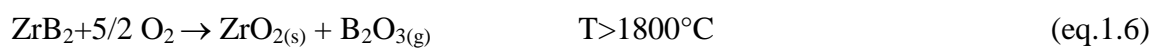


- Jusqu'à 1800°C (réaction eq.1.5), B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liquide comble les pores de la zircone mais à la surface, il s'évapore. Avec la diffusion des espèces oxydantes à travers, d'une part le squelette de ZrO<sub>2</sub> et d'autre part B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liquide (par dissolution), la réaction eq.1.4 se produit à l'interface ZrB<sub>2</sub>/oxyde.



La dissolution de l'oxygène dans  $\text{B}_2\text{O}_3$  est considérée comme l'étape limitante à l'oxydation. En effet, le transport de l'oxygène à travers l'oxyde réfractaire est négligeable comparé à celui à travers les pores remplis de  $\text{B}_2\text{O}_3$  (figure 1.11). La diffusion de l'oxygène dans le liquide  $\text{B}_2\text{O}_3$  est moléculaire et le phénomène de diffusion peut être décrit par la loi de Fick. Cependant, plus la température se rapproche de  $1800^\circ\text{C}$ , plus la vitesse de volatilisation de  $\text{B}_2\text{O}_3$  est importante par rapport à sa vitesse de formation. L'épaisseur de  $\text{B}_2\text{O}_3$  se réduit pour devenir inférieure à celle de  $\text{ZrO}_2$ .

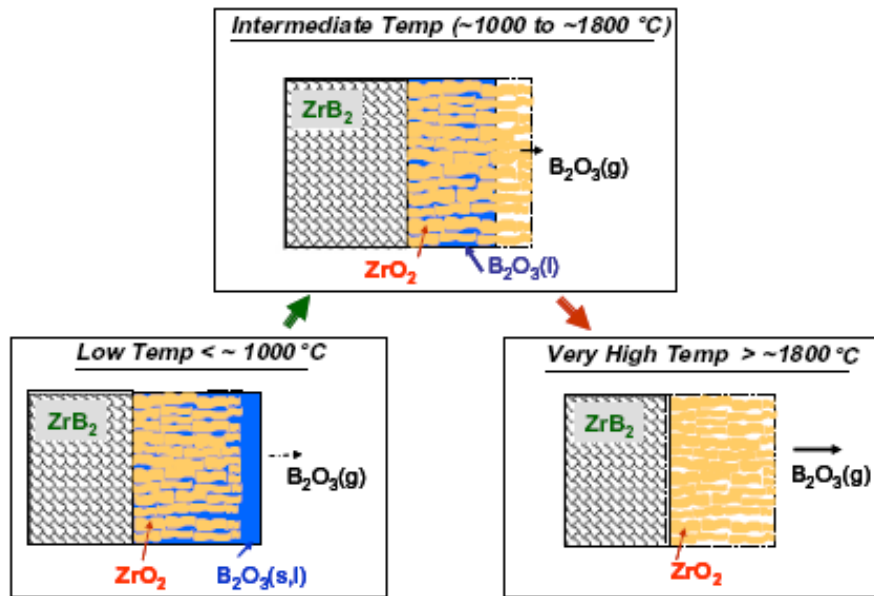
- A très haute température  $T > 1800^\circ\text{C}$  (réaction eq.1.6), l'épaisseur de  $\text{B}_2\text{O}_3$  est quasiment nulle.



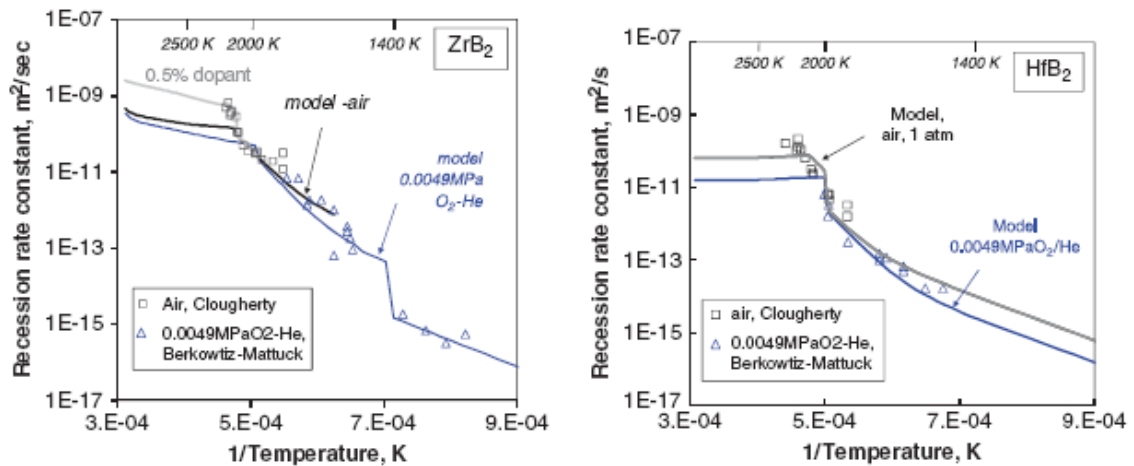
La diffusion d' $\text{O}_2$  devient essentiellement en phase gazeuse à travers les pores extrêmement fins de  $\text{ZrO}_2$ . Cette diffusion suit la loi de diffusion de Knudsen (la limitation de la diffusion de l'oxygène dans le  $\text{B}_2\text{O}_3$  résiduel, décrit par une loi de Fick intervient sur une hauteur nulle, figure 1.11). De même, la participation de  $\text{ZrO}_2$  au transport d' $\text{O}_2$ , sous forme ionique, est considérée comme secondaire.

Par ailleurs, la microstructure de  $\text{ZrO}_2$  change selon la température : à basses températures ( $T < 1000^\circ\text{C}$ ), les grains de la zircone sont équiaxes et à hautes températures, la zircone a une structure colonnaire. Les oxydes  $(\text{Zr}, \text{Hf})\text{O}_2$  présentent également une transformation de phase, de la phase monoclinique à la phase quadratique à  $1150^\circ\text{C}$  et à  $1700^\circ\text{C}$ . Cette transformation s'accompagne d'une réduction du volume (environ 4%) de la maille cristalline de ces oxydes entraînant une augmentation de la porosité dans la couche d'oxyde à haute température. Parthasarathy et al. [Parthasarathy 2009], modélisent l'influence de la transformation de phases et de la perméabilité à l'oxygène des oxydes  $\text{HfO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$  sur les lois de diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde, aux températures intermédiaires et aux hautes températures. La figure 1.12 présente la comparaison des constantes paraboliques de la vitesse de récession des borures  $\text{HfB}_2$  et  $\text{ZrB}_2$  entre le model théorique [Parthasarathy 2009] et les résultats expérimentaux [Clougherty 1968, Berkowitz 1966] aux hautes températures, sous diverses atmosphères oxydantes. Le modèle intègre les modifications de morphologies des porosités accompagnant la transformation de phases de  $\text{ZrO}_2$  à  $1127^\circ\text{C}$  et celle de  $\text{HfO}_2$  à  $1727^\circ\text{C}$ , ces deux températures sont proches de celles trouvées dans la littérature. A très haute température, le modèle de Parthasarathy et al. et les résultats expérimentaux sont concordants si 0.5% d'impureté sont ajoutés à  $\text{ZrO}_2$ . Cette observation indique que les échantillons ont une quantité d'impuretés in situ ou que les échantillons ont accumulé une quantité d'impuretés venant de l'environnement extérieur durant le test d'oxydation à haute température.

En conclusion, le comportement à l'oxydation de  $\text{ZrB}_2$  ( $\text{HfB}_2$ ) dépend plus des phases nappantes que des propriétés de transport de l'oxygène de  $\text{ZrO}_2$ , étant donné qu'il est poreux. Il faut donc stabiliser thermiquement et chimiquement  $\text{B}_2\text{O}_3$  pour continuer à avoir une protection à l'oxydation pour des températures supérieures à  $2000^\circ\text{C}$ .



**Figure 1.11.** Scénario d'oxydation des borures selon la température sous air sec [Parthasarathy 2007]



**Figure 1.12.** Comparaison des constantes paraboliques de la vitesse de récession des diborures  $HfB_2$  et  $ZrB_2$  entre le modèle développé par Parthasarathy et al. [Parthasarathy 2009], et les mesures expérimentales issues des tests d'oxydation à haute température, sous air et sous un mélange de gaz oxydant ( $O_2$  et He,  $PO_2=0,0049Pa$ ) [Clougherty1968, Berkowitz 1966].

Par ailleurs, il existe une différence de comportement en oxydation de  $HfB_2$  et de  $HfC$  aux différentes températures [Opila 2004]. A  $1500^\circ C$ ,  $HfB_2$  s'oxyde de manière à former une couche protectrice et continue contrairement à  $HfC$ . Ce dernier s'oxyde rapidement et la couche d'oxyde générée par l'oxydation est non protectrice et poreuse due à l'échappement des gaz CO et/ou  $CO_2$ . Au delà de  $2000^\circ C$ , la couche d'oxyde générée par l'oxydation de  $HfC$  serait plus protectrice que celle générée par l'oxydation de  $HfB_2$ . L'évacuation des gaz CO

et/ou CO<sub>2</sub> créerait moins de porosité que la volatilisation de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produit lors de l'oxydation de HfB<sub>2</sub> à haute température.

#### **IV. EXEMPLES DE REVETEMENTS MULTIPHASES (B/Si/C/O/Hf ou Zr)**

Dans un premier temps, les alliages métalliques à base d'hafnium et de zirconium ont été étudiés comme revêtement protecteur à l'oxydation, en raison de la température de fusion élevée de leurs oxydes. Cependant, ces matériaux restent peu réfractaires et les carbures réfractaires HfC et ZrC ont donc également été considérés pour cette application. Leurs oxydes étant faiblement protecteurs, ces carbures ont été remplacés par leurs borures respectifs afin d'introduire une phase liquide. Pour augmenter la stabilité thermochimique de cette phase liquide, du silicium ou du tantale ont été ajoutés à la composition des revêtements précédents, sous forme notamment de carbures. Dans tous les cas, l'efficacité de la protection de l'oxyde est reliée à sa stabilité chimique, c'est-à-dire à la pression d'équilibre de l'oxyde gazeux en fonction de la température. Par exemple, l'oxyde de tantale gazeux TaO<sub>2</sub> a une faible pression de vapeur saturante à 2227°C témoignant de sa stabilité chimique à cette température (tableau 1.2).

Material	Condensed oxide	Oxide type	Melt temp (deg C)	Dominant vapor species (at Interface)	log P <sub>MOx</sub> at 1727°C (Pa)	log P <sub>MOx</sub> at 2227°C (Pa)	Temp (deg C) for P = 10 <sup>-4</sup> Pa	Temp (deg C) for P = 10 <sup>3</sup> Pa
<b>O<sub>2</sub> Barrier mats</b>								
Be	BeO	Crystalline	2550	Be	2.85	4.43	820	2495
Si	SiO <sub>2</sub>	Amorphous	1725	SiO	4.5	6.06	750	1865
Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Crystalline	2040	Al, Al <sub>2</sub> O	2.87	4.42	800	2490
Cr	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Crystalline	2300	Cr	2.14	3.9	970	2690
B	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Amorphous	450	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4.11	5.88	800	1950
<b>Scale structures</b>								
Be	BeO	Crystalline	2550	Be	2.85	4.43	820	2495
Sc	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Crystalline	2400	Sc	2.02	3.8	950	2750
Y	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Crystalline	2430	Y	0.626	2.63	1120	3330
Zr	ZrO <sub>2</sub>	Crystalline	2700	ZrO	-2.18	0.926	1520	3640
Hf	HfO <sub>2</sub>	Crystalline	2800	HfO	-2.58	0.506	1570	3670
Ta	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Crystalline	1890	TaO <sub>2</sub>	-1.92	0.926	1490	3730

**Tableau 1.2.** Calcul de pression de vapeur saturante pour certains oxydes sous atmosphère oxydante sèche [Opeka 2004].

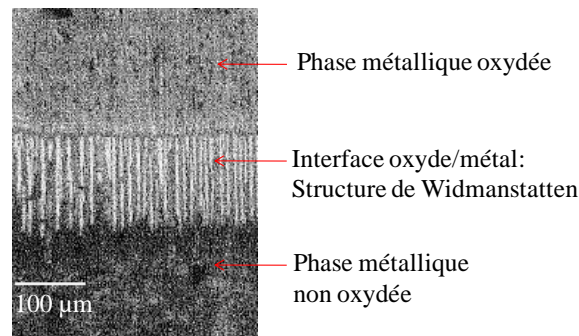
### **IV. 1. MELANGES DE CARBURES**

#### **IV. 1. 1. Alliage métallique Hf-Ta**

Les études menées par Marnoch [Marnoch 1965] sur l'alliage Hf-Ta montrent que l'oxydation de cet alliage Hf-27% m Ta fournit un film protecteur d'oxydes aux températures comprises entre 1650°C et 2200°C (figure 1.13).

Le film oxyde obtenu après oxydation est dense et non fissuré réduisant le transport d'O<sub>2</sub> par diffusion. A l'interface oxyde/alliage métallique, les stries riches en tantale, dont le motif est appelé Widmanstätten, fournissent une adhérence mécanique importante le long de cette

interface (figure 1.13). De plus, l'oxyde de tantale est liquide avec une pression de volatilisation faible diminuant le risque de microfissure ou de rupture à l'interface de la couche d'oxydes et de l'alliage (sous l'effet d'accumulation de gaz).



**Figure 1.13.** Image MEB de l'interface oxyde/métal après un test d'oxydation à 2200°C pendant 10 min à la torche oxyacétylène sur l'alliage Hf-Ta (27% m) [Marnoch 1965].

La résistance à l'oxydation de l'alliage Hf-Ta réside dans la stabilisation de la phase tétragonale de  $\text{HfO}_2$  à haute température avec l'insertion de tantale. Le diagramme de phase Hf-Ta (annexe 1.2. Diagramme de phase Hf-Ta [Marnoch 1965]) montre que :

- pour  $x > 27\%$  m de Ta : la phase présente est le liquide avec le tantale  $\beta$  à 2200°C
- pour  $x < 27\%$  m de Ta : la phase présente est le liquide avec l'hafnium  $\beta$  à 2200°C

La quantité optimale de tantale est de 27% m: en dessous de cette valeur, les phases monoclinique et quadratique de  $\text{HfO}_2$  sont mélangées et au dessus de cette valeur, l'alliage de tantale a une température de fusion trop faible.

Marnoch a réalisé une étude préliminaire sur la cinétique d'oxydation du système Hf-27% m Ta à 2100°C pendant 25 min à la torche oxyacétylène. Les puissances des gaz oxygène et acétylène et la pression totale de travail ne sont pas mentionnées. Il a représenté l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde de ce système en fonction de la durée du test d'oxydation. La loi générale de croissance d'une couche d'oxyde est décrite par [Nickel 1994]:

$$x^n = k_p t \quad (\text{eq.1.7})$$

avec,  $x$  : épaisseur de la couche d'oxyde (mm)

$k_p$  : constante parabolique d'oxydation ( $\text{mm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ )

$t$  : temps (min)

D'après les données expérimentales de Marnoch, les paramètres caractéristiques peuvent être extraits :  $n = 2$  et  $k_p$  : constante parabolique d'oxydation =  $38600 \pm 400 \text{ mm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ .

La loi cinétique d'oxydation d'Hf-27% m Ta est parabolique témoignant d'une limitation de la diffusion des espèces oxydantes à travers la couche d'oxydes et d'une volatilisation négligeable des oxydes formés. De plus, la température de test est inférieure à celle de fusion de l'alliage Hf-27% m Ta. Ainsi, ce système est à l'état solide en surface durant le test d'oxydation, et possède une faible vitesse de formation de la couche d'oxydes (1 mm après 25 min de test).

De plus, la couche d'oxydes générée de tantale et d'hafnium peut servir de barrière thermique, due à la faible conductivité thermique de ces oxydes. Ainsi, une utilisation de l'alliage Hf-Ta est possible dans un environnement oxydant à une température de surface proche de la température de fusion de cet alliage ( $T_f = 2200^\circ\text{C}$ ).

#### IV. 1. 2. Mélange HfC-TaC

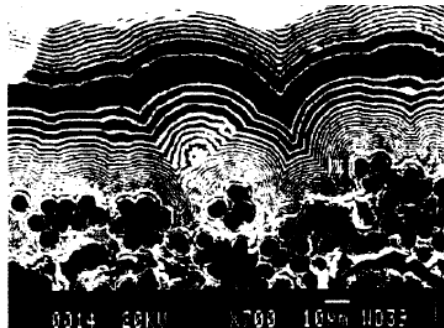
La résistance élevée à l'oxydation de l'alliage Hf-Ta à haute température a conduit à celle du mélange de carbures de tantale et d'hafnium de réflectivité plus élevée [Patterson 1996]. Par exemple, les compositions suivantes ont été codéposés par CVD : 90%*m* HfC et 10%*m* de TaC ; 80%*m* HfC et 20%*m* de TaC ; 70%*m* de HfC et 30%*m* de TaC. Des tests d'ablation réalisés à la torche oxyacétylène avec O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (rapport 4:1) pendant 5 min ont montré que le mécanisme d'oxydation de HfC-TaC n'est pas similaire à celui de l'alliage Hf-Ta

La couche d'oxydes générée par l'oxydation du mélange de carbures est généralement fissurée et poreuse due au dégagement gazeux de CO et CO<sub>2</sub>. La présence des oxydes HfO<sub>2</sub> et Ta<sub>2</sub>Hf<sub>6</sub>O<sub>19</sub> est observée. Ces fissures sont présentes dans toute l'épaisseur du film oxydé et se propagent dans le matériau non oxydé (sur 20 μm).

Cependant seule la composition 80%*m* HfC et 20%*m* de TaC ne permet pas d'obtenir un film continu d'oxydes, n'apportant aucune protection à l'oxydation pour le graphite.

#### IV. 1. 3. Mélange HfC-SiC

Le système de revêtement développé par Ultramet [Brockmeyer 1998] consiste en différentes couches alternatives de HfC et de SiC en tant que surface extérieure protectrice. La figure 1.14 montre clairement la structure en couche du revêtement HfC/SiC déposé par CVD, montrant les variations de composition d'élément entre les couches. Cette structure permet le dépôt d'un revêtement sans fissure.



*Figure 1.14. Image MEB de la structure en couches alternatives de HfC (couleur claire) et SiC (couleur foncée) servant de matrice aux fibres de carbone [Brockmeyer 1998].*

La structure en couche de mélange de carbures offre plusieurs avantages :

- L'addition de HfC au SiC augmente la température d'utilisation au dessus de celle du SiC seul sous atmosphère oxydante.
- La couche protectrice en surface est un oxycarbure complexe Hf-Si-O-C qui adhère au revêtement et qui résiste à la température et à l'environnement du test.
- La contrainte à la rupture de la structure HfC/SiC est aussi beaucoup plus élevée que celle des composants seuls. Cette valeur est due certainement à un grand nombre d'interfaces entre les couches permettant la déviation des fissures et/ou d'arrêter leur propagation.

- Le coefficient de dilatation linéaire thermique du revêtement HfC/SiC ( $5,8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) est seulement d'environ 10% plus élevé que celui du SiC.
- L'épaisseur des couches est d'environ  $3 \mu\text{m}$  alors que l'épaisseur du revêtement est de 0,08 à 0,25 mm. La densité du revêtement multicouche (d'environ 0,1 mm d'épaisseur) est de  $5,9 \text{ g/cm}^3$ .
- L'émissivité de surface du revêtement HfC-SiC se situe entre 0,85 et 0,95 avec pour résultat que le revêtement dissipe la chaleur de la surface. Donc la température de test à la surface du revêtement est plus faible que celle des matériaux dont l'émissivité est plus basse.

D'après le brevet d'Ultramet, ce revêtement en couche HfC/SiC a un taux d'ablation extrêmement bas de  $0.762 \mu\text{m.s}^{-1}$  qui a été mesuré sous un flux de température de  $3,85 \text{ MW.m}^{-2}$  au four à arc pendant 7,5 s. La haute température et les hauts flux de chaleur, que le revêtement est capable d'endurer ajouté à l'absence de décohésion à l'interface de chaque couche en font un revêtement de protection à l'oxydation avec une capacité de barrière thermique.

Le brevet d'Ultramet mentionne les résultats suivants des tests d'oxydation sur ce revêtement. Le revêtement en couche HfC/SiC est appliqué sur un composite 4D en carbone avec les fibres renforcées au  $\text{ZrB}_2$ . Le revêtement a démontré une excellente résistance lors d'un test au four à arc à la NASA Ames Research Center 60-MW Interaction Heating Facility. L'échantillon ne montre aucun changement détectable (massique ou dimensionnel) après une exposition à des niveaux de flux de chaleur de l'ordre de  $3,4 \text{ MW.m}^{-2}$  pendant 3 min. L'abaissement de température, sous le même flux, à travers ce revêtement a été évalué à  $480^\circ\text{C}$ , en soustrayant à la température du substrat sans revêtement de  $2250^\circ\text{C}$ , la température de surface du substrat revêtu de  $1770^\circ\text{C}$ . Évidemment le matériau sans revêtement a subi une érosion importante sous les mêmes conditions de tests.

Des résultats similaires ont été obtenus pour une préforme de carbone imprégnée par HfC/SiC soumise ensuite aux mêmes conditions de test dans le même four à arc.

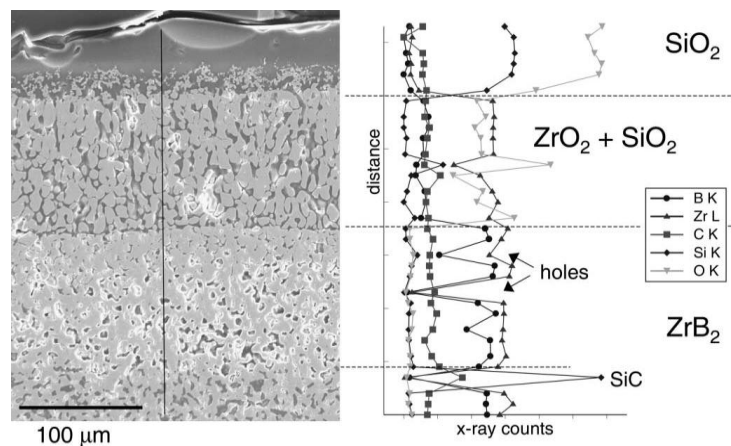
Par ailleurs, la durée de vie de ce multicouche HfC-SiC sur un composite C/C dont la matrice est imprégnée par un diborure a été mesurée pour un chauffage rapide du matériau sous air en utilisant une torche oxyacétylène. Ce test permet d'atteindre des températures de surface de  $2300^\circ\text{C}$  pendant 141 minutes. Aucune perte de masse n'a été détectée suite à cette longue exposition.

#### IV. 2. SYSTEMES $\text{ZrB}_2$ -SiC et $\text{HfB}_2$ -SiC

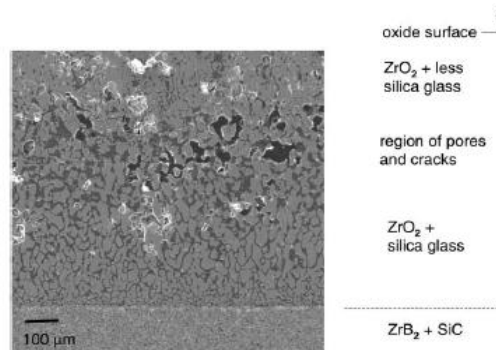
$\text{ZrB}_2$  et  $\text{HfB}_2$  forment, sous atmosphère oxydante : un oxyde réfractaire poreux à une température supérieure à  $2000^\circ\text{C}$  et une phase liquide  $\text{B}_2\text{O}_3$  (température de fusion d'environ  $450^\circ\text{C}$ ). Cependant, cette dernière phase liquide  $\text{B}_2\text{O}_3$  s'évapore quasi totalement lorsque la température est supérieure à  $1800^\circ\text{C}$  [Parthasarathy 2007]. Pour conduire à la formation d'une phase liquide moins volatile que  $\text{B}_2\text{O}_3$ , le SiC a été rajoutée à  $\text{ZrB}_2$  et  $\text{HfB}_2$  en vue d'obtenir la formation d'un borosilicate plus stable à haute température, conservant la capacité de s'écouler dans les pores de la couche d'oxyde réfractaire [Opeka 2004, Levine 2002]. Parmi les différents systèmes fabriqués par mélange de  $\text{ZrB}_2$  ( $\text{HfB}_2$ ) et de SiC, celui comportant 20% volumique de SiC présente le meilleur compromis entre adhérence au composite C/C et résistance à l'oxydation [Opeka 2004, Johnson 2004]. L'adhérence est

favorisée par une compatibilité chimique et thermomécanique entre le composite et le revêtement. A une température supérieure à 2000°C, la protection effective de ces systèmes est affaiblie en raison de l'oxydation active du carbure de silicium produisant SiO gazeux, et conduisant à la réouverture des pores du squelette d'oxyde réfractaire [Zhang 2008]. Dans la littérature, le système ZrB<sub>2</sub>-SiC est plus étudié que celui à base de HfB<sub>2</sub> en raison du faible coût de ZrB<sub>2</sub>.

La figure 1.15 présente l'architecture de la couche d'oxyde de ZrB<sub>2</sub>-20% vol SiC oxydé à 1627°C pendant 10 cycles de 10 minutes sous air. Cette couche d'oxyde est une succession de sous couches de composition chimique et de microstructure différentes. Dans ce domaine de températures, le zirconium est l'élément prédominant à la base de l'épaisseur de l'ensemble des couches oxydées et le silicium prédomine à la surface et n'est qu'en très faible quantité en profondeur dans l'oxyde (figure 1.15). Le profil quantitatif en concentration des éléments réalisé sur une section du matériau témoigne de l'absence de l'élément bore dès 1627°C (figure 1.15). Le composé B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s'est volatilisé (T<sub>eb</sub>=2065°C, instabilité thermique et réactivité chimique avec H<sub>2</sub>O pour former des hydroxydes volatils) à la surface du matériau. Par contre, lorsque la température devient supérieure à 1800°C pour ce même test d'oxydation, le zirconium devient l'élément qui prédomine à la surface (figure 1.16) et le bore est toujours quasi absent dans l'épaisseur de l'oxyde.



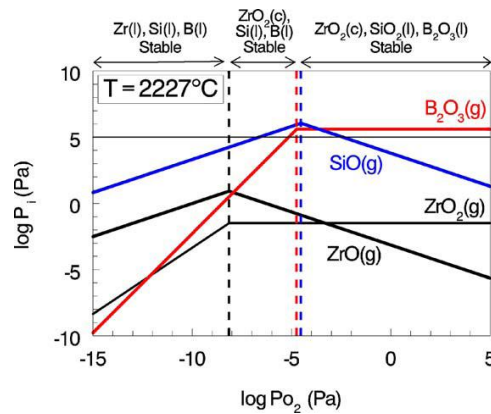
**Figure 1.15.** Image MEB et analyse EDS de la section de ZrB<sub>2</sub>-20%vol SiC après le test d'oxydation à 1627°C pendant 10 cycles de 10 minutes dans l'air ambiant [Levine 2002].



**Figure 1.16.** Image MEB et analyse EDX sur le revêtement ZrB<sub>2</sub>-SiC après le test d'oxydation à 1927°C pendant 10 cycles de 10 minutes dans l'air ambiant [Levine 2002].



Les diagrammes des équilibres solide-liquide-gaz en fonction de  $P_{O_2}$  pour les systèmes Zr-ZrO<sub>2</sub>, Si-SiO<sub>2</sub> et B-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 2227°C (figure 1.17) fournissent des explications sur le comportement à l'oxydation de la céramique ZrB<sub>2</sub>-SiC.



**Figure 1.17.** Diagramme des équilibres solide-liquide-gaz en fonction de  $P_{O_2}$  (issu de calculs thermodynamiques) lors de l'oxydation du mélange ZrB<sub>2</sub>-SiC obtenu par superposition de ceux des systèmes Zr-ZrO<sub>2</sub>, Si-SiO<sub>2</sub> et B-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 2227°C [Opeka 2004].

D'après le mécanisme d'oxydation du SiC abordé au IV.3.1., à  $T < 1865^\circ\text{C}$  la pression de vapeur saturante de SiO (g) est inférieure à la pression atmosphérique donc il n'y a pas de surpression à l'interface Si/SiO<sub>2</sub> et de rupture de la couche de silice. Dans le cas du SiC, le dégagement gazeux est plus important à cause de la présence du SiO et du CO (ou CO<sub>2</sub>). L'important est donc de créer des chemins d'évacuation pour les gaz.

Dans un tel système, la pression partielle en O<sub>2</sub> peut rapidement devenir très faible à l'interface avec le SiC, favorisant la formation de SiO gazeux qui doit alors migrer vers la surface. A la surface du matériau, la pression partielle en oxygène augmente et la silice se forme à partir de l'oxydation de SiO. Ainsi, la silice se condense à la surface rendant plus imperméable cette couche vis-à-vis de l'élimination de SiO. En conséquence, SiO gazeux s'accumule sous la couche d'oxyde dense superficielle et celle-ci rompt lorsque la pression de SiO dépasse  $1,01 \cdot 10^5$  Pa.

La nouvelle formation de SiO<sub>2</sub> à partir de SiO suppose un cycle de rupture et de reconstruction de la couche protectrice d'extrême surface : c'est un « cycle d'oxydation active et passive » du SiC qui contrôle et assure la durée de vie du système. Par la suite, pour une température d'utilisation supérieure ou égale à 2000°C de ce système, l'oxydation du SiC est uniquement active.

Le diagramme de volatilisation de B/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> indique qu'il n'y a pas de surpression à l'interface revêtement/oxyde. La pression des oxydes de bore gazeux est constante à travers tout l'oxyde liquide provoquant une évacuation continue des gaz. Il ne peut donc pas y avoir d'interruption de la couche d'oxyde. Ainsi, à l'intérieur de cette couche, la phase liquide devient riche en silice. La structure colonnaire de ZrO<sub>2</sub>, générée par l'oxydation à haute température de ZrB<sub>2</sub> favorise la retenue de la phase liquide par des forces capillaires. A 1400°C, 10% de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liquide formé est retenu dans la couche de ZrO<sub>2</sub> pure. Pour la céramique ZrB<sub>2</sub>-SiC, la quantité de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liquide retenue serait plus élevée à cause de la formation d'un borosilicate liquide. Ce dernier se formerait préférentiellement en surface par réaction avec les oxydes de silicium se recondensant.

Lors de l'oxydation de  $ZrB_2-SiC$ , un composé défini devrait se former entre la zircone et la silice appelé le Zircon ( $ZrSiO_4$ ). Cependant, sa vitesse de formation est certainement très lente puisqu'il est rarement observé [Opila 2004]. La présence de  $ZrSiO_4$  aurait une influence sur la vitesse d'oxydation puisque la vitesse de transport des espèces oxydantes est plus basse que dans  $ZrO_2$  [Opila 2004]. Une quantité importante de  $SiO_2$  en surface à  $1600^\circ C$  apporterait des conditions favorables à sa formation. Par contre, l'appauvrissement en Si en surface à  $1927^\circ C$ , montrerait l'absence d'interaction chimique suffisamment forte entre  $SiO_2$  et  $ZrO_2$  pour piéger la silice.

Par ailleurs, d'après le diagramme de phases  $ZrO_2-SiO_2$  (annexe 1.3. Diagramme de phases  $ZrO_2-SiO_2$  [Foster 1967]) à  $T > 1687^\circ C$ , il existe un eutectique (95% m de  $SiO_2$ ) pour former une solution solide de  $ZrO_2$  et le liquide en considérant le rapport atomique initiale Zr/Si égale à 2.7. Le matériau de surface serait alors constituée de deux phases : un liquide saturé en  $ZrO_2$  (% mol = 15%) et d'une solution solide de  $ZrO_2$  avec 10% mol de  $SiO_2$ . En surface, la réaction de  $SiO_2$  avec  $ZrO_2$  peut former une phase liquide : le rapport  $SiO_2/ZrO_2$  est donc à contrôler pour éviter que la totalité du revêtement ne fonde (une phase liquide étant plus perméable à  $O_2$ ) [Zhang 2008, Hu 2008]. Ainsi, pour le système  $ZrB_2-SiC$ , la température maximale d'utilisation peut être limitée par la température de fusion des matériaux.

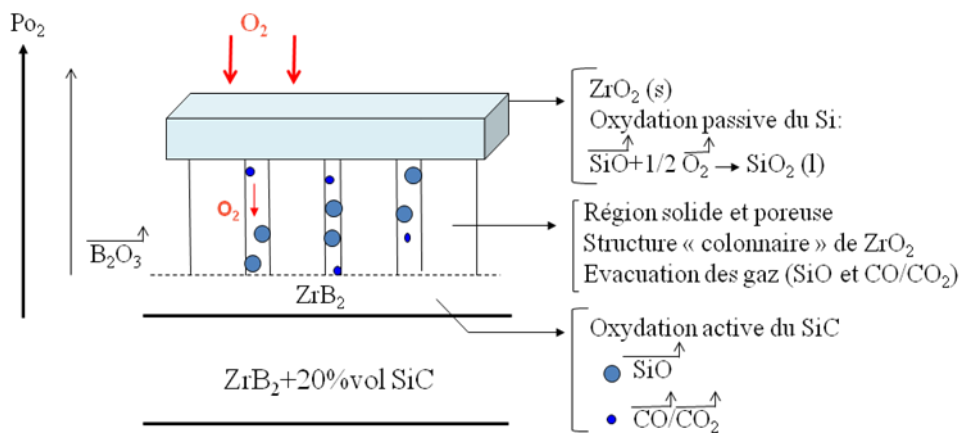
D'une manière générale, pour abaisser la pression d'équilibre de SiO ou retarder la température du basculement dans un comportement actif d'oxydation du silicium, une solution serait d'ajouter un composé capable de réagir avec la silice rapidement. Si des composés définis se forment entre la silice et d'autres oxydes, la pression de vapeur saturante baissera puisque des liaisons chimiques fortes se créeront entre les espèces à l'état condensé entraînant une limitation de la quantité passant à l'état gazeux (abaissement de l'activité de la silice).

#### Récapitulatif du système :

La figure 1.18 récapitule le mécanisme d'oxydation du matériau  $ZrB_2-20\% \text{ vol } SiC$  testé aux températures comprises entre  $1800^\circ C$  et  $2200^\circ C$  sous air ambiant pendant une dizaine de minutes selon les tests présentés dans la littérature scientifique. D'après la figure 1.17, des avantages et des inconvénients du mécanisme d'oxydation de ce matériau à haute température peuvent être déduits :

- Avantages :
  - La présence d'un oxyde liquide est indispensable d'une part pour boucher les porosités et maintenir un flux d'oxygène minimum vers le matériau afin d'entretenir la formation d'oxyde (en évitant l'oxydation active du SiC). D'autre part, la présence de cet oxyde liquide permet le départ des espèces gazeuses produites à l'interface matériau/oxyde (respectivement d'éviter une accumulation et une élévation de la pression à l'interface)
  - Le rôle du bore dans le système  $ZrB_2-20\% \text{ vol } SiC$  se résume à contribuer à la formation du composé  $B_2O_3$  qui a comme propriétés : une bonne capacité de nappage, l'absence de réaction avec  $ZrO_2$  et une volatilisation sans provoquer de discontinuité de la couche d'oxyde pour  $T \leq 1800^\circ C$ .
- Inconvénients :

- L'oxydation active de  $\text{SiO}_2$  à partir de  $1600^\circ\text{C}$  limite fortement la quantité d'oxydes protecteurs
- La réaction de  $\text{SiO}_2$  avec  $\text{ZrO}_2$  peut former une phase liquide (composé eutectique à  $1687^\circ\text{C}$ ). Le rapport  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$  est donc à contrôler pour éviter de voir le revêtement complètement passer en phase liquide. Une phase liquide est plus perméable à  $\text{O}_2$  qu'une phase partiellement solide.
- La stabilisation efficace de  $\text{SiO}_2$  par  $\text{ZrO}_2$  reste à démontrer. En effet, la volatilisation de  $\text{SiO}_2$  est certainement plus rapide que la réaction avec  $\text{ZrO}_2$ , ne permettant pas alors à  $\text{SiO}_2$  d'être partiellement stabilisée chimiquement (quantité de silice faible vis-à-vis de celle de  $\text{SiC}$  consommée).
- La volatilisation de l'oxyde  $\text{B}_2\text{O}_3$  limite la quantité d'oxydes protecteurs et le remplissage des porosités.
- La stabilisation thermochimique du  $\text{B}_2\text{O}_3$  par réaction avec  $\text{SiO}_2$  reste faible malgré la formation d'un borosilicate.



**Figure 1.18.** Représentation schématique du mécanisme d'oxydation du matériau  $\text{ZrB}_2 - 20\% \text{vol SiC}$  testé à  $1800 < T < 2200^\circ\text{C}$  sous air ambiant pendant 10 minutes.

Actuellement dans la littérature, les cinétiques d'oxydation des systèmes  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  ne sont pas modélisées. Le tableau 1.3 (annexe 1.4) présente les mesures des épaisseurs de la couche oxydée et de la zone appauvrie en SiC après plusieurs tests d'oxydation de  $\text{ZrB}_2\text{-(15 à 30\% vol) SiC}$  décrits dans la littérature et réalisés à différentes températures allant de  $1700^\circ\text{C}$  jusque  $2360^\circ\text{C}$ . D'une manière générale, quelle que soit la pression totale d'air sec, plus la température de test est élevée, plus la couche d'oxyde comprenant la zone appauvrie en SiC dans le matériau  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  croît en épaisseur. Sous faible pression totale d'air ( $P_{\text{totale}} < 1 \text{ atm}$ ), une réduction de la teneur volumique initiale de SiC, de 20 à 30%, dans le matériau  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  permet de diminuer l'épaisseur de la zone appauvrie en SiC due à l'oxydation active de ce dernier.

## V. AJOUTS TESTES DANS LES SYSTEMES $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ ET $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$

En vue d'améliorer la résistance à l'oxydation à haute température des systèmes  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ , des ajouts ont été introduits dans ces systèmes pour limiter la diffusivité de l'oxygène soit dans les phases solides soit dans les phases liquides durant les tests d'oxydation. Ainsi, les vitesses d'oxydation de ces systèmes modifiés peuvent être abaissées

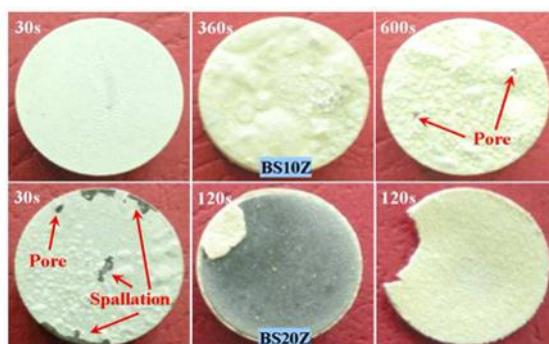
### V. 1. LIMITATION DE LA DIFFUSIVITE DE L'OXYGENE DES L'ETAT SOLIDE

Dans la littérature, il est mentionné que l'addition de métaux de plus haute valence que Zr dans  $\text{ZrO}_2$  réduit la concentration de lacune d' $\text{O}_2$  et donc le coefficient de diffusion ionique d' $\text{O}_2$  conduisant à une meilleure protection vis-à-vis de l'oxydation.

Les éléments permettant de former des phases de « pyrochlore » et les oxydes de terres rares (Y, Gd, La, Sc) sont ainsi connus pour réduire la diffusion d' $\text{O}_2$  dans  $\text{ZrO}_2$ . L'efficacité de ces phases sur la réduction de la diffusion de l'oxygène reste à être quantifiée [Opeka 2004].

#### V. 1. 1. Ajout de $\text{ZrO}_2$ dans les systèmes $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$

Zhou et al. [Zhou 2009] proposent de limiter la diffusion de l'oxygène à travers la structure colonnaire de  $\text{ZrO}_2$  générée par l'oxydation de  $\text{ZrB}_2$  en incorporant initialement du  $\text{ZrO}_2$  dans le matériau  $\text{ZrB}_2\text{+SiC}$  (10%vol). Le but est de densifier cette zone formée durant l'oxydation. Deux proportions de  $\text{ZrO}_2$  sont testées dans le système  $\text{ZrB}_2\text{-10%vol SiC}$ : 10%vol et 20%vol, notés respectivement BS10Z et BS20Z.  $\text{ZrO}_2$  est introduit avec 3%mol d' $\text{Y}_2\text{O}_3$  pour stabiliser la phase quadratique à haute température. La réduction de la quantité de SiC dans ce système permet de limiter l'oxydation active du matériau. Les échantillons sont préparés par frittage à  $1850^\circ\text{C}$  pendant 60 min sous une pression uniaxiale de 30 MPa sous argon. Les tests d'oxydation sont réalisés à la torche oxyacétylène avec plusieurs temps de palier : 30, 60, 180, 240, 360 et 600 s. La température, mesurée par un pyromètre optique, est de l'ordre de  $2100^\circ\text{C}$  en surface. Toute variation de température au cours du test d'oxydation n'est pas mentionnée dans l'étude.



**Figure 1.19.** Photographies optiques des échantillons BS10Z et BS20Z testés à  $2100^\circ\text{C}$  avec différents paliers à la torche oxyacétylène (débit d'oxygène : 1,02 L/s et débit d'acétylène : 0,36 L/s) [Zhou 2009].

Sur la figure 1.19, dans le cas de BS10Z, la surface possède une légère couche d'oxyde après 30 s constituée en l'extrême surface de borosilicate. A 360 s, la couche oxydée est plus épaisse et plus dense, et des bulles apparaissent dues à la haute pression de vapeur du borosilicate à haute température. Lorsque le temps d'oxydation s'élève à 600 s, l'évaporation du borosilicate conduit à la formation de pores dans la couche d'oxydes. En comparaison à BS10Z, après 30 s d'oxydation, la couche d'oxydes de BS20Z s'écaille et de nombreux pores sont présents sur la surface. Après 120 s, la couche d'oxydes n'adhère plus au matériau à cause de la relaxation brutale des contraintes résiduelles d'origine thermique lors du refroidissement.

La présence de pores dans la couche oxydée du revêtement permet de créer des chemins privilégiés pour la diffusion de l'oxygène dans les deux céramiques. Cependant, dans le cas de BS20Z, le transport de l'oxygène dans le revêtement est beaucoup plus important. En effet, à 600 s d'oxydation, la couche d'oxydes de BS10Z et de BS20Z sont respectivement de 164  $\mu\text{m}$  et de 749  $\mu\text{m}$ .

Deux types de morphologie de zircone sont observés sur les sections de BS10Z et BS20Z : la zircone introduite préalablement a une répartition homogène avec une taille de grain de 2  $\mu\text{m}$  et la zircone générée par l'oxydation de  $\text{ZrB}_2$  (de taille de grain 2  $\mu\text{m}$ ) a une taille de grain de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$ .

L'apport de  $\text{ZrO}_2$  dans le matériau  $\text{ZrB}_2$ -SiC permet de limiter le développement d'une structure colonnaire et d'obtenir une couche apparemment plus dense de  $\text{ZrO}_2$  lors de l'oxydation. Ainsi la résistance à l'oxydation de BS10Z est améliorée. Cependant, l'incorporation initiale de  $\text{ZrO}_2$  avec une teneur supérieure à 10% volumique dans le matériau  $\text{ZrB}_2$ -SiC provoque une baisse de la résistance à l'oxydation du matériau. En effet, la taille de grain de la zircone générée par oxydation de  $\text{ZrB}_2$  a une taille de grain plus faible provoquant une augmentation des joints de grains qui sont de potentiels chemins de diffusion de l'oxygène lors des tests d'ablation. Ainsi, la teneur en  $\text{ZrO}_2$  doit donc rester inférieure ou égale à 10% volumique dans le matériau  $\text{ZrB}_2$ -SiC pour améliorer la résistance à l'oxydation via la densification de la zircone générée par l'oxydation de  $\text{ZrB}_2$ .

### V. 1. 2. Ajout de Ta dans les systèmes $\text{ZrB}_2$ -SiC

Pour limiter la diffusion de l'oxygène à travers la structure colonnaire de  $\text{ZrO}_2$  générée par l'oxydation de  $\text{ZrB}_2$ , Opila et al. [Opila 2004] proposent d'ajouter du tantale dans le matériau  $\text{ZrB}_2$ -SiC. L'ajout de Ta doit entraîner une substitution d'une partie des atomes de Zr par des atomes de Ta dans  $\text{ZrO}_2$ . Comme le tantale a un nombre d'oxydation plus grand que le zirconium, il s'ensuit une réduction de la concentration des lacunes en oxygène par la réaction (eq.1.8), donnée en formalisme de Kroger-Vink :

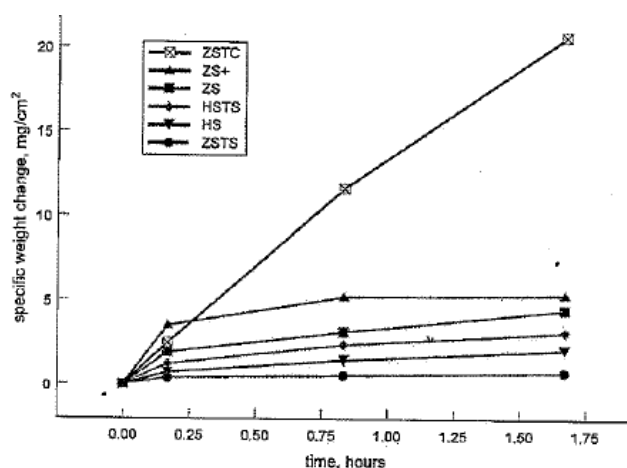


Du fait du nombre d'oxydation supérieur de tantale par rapport au zirconium, cette substitution implique une charge relative positive pour le site de zirconium (symbolisée par le point). La concentration des lacunes en oxygènes, chargées relativement +2, va être abaissée par la libération des 5 atomes d'oxygène de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  qui vont se placer dans les sites O de  $\text{ZrO}_2$  ( $5\text{O}_o$ ). Cette diminution de la concentration en lacunes d'oxygène conduit à un moindre

transport d'oxygène à travers la couche d'oxyde formée, et à une réduction de la vitesse d'oxydation du matériau non oxydé.

Opila et al. ont réalisé des tests d'oxydation sur les matériaux  $(\text{Hf,Zr})\text{B}_2\text{-20\%vol SiC}$  contenant du tantale. Celui-ci a été introduit avec une teneur de 20% volumique soit sous forme de carbure ( $\text{TaC}$ ), soit sous forme de siliciure ( $\text{TaSi}_2$ ). Ainsi, l'ajout de  $\text{TaC}$ ,  $\text{TaB}_2$  et  $\text{TaSi}_2$  au matériau  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  permet de connaître sous quel composé l'ajout de tantale serait le plus bénéfique pour la résistance à l'oxydation de ce système. L'intérêt de l'ajout de tantale est évalué en comparant les comportements en oxydation des matériaux  $\text{ZrB}_2\text{-33\%vol SiC}$  et  $\text{ZrB}_2\text{-20\%vol SiC-20\%vol TaSi}_2$ , les quantités de  $\text{ZrB}_2$  et de silicium étant maintenues constantes. L'ajout de tantale sous forme de borure ( $\text{TaB}_2$ ) a été testé par Opeka et al. [Opeka 2004].

Les échantillons sont préparés par frittage sous une pression uniaxiale de 70 MPa pendant 2h à  $2000^\circ\text{C}$  avec l'ajout de  $\text{TaC}$  et  $1600^\circ\text{C}$  avec  $\text{TaSi}_2$ . Les tests d'oxydation sont réalisés dans un four isotherme à  $1627^\circ\text{C}$  sous air par cycle de 10 min (jusqu'à 10 cycles). L'échantillon est enfourné et défourné à la température d'essai. Par ailleurs, le système  $\text{ZrB}_2\text{-20\%vol SiC-20\%vol TaSi}_2$  est testé au four à arc au centre de recherche de la NASA à  $1927^\circ\text{C}$  sous air pendant une et cinq fois un cycle de dix minutes. La structure et la composition de la surface et de la section des échantillons oxydés sont observées au MEB et analysées par diffraction des RX et EDS.



**Figure 1.20.** Courbes d'isothermes à  $1627^\circ\text{C}$  à l'air ambiant, des systèmes suivants : ZSTC :  $\text{ZrB}_2\text{-20\%vol SiC-20\%vol TaC}$  ; ZS :  $\text{ZrB}_2\text{-20\%vol SiC}$  ; ZS+ :  $\text{ZrB}_2\text{-33\%vol SiC}$  ; HS :  $\text{HfB}_2\text{-20\%vol SiC}$  ; HSTS :  $\text{HfB}_2\text{-20\%vol SiC-20\%vol TaSi}_2$  ; ZSTS :  $\text{ZrB}_2\text{-20\%vol SiC-20\%vol TaSi}_2$  [Opila 2004].

Selon Opila et al. [Opila 2004], plus le gain de masse du matériau est faible, plus il est résistant à l'oxydation. Le plus faible gain de masse durant l'oxydation à  $1627^\circ\text{C}$  est enregistré pour le système ZSTS (figure 1.20). Cependant, cette interprétation est critiquable puisqu'une faible prise de masse peut être due à un phénomène de volatilisation d'une partie de la quantité totale d'oxyde formé. Il aurait été important d'avoir soit la quantité de matériau respectivement consommé, soit une confirmation que le comportement en oxydation puisse être décrit par un modèle parabolique [Deal 1965].

Pour une même quantité initiale de  $ZrB_2$ , si l'amélioration de la résistance de ZSTS par comparaison avec ZS était due à une augmentation de la quantité de silicium, relative à celle de silice,  $ZS^+$  devrait être plus résistant à l'oxydation que ZS. Or,  $ZS^+$  a une vitesse d'oxydation supérieure à ZS et ZSTS (figure 1.20). Opila et al. concluent donc que l'ajout de tantale est responsable de l'amélioration de la résistance à l'oxydation des matériaux  $ZrB_2$ -SiC.

Par ailleurs, le test d'oxydation de ZSTC permet d'évaluer le rôle du tantale sous forme de carbure dans l'amélioration à la résistance à l'oxydation de ZS sans la présence additionnelle de  $B_2O_3$  ou de silice par rapport au matériau  $ZrB_2$ . Sur la figure 1.20, la vitesse d'oxydation de ZSTC est supérieure à celle de ZS et de ZSTS. Elle a un comportement linéaire indiquant la formation d'un oxyde non protecteur en surface de l'échantillon. La structure de cette couche d'oxyde est poreuse due à l'évacuation des gaz CO et/ou  $CO_2$  formés lors de l'oxydation du carbure TaC. Ainsi, la couche d'oxyde formée en surface ne constitue plus une barrière de diffusion à l'oxygène pour le matériau ZSTC. L'incorporation de tantale sous forme de carbure n'apporte pas d'amélioration à la résistance à l'oxydation de  $ZrB_2$ -SiC à  $1627^\circ C$  sous air.

Les matériaux à base d'hafnium et de zirconium semblent avoir des mécanismes d'oxydation similaires mais des cinétiques d'oxydation différentes. Il existerait un nombre de défauts disponibles pour le transport des espèces oxydantes plus faible dans  $HfO_2$  comparativement à  $ZrO_2$ . La figure 1.20 indique que le matériau HS a une vitesse d'oxydation plus faible que ZS. Cependant, le matériau ZSTS a une vitesse d'oxydation plus faible que HS et HSTS à  $1627^\circ C$  sous air. Ainsi, l'hypothèse selon laquelle l'ajout de Ta diminuerait la concentration de lacunes d'oxygène dans  $ZrO_2$  semble se confirmer dans le cas de l'oxydation du matériau ZSTS. Cet ajout serait moins efficace dans le cas du matériau HSTS (la concentration de lacunes étant plus faible dans  $HfO_2$ ).

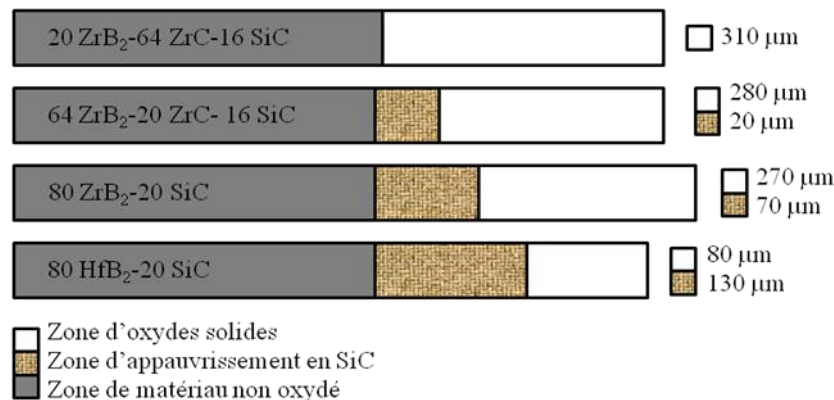
Après le test d'oxydation de ZSTS à  $1927^\circ C$ , Opila et al. observent la dégradation du matériau et la présence importante d'une phase d'oxyde liquide en surface. En effet, la température de fusion de l'oxyde de tantale est  $1890^\circ C$ . De plus, de nombreux composés définis entre  $ZrO_2$  et  $Ta_2O_5$ :  $Ta_2O_5-6ZrO_2$ ,  $Ta_2O_5-5,5ZrO_2$ , de 11 à 17%  $Ta_2O_5$  dans  $ZrO_2$ , ont une température de fusion proche de la température de test. Pour limiter la quantité formée de phase liquide lors de l'oxydation à très haute température, Opila et al. proposent de baisser la teneur en  $TaSi_2$  dans ZSTS et de tester le  $ZrB_2$ -20% vol SiC-5% vol  $TaSi_2$ .

Au bilan, l'introduction de tantale dans les matériaux à base de  $ZrB_2$  permettrait de réduire le transport des espèces oxydantes dans  $ZrO_2$  lors de l'oxydation. Cependant, à haute température, elle est à l'origine de la formation d'une quantité importante de phase liquide dans les matériaux oxydés à base de  $ZrO_2$  à cause des composés définis entre  $ZrO_2$  et  $Ta_2O_5$  ayant une température de fusion inférieure à la température de test. Par conséquent, l'ajout de tantale dans les matériaux  $ZrB_2$ -SiC est à optimiser selon la température du test d'oxydation pour éviter le passage à l'état liquide de la quasi-totalité du revêtement oxydé.

### V. 1. 3. Ajout de ZrC dans les systèmes ZrB<sub>2</sub>-SiC

Un autre revêtement a été breveté pour protéger les composites C/C à l'ablation à très haute température: un mélange de diborure (ZrB<sub>2</sub> et/ou HfB<sub>2</sub>), de carbure (ZrC et/ou HfC) et de SiC (réalisé par frittage à moins de 1900°C) [brevet n° US5750450, **White 1998**]. Avant le frittage, dans le cas d'un mélange des carbures et des borures de zirconium, leurs proportions varient de 64 à 20% volumique et celle du SiC, de 16 à 20% volumique (figure 1.21). L'effet des proportions de borure et de carbure de zirconium sur la capacité du système à s'autoprotéger est suivi. Les tests d'ablation sont réalisés au moyen d'une torche plasma de la NASA. Le matériau de référence reste toujours le même, ZrB<sub>2</sub>-20% vol SiC.

La figure 1.21 présente les mesures d'épaisseur de matériaux consommés pour des échantillons de compositions chimiques différentes après un test d'oxydation à 400 W.cm<sup>-2</sup> (température atteinte : 2200°C), sous air avec une pression totale de 0,042 atm, pendant 3 minutes.



**Figure 1.21.** Représentation schématique des sections des matériaux testés à la torche plasma sous 400 W.cm<sup>-2</sup> (température atteinte : 2200°C), sous air avec une pression totale de 0,042 atm, pendant 3 minutes et mesures des épaisseurs de la couche d'oxydes solides et de la couche appauvrie en SiC [**White 1998**].

La zone appauvrie en SiC est due à l'oxydation active de SiC dans le matériau. Pour que la cicatrisation soit efficace, il faut qu'une quantité de silice résiduelle solide soit présente (respectivement qu'une, au moins aussi grande, quantité de SiC soit consommée). Le composé B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'apparaît pas comme un composé principal contribuant aux processus de cicatrisation. Généralement, aucune trace de bore n'est détectée dans l'oxyde résiduel principalement constitué de la phase ZrSiO<sub>4</sub>. Par conséquent, la plus épaisse couche d'oxyde est observée pour le système ayant la teneur en bore la plus faible. La donnée manquante sur la figure 1.21 reste la quantité de matériau consommé pour former cette couche.

Par ailleurs, par comparaison des comportements en oxydation du système ZrB<sub>2</sub>-SiC vis à vis de celui de HfB<sub>2</sub>-SiC, la plus grande épaisseur de l'oxyde protecteur dans le premier système serait certainement à relier à la formation d'un composé défini ZrSiO<sub>4</sub> permettant de d'augmenter la stabilité chimique de la silice (ce point n'est pas mentionné dans le brevet n° US5750450). L'épaisseur de matériau consommé n'est également pas précisée.



## V. 2. LIMITATION DE LA DIFFUSIVITE DE L'OXYGENE A L'ETAT LIQUIDE

### V. 2. 1. Moyens de stabilisation des oxydes liquides

Les compositions chimiques et la structure de la surface oxydée définissent l'efficacité de la protection vis à vis de l'oxydation du matériau. Les modifications de la composition chimique de l'oxyde est l'un des moyens permettant de réduire la diffusion d'O<sub>2</sub> à l'intérieur et d'accroître sa stabilité thermochimique et ainsi d'augmenter la résistance à l'oxydation des non oxydes. Cette modification du matériau de revêtement peut être faite en changeant la composition en volume ou en surface. Pour modifier uniquement cette composition en surface, une couche supplémentaire peut être ajoutée en utilisant la CVD et autres méthodes (pack cementation, par exemple).

Pour augmenter la résistance à l'oxydation de ces matériaux ZrB<sub>2</sub>-SiC, il faut ajouter des éléments ou composés permettant de limiter la volatilisation de la phase cicatrisante d'oxyde liquide.

Deux voies sont envisagées, dans le choix des composés ou éléments d'ajouts stabilisant :

- soit par ajout de formateur, élément augmentant la stabilité thermique du verre, formant un réseau tridimensionnel impliquant la création de liaison chimique plus forte entre les espèces. Par exemple, la composition du système ZrB<sub>2</sub>-SiC peut être modifiée pour que le borosilicate formé devienne plus stable thermiquement pendant l'oxydation.
- soit en limitant la surface de contact avec le milieu gazeux par la démixtion d'une seconde phase vitreuse plus stable que B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liquide, permettant la diminution de la vitesse de volatilisation de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (en limitant la surface d'échange entre le borosilicate et le milieu gazeux).

De plus, ces systèmes peuvent présenter des phases liquides avec des viscosités augmentées. Il en résulte un abaissement des coefficients de diffusion de l'O<sub>2</sub> à travers ces phases, d'après la relation de Stokes- Einstein :

$$D_{O_2} = k_B T / (3 \Pi a_0 \eta) \quad (\text{eq.1.9})$$

Avec,  $D_{O_2}$  : diffusivité de l'oxygène dans le milieu (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)

$k_B$  : constante de Boltzmann

T : température (Kelvin)

$a_0$  : diamètre de la sphère égalant le volume de la molécule : pour O<sub>2</sub>,  $a_0 = 0,25 \cdot 10^{-9}$  m à 1273 K

$\eta$  : viscosité du liquide (kg/m·s)

## V. 2. 2. Exemple d'application de la notion d'immiscibilité de phases oxydes liquides

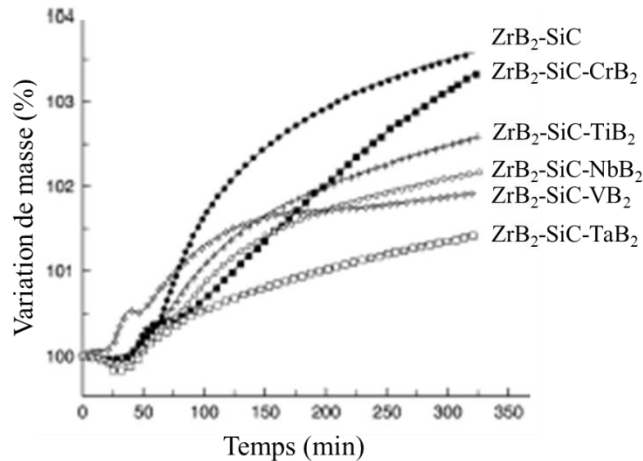
Il est connu dans la littérature scientifique [Greaves 2000, Opeka 2004] que les verres borosilicatés contenant des oxydes métalliques de transition dont l'élément métallique M appartient aux groupes IV à VI (par exemple, M : Ti, Nb, Ta, Cr, V) présentent une immiscibilité des phases liquides. Ces éléments sont caractérisés par un champ cationique élevé ( $z/r^2$  avec  $z$  : valence de l'élément métallique et  $r$  : son rayon ionique), traduisant une interaction électrochimique forte entre le cation central et les anions proches. La stabilité chimique de ces oxydes  $M_xO_y$  est donc importante. Par ailleurs, dans les borosilicates, les cations  $Si^{+4}$  et  $B^{+3}$  occupent respectivement les sites tétraédriques et des sites triangulaires ou tétraédriques dans le réseau cristallin. Les cations des éléments métalliques de transition  $M^{+n}$  ( $M^{+n}$  :  $Ti^{+4}$ ,  $Nb^{+5}$ ,  $Ta^{+5}$ ,  $Cr^{+3}$ ,  $V^{+4}$ ) occupent essentiellement des sites octaédriques et sont très instables dans les sites tétraédriques du réseau cristallin, quel que soit leur degré d'oxydation. Dans les verres borosilicatés contenant l'un de ces oxydes métalliques de transition, il existe une coexistence de deux réseaux : l'un lié aux cations présents dans le borosilicate et l'autre lié aux cations présents dans l'oxyde métallique de transition [Greaves 2000]. Ainsi, il apparaît une démixtion de ces phases liquides. Ces systèmes avec plusieurs phases liquides non miscibles sont caractérisés par une augmentation de la viscosité et une élévation de la température du liquidus limitant l'évaporation du  $B_2O_3$  dans le borosilicate [Opeka 2004]. Ce concept, dit de « phase séparatrice » d'une céramique non oxyde, est unique et n'est que très peu discuté dans la littérature. Son intérêt n'a été évalué qu'à relativement basse température (jusque  $1500^\circ C$ ) par ATG ; aux températures d'application, ces phases liquides pourraient être certainement entièrement miscibles.

Une étude a été menée sur l'addition de  $CrB_2$ ,  $TiB_2$ ,  $TaB_2$ ,  $NbB_2$  et  $VB_2$  au système  $ZrB_2$ -SiC par Opeka *et al.* [Opeka 2004]. Les diborures métalliques utilisés comme les additifs sont introduits dans le système  $ZrB_2$ -SiC au niveau d'une teneur de 2 à 20% molaire comme substituant de  $ZrB_2$ . La teneur en SiC de 25% volumique est maintenue constante pour les différents systèmes étudiés. Les échantillons sont préparés par frittage à  $2100^\circ C$ , sous 20MPa et pendant 30min.

Les expériences d'oxydation se font dans un four à l'air à  $1500^\circ C$  pendant 2h.

L'échantillon est enfourné et défourné du four à la température d'essais. En plus, des essais d'ATG sont effectués pendant 5h à différentes isothermes (à  $T \leq 1300^\circ C$ ), dans un mélange d'oxygène et d'argon ( $P_{O_2} = 20$  kPa).

La structure et la composition de la surface et de la section des échantillons oxydés sont observées au MEB et analysées par diffraction des RX et par EDS.



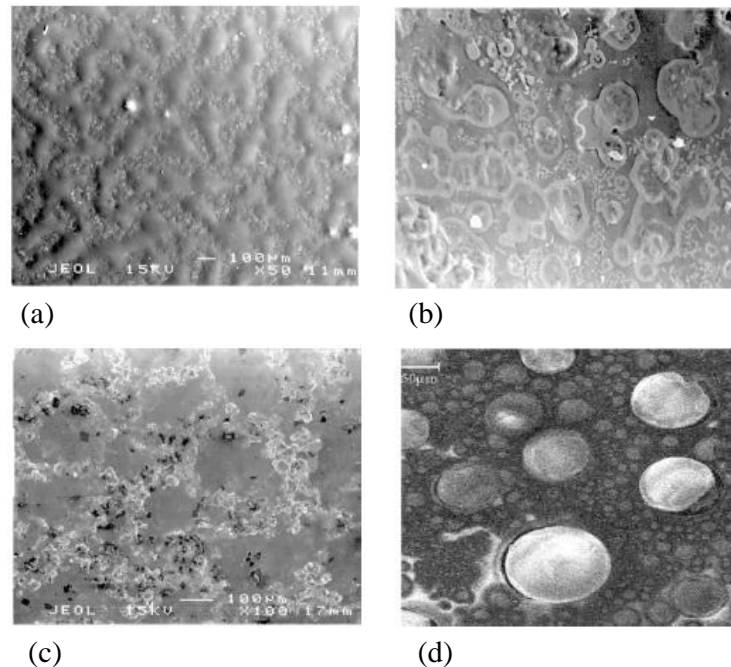
**Figure 1.22.** Courbes d'isothermes d'oxydation en ATG à 1300°C pendant 5h sous un mélange de gaz assimilé à l'air, formé d'O<sub>2</sub> et d'Ar, des systèmes ZrB<sub>2</sub>-SiC modifiés avec 10%mol de CrB<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub>, NbB<sub>2</sub>, VB<sub>2</sub> et TaB<sub>2</sub> [Opeka 2004].

Selon Opeka et al., plus le gain de masse du matériau est faible, plus il est résistant à l'oxydation. Pour les systèmes modifiés par les additifs : CrB<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub>, NbB<sub>2</sub>, VB<sub>2</sub> et TaB<sub>2</sub>, les différences de variation de gain en masse sont liées à la capacité de miscibilité entre les oxydes formés, dépendante de l'énergie du champ cationique des éléments : Cr<sup>+3</sup>, Ti<sup>+4</sup>, Nb<sup>+5</sup>, V<sup>+4</sup>, Ta<sup>+5</sup>. Durant le test d'oxydation, le plus faible gain de masse est enregistré pour le système ZrB<sub>2</sub>-SiC avec TaB<sub>2</sub>. En effet, l'énergie du champ cationique du tantale est plus élevée par rapport aux autres éléments d'ajout considérés (oxydes d'autant plus stables). Cependant, comme l'étude menée par Opeka et al. [Opeka 2004], cette interprétation est critiquable puisqu'une faible prise de masse peut être due à un phénomène de volatilisation d'une partie de la quantité totale d'oxyde formé.

La présence de la phase séparatrice à haute température à la surface des échantillons modifiés après les deux tests d'oxydation cités précédemment, est mise en évidence par des observations MEB de la surface de la couche vitreuse à température ambiante (figure 1.23) :

- (a) la présence de larges gouttes (plus de 100 μm de diamètre) de borosilicates réparties uniformément dans une matrice vitreuse partiellement cristallisée indique l'existence d'une séparation de phases liquides. Cette matrice est enrichie en zirconium et en tantale. Les analyses de DRX effectuées sur cette zone confirment la présence de ZrO<sub>2</sub> et de Zr<sub>2,75</sub>TaO<sub>8</sub> en plus faible quantité. La température de fusion de ce dernier composé est supérieure à 1700°C.
- (b) la surface de l'échantillon ZrB<sub>2</sub>-SiC-10%mol CrB<sub>2</sub> révèle une séparation de plusieurs phases liquides plus ou moins riches en chrome après un test d'oxydation à 1500°C sous air.
- (c) un motif périodique de cristaux est présent sur la surface de l'échantillon ZrB<sub>2</sub>-SiC-10%mol NbB<sub>2</sub>. Il existe une phase vitreuse contenant des quantités faibles de niobium et de zirconium. Les résultats de DRX montrent également la présence de Nb<sub>2</sub>Zr<sub>6</sub>O<sub>17</sub> (Tf=1500°C).

(d) après une ATG à 1300°C sous atmosphère oxydante, la surface de l'échantillon  $ZrB_2+SiC+5\%mol VB_2$  présente des microfissures entourant ces gouttes. Elles sont apparues lors du refroidissement de composés de coefficients de dilatation thermique différents. Les résultats de DRX montrent uniquement la présence des oxydes simples  $V_7O_{13}$  et  $ZrO_2$  à la surface de l'échantillon témoignant de l'absence de composés définis entre ces derniers.



**Figure 1.23.** Images MEB de la surface oxydée des systèmes  $ZrB_2-SiC$  modifiées avec (a)  $TaB_2$ , (b)  $CrB_2$ , (c)  $NbB_2$ , (d)  $VB_2$ , [Opeka 2004] :

(a) et (d) Après test d'oxydation en ATG à 1300°C pendant 5h sous un mélange de gaz assimilé à l'air, formé d' $O_2$  et d'Ar.  
 (b) et (c) Après test d'oxydation au four à 1500°C pendant 2h à l'air.

Au bilan, la surface des échantillons  $ZrB_2-SiC$  avec respectivement les additifs  $CrB_2$ ,  $TiB_2$ ,  $NbB_2$ ,  $VB_2$  et  $TaB_2$  présente une séparation de phase après le test d'oxydation mené pour chacun d'entre eux. La morphologie de la surface de la couche oxydée dépend notamment de la viscosité de chacune des phases liquides formées. Après refroidissement, la surface de l'échantillon  $ZrB_2-SiC-TaB_2$  apparaît comme un film dense et continu. Elle semble donc peu perméable à la diffusion de l'oxygène. Cette observation associée à la faible prise de masse de cet échantillon pendant le test d'oxydation réalisé à 1300°C pendant 5h sous un mélange de gaz assimilé à l'air implique une bonne résistance à l'oxydation de ce matériau d'après Opeka et al. Cependant, comme déjà souligné précédemment, la volatilisation d'une partie de la quantité totale d'oxyde formé n'est pas clairement explicitée puisque le critère de résistance à l'oxydation repose sur l'enregistrement du gain de masse global du matériau.

## CONCLUSION

En conséquence de la bibliographie réalisée sur les systèmes ((Hf, Zr)/Si/B/O/C), un système avec une éventuelle capacité d'autocicatrisation à 2000°C peut permettre d'obtenir une couche protectrice à l'oxydation pour des températures d'utilisation supérieures à 2000°C. Cette couche protectrice est une couche d'oxydes multi constituants formés :

- un oxyde réfractaire poreux ( $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) jouant le rôle de barrière thermique
- une phase vitreuse ayant la capacité de s'écouler dans les pores de la couche d'oxyde réfractaire et de diminuer la quantité d'oxygène diffusante à travers le revêtement, et par conséquent de réduire la vitesse d'oxydation du matériau de revêtement.

Les diborures d'hafnium et de zirconium sont des candidats pour être utilisés comme matériaux de protection. Ils forment, sous atmosphère oxydante : un oxyde réfractaire poreux à une température supérieure à 2000°C et une phase liquide  $\text{B}_2\text{O}_3$  (température de fusion d'environ 450°C). Cependant, cette dernière phase liquide  $\text{B}_2\text{O}_3$  s'évapore quasi totalement lorsque la température est supérieure à 1400°C. Pour conduire à la formation d'une phase liquide moins volatile, le SiC a été rajoutée à  $\text{ZrB}_2$  et  $\text{HfB}_2$  en vue d'obtenir la formation d'un borosilicate plus stable à haute température. En ajoutant le SiC à  $\text{HfB}_2$  et  $\text{ZrB}_2$ , l'oxydation de ces composés conduit à un squelette réfractaire poreux  $\text{HfO}_2$  ou  $\text{ZrO}_2$  (résistant à la température) nappé en surface par une phase liquide visqueuse constituée de  $\text{SiO}_2$ . Parmi les différents systèmes fabriqués par mélange de  $\text{ZrB}_2$  ( $\text{HfB}_2$ ) et de SiC, celui comportant 20% volumique de SiC présente le meilleur compromis entre adhérence au composite C/C et résistance à l'oxydation. L'adhérence est favorisée par une compatibilité chimique et thermomécanique entre le composite et le revêtement. A une température supérieure à 2000°C, la protection effective de ces systèmes est affaiblie en raison de l'oxydation active du carbure de silicium produisant  $\text{SiO}$  gazeux, et conduisant à la réouverture des pores du squelette d'oxyde réfractaire. Aussi, la silice est thermodynamiquement instable et se volatilise progressivement, n'assurant plus le rôle de barrière environnementale à l'oxygène.

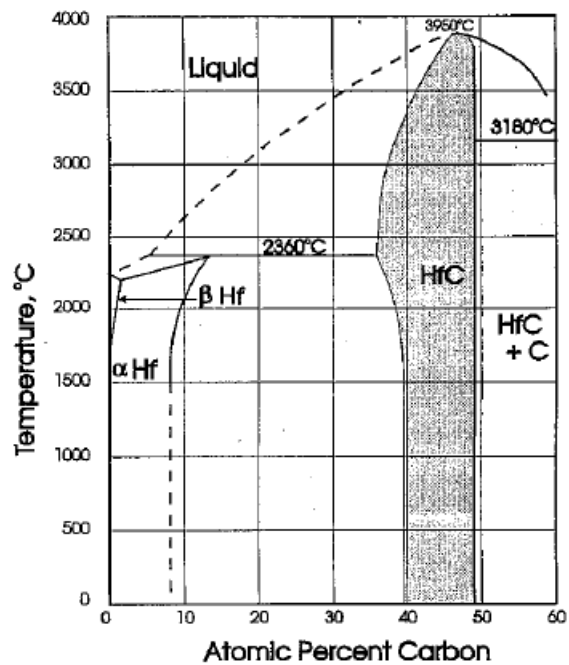
A travers la littérature scientifique, des composés sont ajoutés aux systèmes  $(\text{Zr,Hf})\text{B}_2\text{-SiC}$  pour :

- limiter la diffusivité de l'oxygène à travers la couche d'oxyde réfractaire  $\text{ZrO}_2$  ou  $\text{HfO}_2$ ,
- stabiliser les phases oxydes liquides.

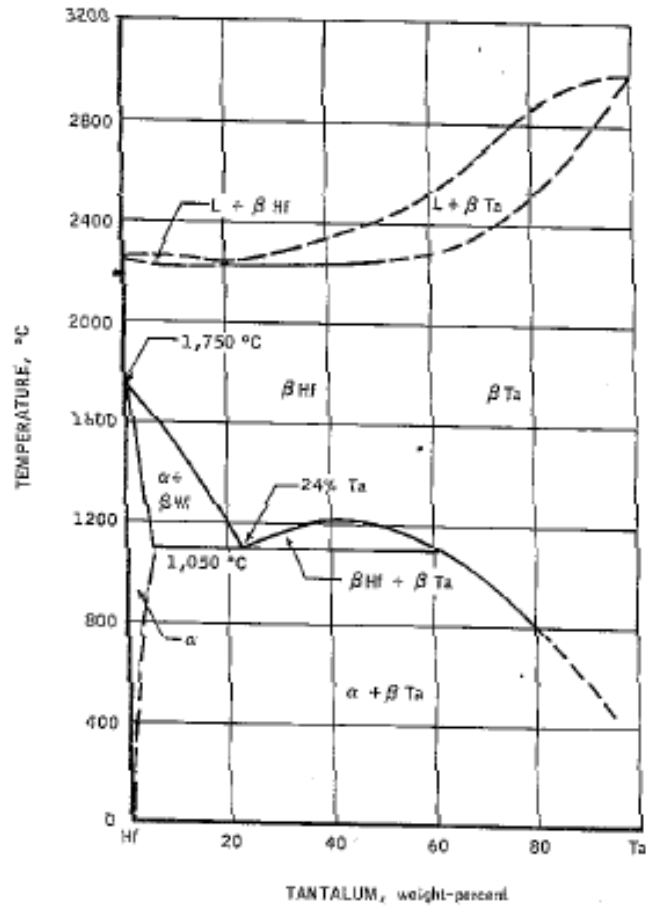
Les phénomènes de volatilisation des espèces sont réduits en limitant les surfaces d'échange de l'oxyde liquide avec le milieu gazeux. Cette phase liquide nappante peut être stabilisée thermochimiquement soit par l'ajout de composé formateur, soit par la création d'une phase de démixtion. Ces ajouts sont  $\text{CrB}_2$ ,  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{TaB}_2$ ,  $\text{NbB}_2$  et  $\text{VB}_2$  dans le système  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ . Cependant, les prises de masses de ces systèmes innovants après les tests d'oxydation menés sous air à une température au dessus de 1400°C, sont très faibles témoignant d'une bonne résistance à l'oxydation, sans toujours considérer le phénomène de volatilisation des espèces. D'une manière générale, plus la température d'utilisation du système est élevée plus il faut limiter la présence d'une phase liquide.

## ANNEXES

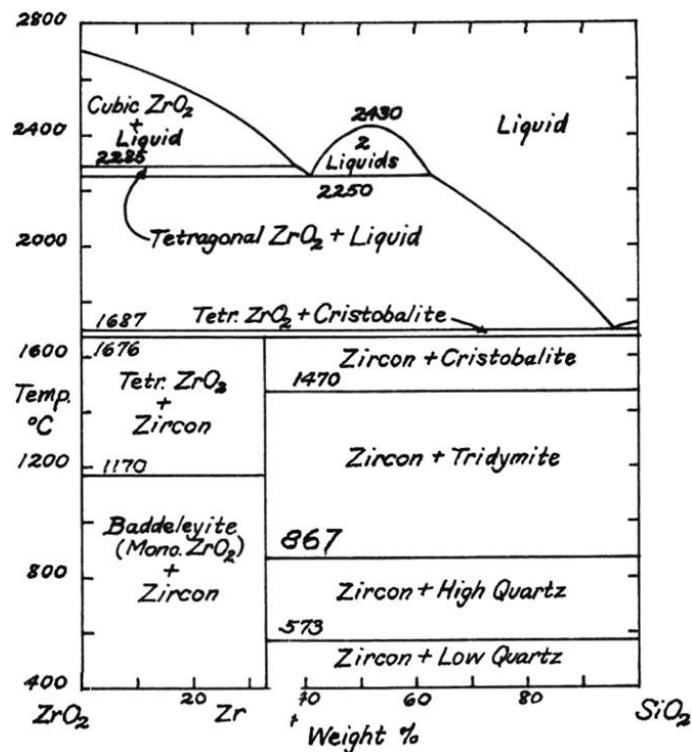
Annexe 1.1. Diagramme de phases de Hf et C [Massalski 1990].



Annexe 1.2. Diagramme de phases d'Hf-Ta [Marnoch 1965].



Annexe 1.3. Diagramme de phases de  $ZrO_2$  et  $SiO_2$  [Foster 1967].



**Annexe 1.4. Tableau 1.3.** Mesures des épaisseurs de la couche oxydée et de la zone appauvrie en SiC après plusieurs tests d'oxydation de ZrB<sub>2</sub>-(15 à 30%vol) SiC décrits dans la littérature et réalisés à différentes températures.

Matériaux	Test d'oxydation	Température (°C) Flux (MW.m <sup>-2</sup> )	Durée (min)	Environnement oxydant*	P <sub>totale</sub> (kPa)	Épaisseur totale de la couche d'oxyde (µm)	Épaisseur de la zone appauvrie en SiC (µm)
ZrB <sub>2</sub> -15%vol SiC [Karlisdottir 2007]	Chauffage par effet Joule	1700 —	15	Air	100	102	120
ZrB <sub>2</sub> -20%vol SiC [Hu 2007]	Four isotherme	1800 —	60	Air	100	300	40
					1	310	85
					100	192	54
ZrB <sub>2</sub> -30%vol SiC [Hu 2007]	Four isotherme	1800 —	60	Air	100 1	380	220
ZrB <sub>2</sub> -20%vol SiC [Zhang 2008]	Torche oxyacétylène	2200 —	10	Oxygène et acétylène	600 (dont P <sub>O<sub>2</sub></sub> =500kPa)	200	175
ZrB <sub>2</sub> -20%vol SiC [Hu 2008]	Four à arc	2150-2330 5.4	10	Air	50	390	25
HfB <sub>2</sub> -20%vol SiC [Johnson 2004]	Four à arc	2360 3.5	10	Air	7	340	740

\* : Environnement oxydant avec taux d'humidité considéré comme négligeable





**CHAPITRE 2**  
**CHOIX DES MATERIAUX DE**  
**REVETEMENTS**

## INTRODUCTION

En considérant l'architecture de la couche protectrice d'oxydes générée par l'oxydation du système de référence  $(\text{Zr/Hf})\text{B}_2\text{-20\%vol SiC}$  dans la littérature [Opeka 2004, Levine 2002, Johnson 2004, Zhang 2008, Opila 2004], à haute température sous air, une couche d'oxydes pour être protectrice doit être constituée d'une phase d'oxydes solides réfractaires contenant au moins  $(\text{Hf/Zr})\text{O}_2$  et d'une phase d'oxydes liquides permettant la cicatrization des pores de cette phase solide.

Plusieurs scénarii de systèmes d'oxydes sont envisagés dans lesquels la phase d'oxydes liquides peut être générée par l'oxydation d'un élément ou d'un de ses composés ajouté à ceux d'hafnium ou de zirconium, et/ou du bore. Le cas de l'élimination de cette phase liquide est aussi envisagé à condition que la couche d'oxydes solides soit relativement dense.

Une étude de la réfractarité des éléments du tableau périodique et de leurs composés (borures, carbures, nitrures, oxydes) associés à d'autres propriétés (coefficients de dilatation, diffusivité thermique,...) et à l'étude des diagrammes de phases binaires entre leurs oxydes les plus stables thermodynamiquement et  $(\text{Hf/Zr})\text{O}_2$  ont permis de sélectionner les éléments pouvant être ajoutés aux composés d'hafnium ou de zirconium, susceptibles de former un mélange d'oxydes décrit par un des scénarii prévus.

## I. SCENARII DE SYSTEMES D'AUTOPROTECTION A $T > 2000^\circ\text{C}$

### I. 1. OXYDATION DE $(\text{Zr/Hf})\text{B}_2\text{-SiC}$ : FORMATION D'UN SYSTEME D'AUTOCICATRISATION

D'après la bibliographie effectuée sur les systèmes de matériaux  $(\text{B/Si/C/Zr/Hf/O})$ , le système  $(\text{Hf/Zr})\text{B}_2\text{-20\%vol SiC}$  est considéré comme le système de référence dans le cadre des revêtements de surface ultra réfractaires et résistants à l'oxydation. En se basant sur le comportement de ce système en oxydation aux températures supérieures à  $2000^\circ\text{C}$ , une couche protectrice à l'oxydation avec une éventuelle capacité d'autocicatrisation à haute température sous atmosphère oxydante est obtenue. Ce système de matériaux non oxydes doit générer par oxydation un système d'oxydes à base d'un oxyde ultra réfractaire  $(\text{Zr/Hf})\text{O}_2$  et d'une phase d'oxydes liquides  $(\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3)$ . La présence de la silice dans cette phase d'oxydes liquide permet de limiter la volatilisation de  $\text{B}_2\text{O}_3$  à haute température [Riebling 1964, Napolitano 1965, Bruckner 1966, Piquero 1995, Yoshimi 2002].

Si le système  $(\text{Zr/Hf})\text{B}_2\text{-20\%vol SiC}$  est considéré comme une référence pour ce type d'application alors plusieurs voies d'évolution de composition d'un tel système sont à envisager :

- soit développer le système  $(\text{Zr/Hf})\text{B}_2\text{-20\%vol SiC}$  en incorporant un élément métallique ou un de ses composés permettant de stabiliser la silice à très haute température ou de limiter la diffusivité de l'oxygène à travers la couche d'oxydes solides.

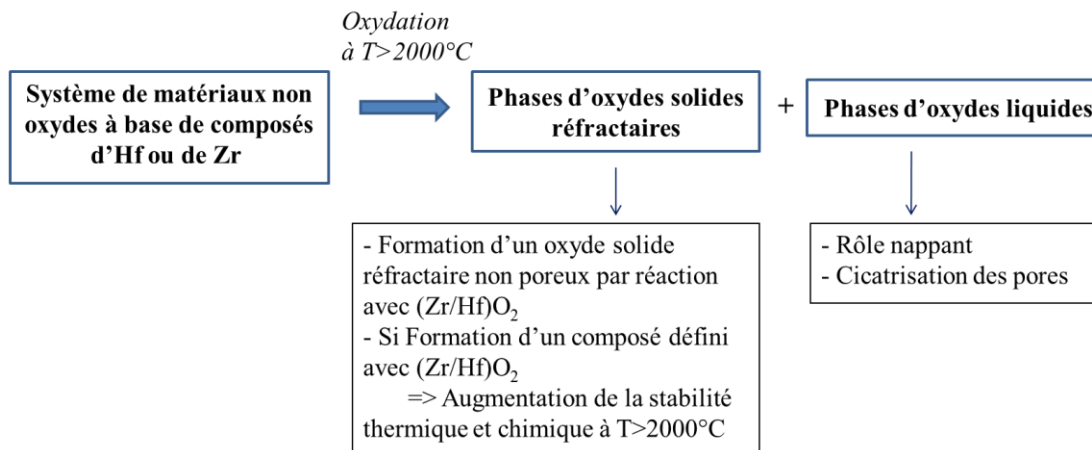
Par exemple, l'ajout de tantale au système  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  améliore la résistance à l'oxydation à  $1600^\circ\text{C}$  de ces systèmes [Opeka 2004, Opila 2004]. Pour des températures d'utilisation vers  $1900^\circ\text{C}$ , les diagrammes de phases entre  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{SiO}_2$  [Foster 1967] et entre  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  présentent respectivement un équilibre eutectique à une température inférieure à  $1900^\circ\text{C}$ . Ainsi, aux températures supérieures

à 1900°C, la quantité de phases d'oxydes liquides très importante entraîne une dégradation du matériau (cf. Chapitre 1. IV. 1. 2.).

- soit substituer le SiC par un autre composé tels qu'un carbure ou un borure et former (Zr/Hf)O<sub>2</sub> à partir de l'oxydation d'un métal, d'un carbure, d'un borure ou d'un mélange des trois. Il faut pour ceci obtenir un oxyde plus stable thermochimiquement que SiO<sub>2</sub> qui pourra:
  - réagir avec (Zr/Hf)O<sub>2</sub> et former un composé défini solide pour augmenter sa stabilité chimique et thermique
  - donner des oxydes réfractaires solides non poreux par réaction avec (Zr/Hf)O<sub>2</sub>,
  - être par ailleurs liquide pour boucher les porosités, voire remplacer le B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans son rôle d'oxyde nappant

C'est cette dernière voie qui est retenue pour sélectionner les matériaux des systèmes basés sur les éléments Hf et Zr, afin de limiter la quantité de phases d'oxydes liquides et l'oxydation active du SiC à haute température sous atmosphère oxydante.

La figure 2.1 récapitule l'architecture des systèmes d'oxydes recherchés. Ces systèmes devront être générés à haute température par oxydation de systèmes de matériaux non oxydes à base d'un composé d'hafnium ou de zirconium. Ainsi, il est nécessaire dans un premier temps, d'identifier les divers systèmes d'oxydes protecteurs sous atmosphère oxydante aux températures supérieures à 2000°C pouvant répondre à ces critères.



**Figure 2.1.** Rôle des principaux constituants dans le système d'autocicatrisation développé.

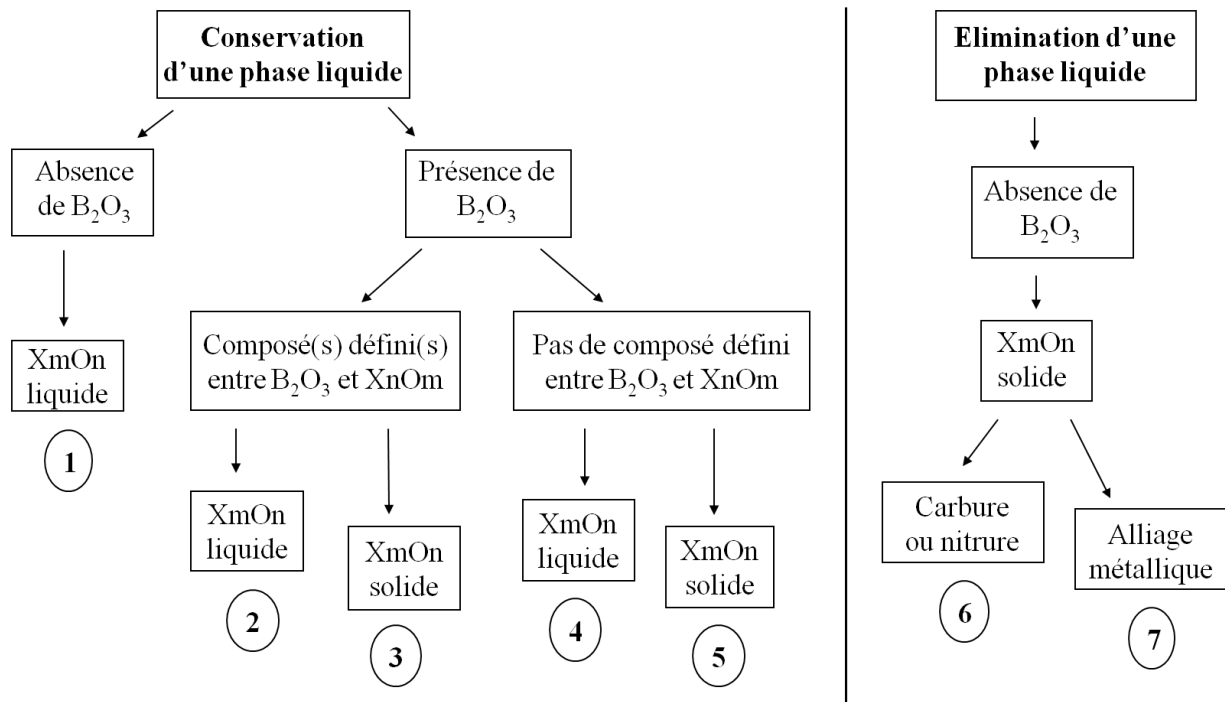
## I. 2. CONCEPTION DE SYSTEMES D'OXYDES PROTECTEURS

Pour sélectionner les systèmes d'oxydes susceptibles de former une couche protectrice à haute température, plusieurs scénarii de compositions simples sont envisagés. Ces mélanges d'oxydes sont constitués de (Zr/Hf)O<sub>2</sub>, d'un oxyde noté XnOm de l'élément métallique noté X et de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans le cas de l'introduction d'un des éléments sous forme de borure. Par comparaison avec le mélange d'oxydes (Zr/Hf)O<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> et B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> générés par l'oxydation de (Zr/Hf)B<sub>2</sub>-SiC à haute température, il faudra ainsi identifier à partir de la liste des éléments du tableau périodique, les éléments d'ajout X :

- donnant un oxyde liquide au-dessous de 2000°C, et étant susceptibles de former un composé défini avec (Zr/Hf)O<sub>2</sub> solide à 2000°C ou plus stable que (Zr/Hf)SiO<sub>4</sub>

- donnant un oxyde ultra réfractaire au-dessus de 2000°C et réagissant avec  $(Zr/Hf)O_2$
- étant susceptibles de former un composé défini avec  $B_2O_3$  pour accroître sa stabilité thermochimique, dans le cas d'introduction de borure.
- ne favorisant pas le passage de  $(Zr/Hf)O_2$  en phase liquide à une température inférieure à 2000°C

Les critères pris en compte précédemment nous permettent d'identifier sept scénarii de mélanges d'oxydes, rassemblés sur la figure 1.2.



**Figure 2.2.** Récapitulatif des sept scénarii de mélanges d'oxydes répondant aux critères de sélection.

Les scénarii 6 et 7 (figure 1.2) proposent l'élimination de la phase liquide par le biais de l'ajout de carbure, de nitrure ou d'alliage métallique dont l'oxyde formé serait solide. L'ensemble de la couche oxydée solide devra donc être dense pour assurer une bonne résistance à l'oxydation.

Dans le cas des scénarii 1 à 5 (figure 1.2), une phase d'oxyde liquide est conservée. Le scénario 1 permet le remplacement de  $B_2O_3$  par l'ajout d'un composé dont l'oxyde formé est liquide. Dans les scénarii 2 à 5, la phase liquide  $B_2O_3$  est conservée, l'oxyde de l'élément ajouté peut être sous forme solide ou liquide et peut avoir ou non des composés définis à basse température avec  $B_2O_3$ . En effet, l'existence de composés définis entre l'oxyde de l'élément ajouté et l'oxyde de bore à basse température, peut être à l'origine d'une conservation d'affinité chimique forte à plus haute température entre ces deux composés à l'état liquide et limiter la volatilisation de la phase  $B_2O_3$  [Clédat-Schneider 1997, Lavrenko 1997, Wang 2000, Wang 2001]. Les scénarii 2 et 4 contiennent une quantité d'oxydes liquides importante et peuvent présenter une réfractarité trop faible ou perméabilité à l'oxygène trop élevée (une phase liquide étant plus perméable à l'oxygène qu'une phase solide). Le scénario 4 ne présentant pas cette caractéristique, ne sera pas étudié dans la thèse. Dans les scénarii 3 et 5, cette phase liquide  $B_2O_3$  permet le nappage et le remplissage des pores dans une couche protectrice formée d'oxydes solides. Dans le scénario 5, en l'absence de composé défini entre l'oxyde de l'élément ajouté et l'oxyde de bore à plus basse

température, celui-ci se volatilise complètement ( $T_{eb}=2050^{\circ}\text{C}$ ) à une température strictement supérieure à  $2000^{\circ}\text{C}$ . La couche d'oxydes générée est uniquement solide. Ce scénario devient alors similaire à ceux 6 et 7. Il ne sera donc pas étudié dans la thèse.

## **II. CHOIX DES ELEMENTS METALLIQUES INTRODUITS DANS LES SYSTEMES D'OXYDES PROTECTEURS**

### **II. 1. CRITERES DE SELECTION DES ELEMENTS METALLIQUES**

Au préalable, les éléments retenus du tableau périodique pour la réfractarité de leurs oxydes, et de leurs borures ou de leurs carbures sont (annexe 2.1: températures de fusion de quelques oxydes d'élément du tableau périodique, de leurs carbures et borures) :

Les éléments dont les températures de fusion des borures ou des carbures ainsi que des oxydes sont supérieures à  $2000^{\circ}\text{C}$ , sont :

La, Sr, Al, Lu, Er, Gd, Ho, Sm, Sc, Dy, Y, Tb, Tm, Nd, Pr, Yb et Eu.

Les éléments dont les températures de fusion des borures ou des carbures sont supérieures à  $2000^{\circ}\text{C}$  mais dont celles des oxydes sont inférieures  $2000^{\circ}\text{C}$ , sont :

Ta, Ti, Nb, V, Mo et Ba.

Parmi les éléments métalliques réfractaires, seul l'hafnium possède un oxyde stable dont la température de fusion est supérieure à celle de l'élément pur et à  $2000^{\circ}\text{C}$ .

#### **# Eléments non retenus**

Dans un premier temps, les éléments dont les oxydes sont instables à  $T < 2000^{\circ}\text{C}$  ne sont pas retenus, à savoir: B, W et Cr. En effet, leurs oxydes présentent des pressions de vapeurs saturantes très élevées comparativement aux oxydes de tantale à une température inférieure ou égale à  $2000^{\circ}\text{C}$ .

Les éléments dont l'oxyde le plus stable présente un composé eutectique avec  $\text{ZrO}_2$  ou  $\text{HfO}_2$  à  $T < 2000^{\circ}\text{C}$  ne sont pas considérés puisque le mélange d'oxydes passerait à l'état liquide en détruisant le squelette solide de  $\text{HfO}_2$  ou  $\text{ZrO}_2$ .

Les éléments faiblement radioactifs sont rejetés.

La cérine étant utilisée en grande partie pour faciliter la combustion du carbone dans les pots catalytiques n'est pas retenue.

L'oxyde de baryum seul est nocif lors d'inhalation et se décompose avec l'air humide et l'oxyde de strontium seul est très corrosif et en présence d'eau donne lieu à une réaction exothermique provoquant le dégagement de fumée d'oxydes métalliques corrosives. Ces oxydes sont donc écartés de l'étude.

#### **# Accroissement de la stabilité des oxydes liquides**

Le processus de stabilisation accrue du  $\text{B}_2\text{O}_3$  (formé à partir d'un composé dans ces revêtements) est associé à la présence d'interaction chimique forte avec un oxyde formé, c'est-à-dire qu'à une température donnée un composé défini à l'état solide doit se former entre cet oxyde et  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Par ailleurs, la limitation de la surface d'échange de l'oxyde liquide avec l'environnement sera assurée par la présence en quantité importante de  $\text{ZrO}_2$  solide. Tous ces processus conduiraient à un abaissement de la perméabilité d' $\text{O}_2$ .

## **# Autres propriétés à considérer**

Les composés choisis devront satisfaire aux critères généralement exigés pour un matériau de revêtement. Ces critères sont basés sur des données thermodynamiques et thermomécaniques rendant compte des problèmes de la stabilité chimique et thermique des oxydes formés à très haute température et de la liaison de cette couche d'oxydes avec le matériau de protection et/ou avec le composite C/C.

## **II. 2. APPLICATION DES CRITERES DE SELECTION DES ELEMENTS METALLIQUES**

L'application des critères de sélection des éléments métalliques repose dans un premier temps sur l'étude des diagrammes de phases binaires de  $ZrO_2$  (annexe 2.3) et respectivement de  $HfO_2$  (annexe 2.4) avec l'oxyde le plus stable à  $T > 2000^\circ C$  des éléments cités ci-dessus (cf. II. 1). En annexe 2.2, sont également présentés les éléments dont l'oxyde le plus stable présente un ou plusieurs composés définis avec  $B_2O_3$ . Par comparaison au matériau de référence  $(Zr/Hf)B_2-20\%vol SiC$ , l'étude de ces diagrammes se fera plus précisément dans le domaine où  $(Hf/Zr)O_2$  reste prépondérant par rapport à l'oxyde de l'élément ajouté pour garantir la réfractarité du mélange d'oxydes généré par oxydation à haute température. [Reser 1969a, Reser 1969b, Reser 1975, Smith 1981, McHale 1994, Roth 1995a, Roth 1995b]

### **II. 2. 1. Etude des mélanges d'oxydes: oxyde de l'élément métallique ajouté $X_nO_m$ et $ZrO_2$**

**Dans le cas des scénarii n° 1 et 2, les éléments retenus sont le tantale et le niobium.**

Leurs oxydes ont une température de fusion inférieure à  $2000^\circ C$ , ils peuvent former des composés définis respectivement avec  $B_2O_3$  et avec  $ZrO_2$  aux températures inférieures à  $2000^\circ C$ .

**Dans le cas du scénario n° 3, les éléments retenus sont le scandium et les terres rares: le lanthane, le néodyme, le samarium, l'euporium, le gadolinium, l'erbium, le dysprosium, le lutétium, l'ytterbium, l'yttrium et l'holmium.**

Les oxydes de ces éléments ont une température de fusion supérieure à  $2000^\circ C$ . Ils peuvent former des composés définis avec  $B_2O_3$  à une température inférieure à  $2000^\circ C$ .

Par ailleurs, aux températures supérieures à  $2000^\circ C$ , les oxydes des éléments : La, Nd, Sm, Eu, Er, Y, présentent des composés intermédiaires avec  $ZrO_2$ . Les oxydes des éléments : Gd, Dy, Lu, Ho, Yb, ont un domaine de miscibilité étendue avec  $ZrO_2$  (à une température supérieure à  $1800^\circ C$ , jusqu'une teneur de 60%mol de  $Gd_2O_3$ ) avec la présence d'une surstructure ( $X_2O_7Zr_2$ ). L'oxyde de scandium et  $ZrO_2$  présente un composé défini dont la température de fusion n'est pas précise mais est supérieure à  $2000^\circ C$ .

- Les températures de fusion des oxydes sont classées par ordre décroissant : Lu ( $2490^\circ C$ ) > Sc ( $2485^\circ C$ ) > Ho ( $2415^\circ C$ ) > Y ( $2410^\circ C$ ) > Eu, Yb ( $2400^\circ C$ ) > Er

(2355°C) > Nd (2350°C) > Gd (2350°C) > Dy (2340°C) > La (2315°C) > Sm (2300°C).

- Les températures de fusion des composés définis  $XBO_3$  sont classées par ordre décroissant : La (1660°C) > Lu, Tm, Y (1650°C) > Er (1630°C) > Sc, Nd (1610°C) > Ho (1605°C) > Gd, Yb (1590°C) > Dy (1585°C) > Sm (1570°C) > Eu (1540°C).
  - Les températures de fusion des composés définis  $XBO_3$  sont très similaires.
- Les températures des équilibres eutectiques entre  $XnOm$  et  $B_2O_3$  sont classées par ordre décroissant: Lu (1473°C) > Yb (1446°C) > Tm (1424°C) > Er (1405°C) > Y (1373°C) > Ho (1368°C) > Dy (1328°C) > Gd (1232°C) > Eu (1172°C) > Nd (1140°C) > Sm (1134°C).
- Les températures d'existence des composés intermédiaires ou de surstructures entre  $ZrO_2$  et  $XnOm$  sont classées par ordre décroissant : Yb (2750°C) > Ho (2700°C) > Tb, Dy, Y (2500°C) > Er (2400°C) > Nd et La (2300°C) > Gd (2177°C) > Eu (2100°C) > Sm (2000°C).

**Dans le cas des systèmes 6 et 7, les éléments retenus sont les mêmes que ceux identifiés pour les scénarii n°3 et 5** mais introduits sous forme métallique, de carbure, ou de nitrure et non de borure pour éviter l'apport de phase liquide  $B_2O_{3(l)}$  dans le système d'oxydes générés par oxydation à  $T > 2000^\circ C$ .

## II. 2. 2. Etude des systèmes d'oxydes: oxyde de l'élément métallique et $HfO_2$

**Dans le cas des scénarii n° 1 et 2, les éléments retenus sont le tantale et le niobium.**

Leurs oxydes ont une température de fusion inférieure à  $2000^\circ C$ , ils peuvent former des composés définis respectivement avec  $B_2O_3$  et avec  $HfO_2$  aux températures inférieures à  $2000^\circ C$ .

**Dans le cas du scénario n° 3, les éléments retenus sont le scandium et les terres rares: le lanthane, le néodyme, le samarium, l'europium, le gadolinium l'erbium, le dysprosium, le lutétium, l'ytterbium, l'yttrium, l'holmium et le thulium.**

Les oxydes de ces éléments ont une température de fusion supérieure à  $2000^\circ C$ . Ils peuvent former des composés définis avec  $B_2O_3$  à une température inférieure à  $2000^\circ C$ .

Par ailleurs, aux températures supérieures à  $2000^\circ C$ , les oxydes des éléments : La, Nd, Sm, Eu, Gd, présentent des composés intermédiaires avec  $HfO_2$  du type  $Hf_2O_7X_2$ . Les oxydes de samarium et de niobium présentent des équilibres péritectiques avec  $HfO_2$  (de composition péritectique autour de 40 et de 50% mol de  $X_nO_m$ ) à une température supérieure à  $2000^\circ C$ .

Par ailleurs, aux températures supérieures à  $2000^\circ C$ , les oxydes des éléments : Er, Lu, Yb, Y, Ho, Tm, Dy, ne présentent pas de composé intermédiaire ou de composé défini avec  $HfO_2$ . Ils ont deux domaines de miscibilité étendue avec  $HfO_2$  et un domaine non miscible autour de 60% mol de  $XnOm$ . Ils peuvent cependant présenter des surstructures et des équilibres péritectiques avec  $HfO_2$  (de composition péritectiques autour de 65% mol de  $X_nO_m$  et de 88% mol de  $Lu_2O_3$ ).



L'oxyde de scandium et  $\text{HfO}_2$  présente un composé défini dont la température de fusion n'est pas précise mais est supérieure à  $2000^\circ\text{C}$ .

- Les températures de fusion des oxydes sont classées par ordre décroissant (cf. II.2.2).
- Les températures de fusion des oxydes et des composés définis  $\text{XBO}_3$  sont classées par ordre décroissant (cf. II.2.2).
- Les températures des équilibres eutectiques entre  $\text{XnOm}$  et  $\text{B}_2\text{O}_3$  sont classées par ordre décroissant (cf. II.2.2).
- Les températures d'existence des composés intermédiaires avec  $\text{HfO}_2$  sont classées par ordre décroissant : Gd ( $2517^\circ\text{C}$ ), Sm ( $2487^\circ\text{C}$ ), Eu ( $2462^\circ\text{C}$ ), Nd ( $2457^\circ\text{C}$ ) et La ( $2287^\circ\text{C}$ ).
- Les températures des équilibres péritectiques avec  $\text{HfO}_2$  sont classées par ordre décroissant: Lu ( $2510^\circ\text{C}$ ) > Sm ( $2550^\circ\text{C}$  et  $2335^\circ\text{C}$ ) > Yb ( $2500^\circ\text{C}$ ) > Tm ( $2460^\circ\text{C}$ ) > Nd ( $2450^\circ\text{C}$  et  $2270^\circ\text{C}$ ) et Y ( $2430^\circ\text{C}$ ) > Er ( $2400^\circ\text{C}$ ) > Dy ( $2390^\circ\text{C}$ ) > Ho ( $2380^\circ\text{C}$ ).

**Dans le cas des systèmes 6 et 7, les éléments retenus sont les mêmes que ceux identifiés pour les scénarii n°3 et 5** mais introduits sous forme métallique, de carbure, ou de nitrure et non de borure pour éviter l'apport de phase liquide dans le système d'oxydes générés par oxydation à  $T > 2000^\circ\text{C}$ .

*Remarque* : les oxydes de terres rares (lanthanides notés Ln)  $\text{Ln}_n\text{O}_m$  avec respectivement  $\text{HfO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$  présentent un équilibre eutectique dans le domaine de composition de 65 à 85% mol de  $\text{Ln}_n\text{O}_m$  et dont la température est supérieure à  $2000^\circ\text{C}$ .

### II. 3. CLASSIFICATION DES ELEMENTS METALLIQUES SELON LES SYSTEMES D'OXYDES PROTECTEURS

A l'issue de la lecture des diagrammes de phases binaires de  $(\text{Hf}/\text{Zr})\text{O}_2$  et de l'oxyde le plus stable thermodynamiquement de l'élément ajouté, une classification des éléments retenus peut être réalisée selon les différents scénarii de systèmes d'oxydes protecteurs envisagés. Le tableau 2.1 récapitule les éléments sélectionnés pour chaque scénario étudié dans la thèse. D'une manière générale, la différence entre l'étude avec  $\text{HfO}_2$  et avec  $\text{ZrO}_2$  est la température d'apparition de la phase liquide, plus élevée avec la présence d' $\text{HfO}_2$ . Il est à noter que la présence d'un équilibre péritectique peut être assimilée à la présence d'une séparation de deux phases : une liquide et une solide, comme observé dans l'étude d'Opeka et al (cf. Chapitre 1. VI. 2. 2) [Opeka 2004]. Cette séparation de phase est caractérisée par une augmentation de la viscosité et la limitation des surfaces d'échanges du liquide le plus volatil avec l'environnement.

L'élimination d'une phase liquide dans le mélange d'oxydes est envisagée dans le scénario n°7 par le biais de l'utilisation d'un alliage métallique ultraréfractaire X/Hf ou X/Zr. Cependant, le peu de données thermodynamiques ne nous permet pas de choisir un élément. Ainsi, dans le cas de l'élimination de la phase liquide dans le mélange d'oxydes, seul le scénario n°6 contenant des carbures et/ou nitrures est étudié dans la thèse.

	Conservation d'une phase liquide		Elimination d'une phase liquide	
	Présence de B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Absence de B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	Composés définis entre B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et X <sub>n</sub> O <sub>m</sub>		Nitrure, carbure ou alliage métallique	
	X <sub>n</sub> O <sub>m</sub> liquide	X <sub>n</sub> O <sub>m</sub> solide	X <sub>n</sub> O <sub>m</sub> liquide	X <sub>n</sub> O <sub>m</sub> solide
	Scenario n°2	Scenario n°3	Scenario n°1	Scenarii n°6 et 7
Composés définis ou composés intermédiaires entre (Hf/Zr)O <sub>2</sub> et X <sub>n</sub> O <sub>m</sub>	Nb, Ta	Sc, La, Nd, Sm, Eu Avec HfO <sub>2</sub> : Gd et avec ZrO <sub>2</sub> : Y, Er	Nb, Ta	Sc, La, Nd, Sm, Eu Avec HfO <sub>2</sub> : Gd et avec ZrO <sub>2</sub> : Y, Er
Miscibilité étendue ou totale entre (Hf/Zr)O <sub>2</sub> et X <sub>n</sub> O <sub>m</sub>		Yb, Ho, Dy, Tm, Lu Avec HfO <sub>2</sub> : Y, Er et avec ZrO <sub>2</sub> : Gd		Yb, Ho, Dy, Tm, Lu Avec HfO <sub>2</sub> : Y, Er et avec ZrO <sub>2</sub> : Gd

*Tableau 2.1 : Récapitulatif des éléments identifiés en fonction du scénario pour les mélanges d'oxydes à base de ZrO<sub>2</sub> ou HfO<sub>2</sub>.*

### **III. CHOIX DES SYSTEMES DE MATERIAUX NON OXYDES PROTECTEURS**

A partir de la sélection des éléments pour chaque scénario à partir des mélanges d'oxydes envisagés, ces éléments au sein des revêtements non oxydes doivent être ajoutés sous forme de composés à ceux d'hafnium ou de zirconium. Plusieurs critères sont appliqués pour définir les systèmes finaux de protection des composites carbone/carbone :

- La réfractarité des composés.
- La nature des composés de l'élément à introduire dans le système du scénario envisagé (avec ou non introduction de bore)
- La stabilité thermochimique du composé à haute température, la compatibilité chimique avec le carbone, l'hafnium ou le zirconium.
- La disponibilité et le prix des composés sélectionnés. En effet, les composés non oxydes de terres rares sont difficilement disponibles et le prix de certains de ces composés ou ceux de scandium peut être très élevé.

Dans le cas d'une absence de la phase B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans les scénarii de systèmes d'oxydes, tous les éléments doivent être introduits sous forme de phases solides réfractaires non oxydes : métaux, carbures, ou/et nitrures. Il est important de limiter les quantités de gaz générées à l'interface matériaux non oxydes/oxydes (CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>,...). Le dégagement lié à leur évacuation vers la surface favorise la formation de pores dans la couche d'oxyde solide, voire peut l'amener à se détacher lorsque l'accumulation des gaz à l'interface devient trop importante.

- Dans le cas des mélanges d'oxydes sans  $B_2O_3$ , les scénarii envisagés sont le n°1 et le n°6.
  - Dans le scénario n°1, une phase oxyde liquide est conservée. Les systèmes non oxydes choisis sont Hf+Ta et HfC+Ta.

L'hafnium étant plus réfractaire que le zirconium, les alliages métalliques sont préférentiellement constitués d'hafnium. Le carbure d'hafnium est également considéré afin d'accroître la réfractarité du système. Le tantale est préféré au niobium puisque ses oxydes sont plus stables et plus réfractaires.

- Dans le scénario n°6, le mélange d'oxydes est entièrement solide. Les systèmes non oxydes choisis sont : (Hf/HfC/ZrC)+YbN et (Hf/HfC/ZrC)+GdN.

Pour garantir la réfractarité des systèmes du scénario n°6, les éléments d'ajout répertoriés dans le tableau 2.1, doivent être introduits sous forme de carbures ou de nitrures (si non leur température de fusion est plus basse que  $2000^\circ C$ ). L'hafnium peut être introduit sous forme de métal ou de carbure, et le zirconium sous forme uniquement de carbure puisque le métal a une température de fusion inférieure à  $2000^\circ C$ .

Dans un premier temps, sont considérés les éléments dont l'oxyde présente : (i) une température de fusion supérieure à  $2000^\circ C$  et (ii) des surstructures ou des composés intermédiaires ou encore des composés définis avec  $(Zr/Hf)O_2$  stables thermiquement à des températures au moins égales à  $2000^\circ C$ . Par ailleurs, la présence de composés eutectiques dans les diagrammes de phases entre  $XnOm$  et  $ZrO_2$  et la présence d'équilibres péritectiques respectivement entre  $XnOm$  et  $HfO_2$  peuvent limiter les températures d'utilisation des revêtements. Ainsi, sont sélectionnés les éléments pour lesquels la température de ces équilibres eutectiques ou péritectiques est la plus élevée. Par conséquent, les éléments remplissant le mieux ces critères sont le scandium et le lutétium. Cependant, leurs composés ne sont pas toujours disponibles et sont très chers.

Ainsi, le gadolinium et l'ytterbium sont finalement choisis pour vérifier l'intérêt des caractéristiques recherchées : la présence d'un composé intermédiaire entre l'oxyde de gadolinium et  $HfO_2$  et la miscibilité entre l'oxyde d'ytterbium et  $(Zr/Hf)O_2$  en vue d'obtenir une couche d'oxydes solides dense. Ces éléments sont introduits sous forme de nitrures puisque les carbures de terres rares sont également difficilement disponibles.

- Dans le cas des mélanges d'oxydes avec la présence de l'oxyde de bore  $B_2O_3$ , les scénarii envisagés sont le n°2 et le n°3.

Le bore peut être introduit soit lié à l'hafnium ou au zirconium, soit lié à l'élément d'ajout possible dans ces scénarii (tableau 2.1). Par conséquent, il est possible de faire varier la teneur initiale en bore et donc la quantité de phase  $B_2O_3$  générée pendant l'oxydation des systèmes envisagés. L'introduction de l'élément d'ajout sous forme de borure apporte une réfractarité importante aux systèmes (respectivement l'hafnium et le zirconium introduits sous forme de carbures ou de borures présentent toujours un caractère réfractaire).

- Dans le scénario n°2, l'oxyde de l'élément d'ajout a une température de fusion inférieure à 2000°C et présente des composés définis avec B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à basse température. Les systèmes non oxydes choisis sont (Hf/Zr)B<sub>2</sub>+Ta, Hf+TaB<sub>2</sub>.

La différence avec le scénario n°1 est la présence de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans le scénario n°2. La conservation du tantale comme élément d'ajout dans le scénario n°2 mettra en évidence l'intérêt du bore dans la formation d'une couche protectrice à l'oxydation. Le tantale peut être introduit sous forme métallique, dans ce cas l'hafnium et le zirconium sont sous forme de borure. Inversement, le tantale peut aussi être introduit sous forme de borure et dans ce cas, l'hafnium est sous forme métallique. Par ailleurs, le système de borure de tantale avec l'hafnium permettra d'évaluer le rôle du type de borure, ou/et de la quantité de bore sur l'efficacité de la protection. Les carbures d'hafnium et de zirconium ne sont pas envisagés dans ces systèmes : leur présence génère par oxydation la formation d'oxyde de carbone gazeux entraînant une porosité élevée dans la couche d'oxyde (Hf/Zr)O<sub>2</sub> due à une quantité importante de gaz évacué à travers celle-ci.

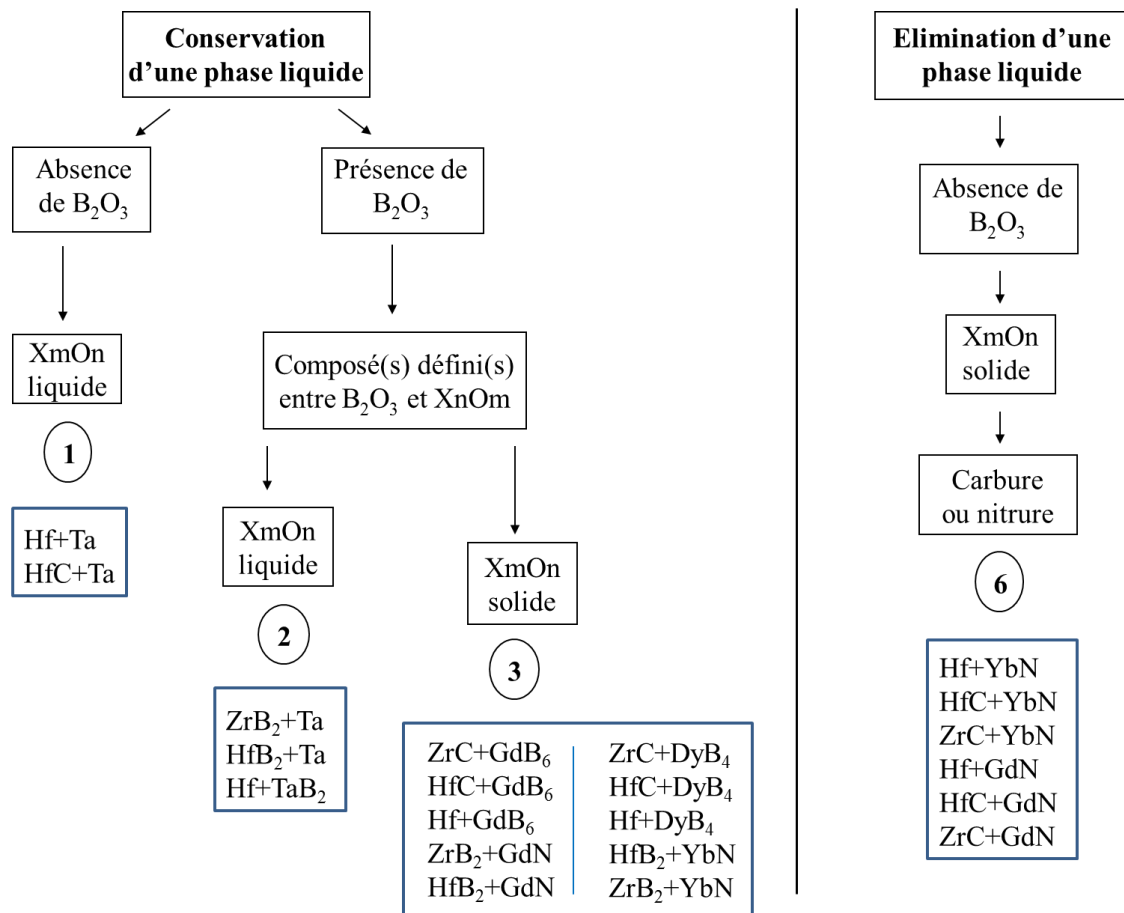
- Dans le scénario n°3, l'oxyde de l'élément d'ajout a une température supérieure à 2000°C et présente des composés définis avec B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à basse température. Les systèmes non oxydes choisis sont (Hf/HfC/ZrC)+GdB<sub>6</sub>, (Hf/Zr)B<sub>2</sub>+GdN, (Hf/HfC/ZrC)+DyB<sub>4</sub> et (Hf/Zr)B<sub>2</sub>+YbN.

Parmi les éléments dans le tableau 2.1 pour ce scénario, les éléments sélectionnés sont ceux ayant un oxyde dont la température de fusion est très élevée. Leurs oxydes doivent présenter avec (Hf/Zr)O<sub>2</sub> un composé défini ou un composé intermédiaire ou encore une surstructure stable à haute température. Par ailleurs, leurs oxydes doivent aussi présenter des composés définis avec B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à haute température.

Le lanthane satisfait à cette dernière condition puisque les composés définis entre B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont stables jusque 1660°C. Cependant, il existe une composition eutectique entre La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et (Zr/Hf)O<sub>2</sub> à 2070°C (65%mol de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), limitant la température d'utilisation du système à très haute température. Par ailleurs, les températures de compositions eutectiques ou/et péritectiques dans les diagrammes de phases entre X<sub>n</sub>O<sub>m</sub> et (Zr/Hf)O<sub>2</sub> doivent être très élevées pour augmenter la température d'utilisation du système. Le lutétium, l'ytterbium satisfont à ces critères. Les composés de lutétium ne sont pas utilisés puisqu'ils sont très chers et rarement disponibles. L'ytterbium est alors préféré au lanthane car la température de l'équilibre eutectique présent entre B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est la plus élevée parmi les autres oxydes considérés pour ce scénario. De plus, la température d'apparition d'une phase liquide entre (Zr/Hf)O<sub>2</sub> et Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est supérieure à 2700°C. Ainsi, lorsque le bore est introduit lié à l'hafnium ou au zirconium, le nitrure d'ytterbium (YbN) est utilisé. A l'opposé, l'ytterbium sous forme de borure n'étant pas disponible, les matériaux dans lesquels le bore est lié à l'ytterbium ne pourront pas être considérés.

Parmi les éléments proposés dans le tableau 2.1 pour ce scénario, le dysprosium et le gadolinium sont disponibles sous forme de borures DyB<sub>4</sub> et GdB<sub>6</sub>. L'oxyde de dysprosium a une meilleure stabilité chimique à plus haute température que l'oxyde de gadolinium. De même, le système [Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (Hf/Zr)O<sub>2</sub>] présente une température d'apparition d'une phase liquide supérieure à celle du même système à base de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cependant, l'utilisation respective de ces deux borures permet d'introduire dans les systèmes de matériaux non

oxydes, différents teneurs en bore et de classer, si possible, l'efficacité de ces terres rares dans l'amélioration de la résistance à l'oxydation des matériaux pour ce scénario.



**Figure 2.3.** Récapitulatif des systèmes de matériaux non oxydes protecteurs sélectionnés pour l'étude expérimentale de résistance à l'oxydation.

La figure 2.3 résume l'ensemble des scénarii des mélanges d'oxydes, en y associant les matériaux non oxydes sélectionnés pour générer ces couches d'oxydes protecteurs, qui sont à confirmer expérimentalement dans cette thèse.

## **CONCLUSION**

En se basant sur l'efficacité de protection passivante de la couche d'oxydes, générée par oxydation à haute température, du système  $ZrB_2$ -SiC (et précisément le matériau de référence  $ZrB_2$ -20%vol SiC), quatre scénarii théoriques de mélanges d'oxydes (Hf/Zr) $O_2$ - $X_nO_m$ , protecteurs à très haute température, ont été proposés. Il faut maintenant générer ces systèmes d'oxydes protecteurs par oxydation de mélanges de composés non oxydes à base de (Hf/Zr) et d'un élément X.

Cet élément d'ajout X aux systèmes de matériaux non oxydes à base d'hafnium ou de zirconium, a été retenu d'après la lecture des diagrammes de phases des oxydes (Hf/Zr) $O_2$ - $X_nO_m$  et  $B_2O_3$ - $X_nO_m$  en termes de stabilité thermochimique et de quantité de phases liquides générée à haute température. Pour cela, plusieurs critères tenant compte des problèmes de stabilité, de compatibilité thermochimique des éléments ou de leurs composés avec le carbone, l'hafnium et le zirconium et, des contraintes de disponibilité (ou de prix d'achat) ont été appliqués.

Dans le cas des scénarii n°1, n°2 et n°3, un mélange d'oxydes liquides est conservé à une température supérieure à 2000°C. Dans le système de matériaux non oxydes (Hf/Ta/C),  $B_2O_3$  est remplacé par l'oxyde de tantale (scénario n°1). Dans le système (Hf/Zr)/Ta/B, la phase liquide  $B_2O_3$  est ajoutée à l'oxyde de tantale. Entre ces deux oxydes, des composés définis existent à basse température (scénario n°2). Dans le système ((Hf/Zr)/Gd ou Dy ou Yb/B/C/N), la phase liquide  $B_2O_3$  est également ajoutée aux oxydes respectivement de dysprosium, de gadolinium et d'ytterbium. Cependant, ces oxydes sont solides à une température supérieure à 2000°C. Ils possèdent aussi des composés définis à basse température avec  $B_2O_3$  (scénario n°3). Dans le système ((Zr/Hf)/(Yb ou Gd)/N/C) avec respectivement l'incorporation de nitrure d'ytterbium et de nitrure de gadolinium, l'élimination complète d'oxydes liquides est proposée. Tous les oxydes formés seront solides à une température supérieure à 2000°C.

Par la suite, les matériaux non oxydes sélectionnés pour générer les couches d'oxydes protecteurs sont élaborés puis soumis à très haute température, sous atmosphère oxydante et pendant quelques minutes.

## ANNEXES

**Annexe 2.1.** Températures de fusion de quelques oxydes d'élément du tableau périodique, de leur carbure et borures

- Les oxydes dont la température de fusion est supérieure à 2000°C sont :

Oxydes	T <sub>f</sub> (°C)	Oxydes	T <sub>f</sub> (°C)
<b>BaO</b>	2000	<b>Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2355
<b>Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2400	<b>Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2350
<b>Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2350	<b>Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2415
<b>SrO</b>	2530	<b>Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2300
<b>ThO<sub>2</sub></b>	3220	<b>Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2485
<b>Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2490	<b>Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2340
<b>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2315	<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2410
<b>Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2400	<b>Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2400
<b>Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2300	<b>Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2425
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	2715	<b>HfO<sub>2</sub></b>	2758

*Tableau 2.2. Températures de fusion des oxydes les plus réfractaires et de leur oxyde.*

ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub> présentent respectivement un changement allotropique à 1100°C et à 1700°C, passage d'une maille monoclinique à quadratique s'accompagnant d'une contraction de volume brutale de l'ordre de 5 à 7 % (transformation martensitique).

- Les carbures dont la température de fusion est supérieure à 2000°C et la température de fusion de leur oxyde associé le plus stable à haute température sont :

Carbures	T <sub>f</sub> (°C)	Oxyde	T <sub>f</sub> (°C)
<b>HfC</b>	3900	HfO <sub>2</sub>	2800
<b>ZrC</b>	3540	ZrO <sub>2</sub>	2715
<b>TiC</b>	3065	TiO <sub>2</sub>	1840
<b>TaC</b>	3880	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1890
<b>B<sub>4</sub>C</b>	2350	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	450
<b>Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub></b>	2100	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2000
<b>NbC</b>	3490	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1500
<b>SiC</b>	2730	SiO <sub>2</sub>	1713
<b>ThC</b>	2500	ThO <sub>2</sub>	3220
<b>VC</b>	2800	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	685
<b>WC</b>	2870	WO <sub>2</sub>	1700
<b>MoC<sub>2</sub></b>	2687	MoO <sub>3</sub>	795
<b>MoC</b>	2692		

*Tableau 2.3. Températures de fusion des carbures les plus réfractaires.*

Les carbures de terres rares sont difficiles à mettre en œuvre, ils se trouvent plus facilement sous forme de borures. Les températures de fusion de ces composés ne sont généralement pas connues.

<b>borures</b>	<b>T<sub>f</sub> (°C)</b>
<b>HfB<sub>2</sub></b>	3250
<b>ZrB<sub>2</sub></b>	3100
<b>TiB<sub>2</sub></b>	3100
<b>TaB<sub>2</sub></b>	3000
<b>SrB<sub>6</sub></b>	2235
<b>AlB<sub>2</sub></b>	1654
<b>NbB<sub>2</sub></b>	2900
<b>ThB<sub>2</sub></b>	2500
<b>VB<sub>2</sub></b>	2700
<b>BaB<sub>6</sub></b>	2270
<b>MoB<sub>2</sub></b>	2100
<b>LaB<sub>6</sub></b>	2715
<b>CrB<sub>2</sub></b>	2100
<b>WB<sub>2</sub></b>	2670

*Tableau 2.4. Températures de fusion des borures les plus réfractaires.*



**Annexe 2.2.** Eléments dont l'oxyde le plus stable présente un ou plusieurs composés définis avec  $B_2O_3$  sont :

Sr: ( $SrO, 3B_2O_3$ )  $T_f=890^\circ C$   
( $SrO, 2B_2O_3$ )  $T_f=994^\circ C$   
( $SrO, B_2O_3$ )  $T_f=1155^\circ C$   
( $2SrO, B_2O_3$ )  $T_f=1177^\circ C$   
( $3SrO, B_2O_3$ )  $T_f>1200^\circ C$

Sc:  $ScBO_3$   $T_f=1610^\circ C$

La: ( $La_2O_3, 3B_2O_3$ )  $T_f=1141^\circ C$   
( $3La_2O_3, B_2O_3$ )  $T_f=1386^\circ C$   
( $La_2O_3, B_2O_3$ )  $T_f=1660^\circ C$

Nb: ( $3Nb_2O_5, B_2O_3$ )  $T_f=1155^\circ C$   
 $NdBO_3$   $T_f=1610^\circ C$

Ta: plusieurs composés définis ayant une température de fusion allant jusque  $1700^\circ C$

Al: ( $2Al_2O_3, B_2O_3$ )  $T_f=1050^\circ C$   
( $9Al_2O_3, 2B_2O_3$ )  $T_f=1450^\circ C$

Nd: ( $NdBO_3, B_2O_3$ )  $T_f=1155^\circ C$

Sm: ( $SmBO_3, B_2O_3$ )  $T_f=1136^\circ C$   
 $SmBO_3$   $T_f=1570^\circ C$

Eu: ( $EuBO_3, B_2O_3$ )  $T_f=1102^\circ C$   
 $EuBO_3$   $T_f=1540^\circ C$

Gd: ( $GdBO_3, B_2O_3$ )  $T_f=1102^\circ C$   
 $GdBO_3$   $T_f=1590^\circ C$

Ba: ( $BaO, 4B_2O_3$ )  $T_f=889^\circ C$   
( $BaO, 2B_2O_3$ )  $T_f=910^\circ C$   
( $\alpha BaO, B_2O_3$ )  $T_f=1105^\circ C$   
( $3BaO, B_2O_3$ )  $T_f=1383^\circ C$

Température de fusion des composés définis  $XBO_3$ , avec X :

Lu, Tm, Y ( $T_f=1650^\circ C$ )

Er ( $T_f=1630^\circ C$ )

Ho ( $T_f=1605^\circ C$ )

Yb ( $T_f=1590^\circ C$ )

Dy ( $T_f=1585^\circ C$ )

### Annexe 2.3. Etude des systèmes d'oxydes: oxyde de l'élément métallique ajouté et $ZrO_2$

- Les éléments dont l'oxyde présente un composé intermédiaire ou une surstructure ou encore un composé défini avec  $ZrO_2$  stable au-dessus de  $2000^\circ C$  sont :

La:  $La_2Zr_2O_7$  ( $T_f=2300^\circ C$ ),  $LaZr_3O_{12}$

Pr:  $Pr_2Zr_2O_7$  ( $T_f=2350^\circ C$ )

Nd:  $Nd_2Zr_2O_7$  ( $T_f=2300^\circ C$ )

Sm:  $Sm_2Zr_2O_7$   $T_f=(2100^\circ C)$

Eu:  $Eu_2Zr_2O_7$  ( $T_f=2100^\circ C$ )

Gd:  $Gd_2Zr_2O_7$  ( $T_f=2400^\circ C$ ),  $Zr_3Gd_4O_{12}$

Yb:  $Zr_3Yb_4O_{12}$

Y:  $Zr_3Y_4O_{12}$

Sc:  $Sc_4Zr_3O_{12}$

Sr:  $SrZrO_3$  ( $T_f=2800^\circ C$ )

Ba:  $BaZrO_3$  ( $T_f=2690^\circ C$ )

- Les éléments formant une solution solide ou composé métallique réfractaire avec Zr sont:

Nb et Hf

- Les éléments dont l'oxyde présente un composé défini stable à  $T < 2000^\circ C$  ou un composé eutectique avec  $ZrO_2$  à  $T < 2000^\circ C$  sont :

Al: point eutectique à  $1800^\circ C$

Nb:  $Nb_2Zr_6O_{17}$  avec  $T_f=1500^\circ C$  et d'autres

Ti: points eutectiques et péritectiques à  $T < 2000^\circ C$  et composé défini  $TiZrO_4$   $T_f=1700^\circ C$

V: point eutectique à  $660^\circ C$  et  $ZrV_2O_7$  avec  $T_f=750^\circ C$

Ta:  $Ta_6ZrO_{17}$  avec  $T_f=1500^\circ C$

Si: point eutectique à  $1687^\circ C$  (90% mol de  $SiO_2$ ) et composé défini  $ZrSiO_4$  ( $T_f=1676^\circ C$ )

- Les éléments dont l'oxyde présente un composé intermédiaire ou une surstructure ou un composé eutectique avec  $ZrO_2$  à  $T > 2000^\circ C$  sont :

Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Systems ZrO <sub>2</sub> -Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>58</sup>		
	R <sub>ef</sub> (nm)	Composition eutectic	Temperature of eutectic (°C)
La	0.10068	0.37	1980
Ce	-	-	-
Pr	0.09704	0.32	2100
Nd	0.0962	0.30	2120
Sm	0.0945	0.25	2180
Eu	0.0928	0.26	2130 <sup>196</sup>
Gd	0.09244	0.24	2260
Tb	0.08955	0.23	2250
Dy	0.08892	0.22	2280
Ho	0.08866	0.18	2300
Y	0.08976	0.16	2360
Er	0.08702	0.18	2350
Tm	-	-	-
Yb	0.0848	0.15	2410
Lu	-	-	-

*Tableau 2.5. Présence des composés eutectiques dans les systèmes ZrO<sub>2</sub>-Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, avec Ln : lanthanides [Andrievskaya 2008].*

Sc: point eutectique à 2350°C

Ba: point eutectique à 2240°C

## Annexe 2.4. Etude des systèmes d'oxydes: oxyde de l'élément métallique et HfO<sub>2</sub>

- Les éléments dont l'oxyde présente un composé défini ou un composé intermédiaire ou encore une surstructure avec HfO<sub>2</sub> stable au-dessus de 2000°C sont :

La: La<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (T<sub>f</sub>=2287°C)

Pr: Pr<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (T<sub>f</sub>=2337°C)

Nd: Nd<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (T<sub>f</sub>=2457°C)

Sm: Sm<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (T<sub>f</sub>=2487°C)

Eu: Eu<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (T<sub>f</sub>=2462°C)

Gd: Gd<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (T<sub>f</sub>=2517°C)

Sr: SrHfO<sub>3</sub> (T<sub>f</sub>=2730°C)

Ba: BaHfO<sub>3</sub> (T<sub>f</sub>=2620°C)

- Les éléments dont l'oxyde présente un composé défini ou un composé eutectique avec HfO<sub>2</sub> à une T<2000°C sont :

Al: point eutectique (1900°C) avec Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Si: point eutectique (1680°C) et composé défini HfSiO<sub>4</sub> (T<sub>f</sub>=1750°C)

Ta: composé défini à T<sub>f</sub><2000°C

- Les éléments dont l'oxyde présente un point eutectique avec HfO<sub>2</sub> stable au-dessus de 2000°C sont :

Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Systems HfO <sub>2</sub> -Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	Ionic radius, by Ahrenius (nm)	R <sub>ef</sub> (nm)	Composition eutectic HfO <sub>2</sub> (mol%)	Temperature of eutectic (°C)
La	0.114	0.1014	35 77	2070 2330 <sup>103</sup>
Ce	0.107	0.0983	30	-
Pr	0.106	0.09816	28 75	2125 2420 <sup>103</sup>
Nd	0.104	0.09698	27	2140 <sup>103</sup>
Sm	0.102	0.09428	26	2240 <sup>122</sup>
Eu	0.098	0.093	25	2150 <sup>139</sup>
Gd	0.097	0.09282	22	2310 <sup>122</sup>
Tb	0.093	0.09015	19	2300 <sup>122</sup>
Dy	0.092	0.08934	19	2310 <sup>122</sup>
Ho	0.091	0.08905	15	2340 <sup>154</sup>
Y	0.092	0.08976	16	2400 <sup>154</sup>
Er	0.089	0.08735	15	2360 <sup>154</sup>
Tm	0.087	0.08574	14	2380 <sup>154</sup>
Yb	0.086	0.08496	13	2430 <sup>154</sup>
Lu	0.085	0.08416	-	-

**Tableau 2.6.** Présence des composés eutectiques dans les systèmes HfO<sub>2</sub>-Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, avec Ln : lanthanides [Andrievskaya 2008].

Sr: point eutectique à 25% mol de SrO à 2440°C

Sc: point eutectique à 21% mol de HfO<sub>2</sub> à 2400°C

Ba: point eutectique à 25% mol de BaO à 2380°C

- Les éléments dont l'oxyde présente un péritectique avec HfO<sub>2</sub> stable au-dessus de 2000°C sont :

The coordinates of invariant points in the systems HfO <sub>2</sub> -Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Systems HfO <sub>2</sub> -Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	Ionic radius, by Ahrenius (nm)	R <sub>eff</sub> (nm)	Composition of peritectic HfO <sub>2</sub> (mol%)	Temperature of peritectic (°C)
La	0.114	0.1014	-	-
Ce	0.107	0.0983	-	-
Pr	0.106	0.09816	45	~2200
Nd	0.104	0.09698	65	2450
Sm	0.102	0.09428	~48	~2270
Eu	0.098	0.093	67	2550
Gd	0.097	0.09282	~52	~2335
Tb	0.093	0.09015	-	-
Dy	0.092	0.08934	~30	~2350
Ho	0.091	0.08905	~32	~2390
Y	0.092	0.08976	~31	~2380
Er	0.089	0.08735	~30	2430
Tm	0.087	0.08574	~30	~2400
Yb	0.086	0.08496	~33	~2460
Lu	0.085	0.08416	~35	~2500
			12	2510 <sup>154</sup>

**Tableau 2.7.** Présence des péritectiques dans les systèmes HfO<sub>2</sub>-Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, avec Ln : lanthanides [Andrievskaya 2008].

Properties of the Ln <sub>2</sub> Hf <sub>2</sub> O <sub>7</sub> phases <sup>58</sup>					
Phase	a (nm)	-ΔH <sup>o</sup> <sub>f</sub> (kJ/mol)	T <sub>m</sub> (K)	D <sub>mes</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	TEC × 10 <sup>-6</sup> /°C
La <sub>2</sub> Hf <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1.0776	-	2560	7.84	7.85
Pr <sub>2</sub> Hf <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1.0960	104	2610	7.90	9.13
Nd <sub>2</sub> Hf <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1.0648	85	2730	8.11	9.27
Sm <sub>2</sub> Hf <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1.0568	82	2760	8.20	10.60
Eu <sub>2</sub> Hf <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1.0540	-	2735	8.29	10.82
Gd <sub>2</sub> Hf <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1.0502	41	2790	8.34	-
Properties of the phases Ln <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>58</sup>					
Phase	a (nm)	-ΔH <sup>o</sup> <sub>f</sub> (kJ/mol)	T <sub>m</sub> (K)	D <sub>mes</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	TEC × 10 <sup>-6</sup> /°C
La <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1.0808	126.1	2160	5.89	9.129
Pr <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1.0714	120.3	2220	6.14	5.65
Nd <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1.0668	111.0	2320	6.28	11.717
Sm <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1.0594	106.8	2350	6.48	10.733
Eu <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1.0554	80.0	2350	6.63	9.347
Gd <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1.0528	75.8	2450	6.69	11.519

**Tableau 2.8.** Propriétés de composés types Ln<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et Ln<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, avec Ln : lanthanides [Andrievskaya 2008].

# **CHAPITRE 3**

## **DEMARCHE EXPERIMENTALE**

## **INTRODUCTION**

Ce chapitre présente la démarche expérimentale utilisée pour élaborer les matériaux et pour réaliser les tests d'oxydation sur les revêtements ultraréfractaires sélectionnés à la fin du chapitre 2.

Des tests d'oxydation sont réalisés au four solaire sur les systèmes de matériaux non oxydes massifs. Initialement, les mélanges de poudres de ces systèmes sont densifiés par frittage flash afin d'obtenir rapidement des échantillons cylindriques dont les dimensions sont adaptées à un chauffage homogène sur une surface de 10 mm<sup>2</sup>. L'équipement du four solaire permet d'élever la température de surface d'échantillons massifs au-dessus de 2000°C en quelques minutes sous air et sous un flux solaire incident constant. Grâce à cette technique, une comparaison des comportements en oxydation à haute température de ces revêtements est rendue possible. Selon la morphologie de surface obtenue après test, par exemple en termes de quantité de phases liquides en surface, des modifications de proportions des composés dans les matériaux peuvent être rapidement mises en évidence.

En parallèle, des tests d'oxydation peuvent être réalisés sur des composites modèles constitués d'une fibre de carbone revêtue par PVD d'un revêtement ultraréfractaire, au moyen d'un système de chauffage par effet Joule à haute température. Les composés déposés par PVD sur les fibres de carbone sont issus de la sélection des matériaux menée au chapitre 2. Les fibres de carbone ainsi revêtues sont chauffées par effet joule très rapidement pendant quelques secondes à quelques minutes à 1850°C sous vide secondaire et sous atmosphère oxydante avec une pression partielle de dioxygène de quelques kPa. Les processus de diffusion le long de l'interface revêtement PVD/substrat et de l'interface externe oxydant/revêtement peuvent être mis en évidence.

Par ailleurs, du fait de la différence de géométrie et de taille des matériaux testés, échantillons monolithiques et en couches minces, une adaptation des techniques de caractérisation physico-chimique est nécessaire.

## **PARTIE 1. TEST D'OXYDATION SUR MATERIAUX MASSIFS**

Les systèmes de matériaux non oxydes sélectionnés dans le chapitre 2, sont élaborés sous forme monolithique par frittage flash. Ensuite, ils sont soumis à des tests de résistance à l'oxydation, sous air à ultra haute température au four solaire. L'objectif de ces tests d'oxydation est de valider les scénarii d'oxydation et le choix des matériaux protecteurs proposés au chapitre 2.

### **I. ELABORATION DE SYSTEMES DE MATERIAUX PAR FRITTAGE FLASH**

L'intérêt de l'élaboration par frittage flash est de densifier rapidement les mélanges de poudres céramiques ou métalliques pour obtenir des matériaux massifs avec la conservation du rapport atomique initial (Hf ou Zr)/X, avec X élément ajouté au système de matériaux

frittés et avec une porosité minimale. En effet, il faut réduire la quantité de pores résiduels puisque lors des tests d'oxydation, la diffusion de l'oxygène à travers ces pores issus de l'élaboration accélère le phénomène d'oxydation, vers le cœur du matériau. Ce phénomène pourrait rendre difficile l'évaluation de la résistance intrinsèque à l'oxydation des matériaux.

## I. 1. FRITTAGE FLASH (Spark Plasma Sintering - SPS)

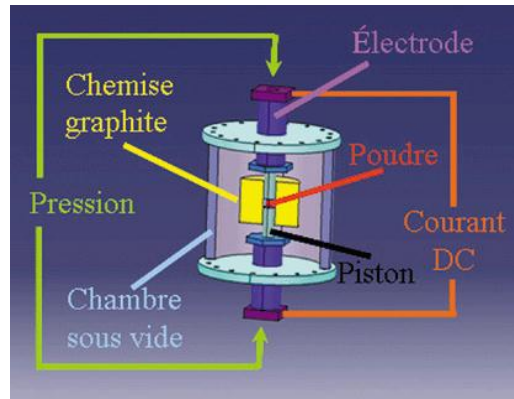
Le principal problème de matériaux se présentant sous forme de poudres, réside dans leur mise en forme. Après la réalisation du mélange de poudres et leur mise en forme à froid (par exemple, le compactage), le frittage consiste en un traitement thermique qui permet de consolider la pièce par formation de liaison entre grains sans fusion totale de ceux-ci. Cette soudure réalisée par diffusion de matière, s'accompagne d'une densification, c'est-à-dire d'une diminution du taux de porosité.

Les pastilles de systèmes de matériaux massifs utilisées pour les tests d'oxydation au four solaire doivent présenter une surface au moins égale à la surface irradiée par le flux solaire (soit  $10 \text{ mm}^2$ ). Il est également nécessaire d'avoir une épaisseur suffisante pour que tout le matériau ne se dégrade pas et pour qu'un gradient de température important s'établisse de la surface illuminée à celle du porte échantillon.

Le frittage flash a été choisi pour élaborer les systèmes de matériaux massifs répertoriés dans le chapitre 2 pour les raisons suivantes :

- Ce dispositif permet de réaliser des pastilles de 1,5 cm de diamètre et d'épaisseur de 5 mm.
- Des matériaux comme les carbures, les nitrures sont difficiles à densifier à cause de leurs liaisons covalentes. Les matériaux de cette étude doivent être frittés sans additif (ou adjuvant) pour éviter l'apport d'éléments étrangers qui pourraient par la suite modifier les mécanismes d'oxydation. La méthode SPS permet un frittage pour des températures plus faibles (quelques centaines de degrés en dessous) et surtout des temps de frittage significativement plus courts (quelques minutes) que lors de l'utilisation de méthodes conventionnelles. Cette méthode permet de fabriquer des matériaux à base de carbures, de nitrures de très bonnes propriétés mécaniques liées à une densification élevée proche de la valeur théorique [Hun Kim 2003].
- La différence majeure entre le pressage à chaud conventionnel et le frittage flash réside dans le fait que la source de chaleur n'est pas externe mais qu'un courant électrique appliqué via des électrodes passe à travers l'enceinte de pressage conductrice et également, dans les cas appropriés, à travers l'échantillon. Ce dispositif permet d'augmenter significativement la cinétique de frittage.





*Figure 3.1. Principe du frittage flash [Estournes 2006].*

Le frittage flash dont un schéma de principe est donné figure 3.1, est un procédé similaire au pressage à chaud conventionnel. Les précurseurs sont également introduits dans une enceinte permettant d'appliquer une pression uniaxiale lors du procédé. Ce dispositif, déjà commercialisé en grand nombre par Sumitomo Electric Industries au Japon, permet de soumettre l'échantillon à des pulses (3,3 ms) de courant électrique continu (typiquement 0-10 V, 1-5 kA) tout en appliquant une pression de plusieurs dizaines de MPa (jusqu'à 150 MPa) et ceci dans une gamme de température variant de l'ambiante jusqu'à 2000°C. Les expériences sont généralement réalisées sous vide mais il est possible de travailler sous atmosphère inerte (azote).

Différents paramètres peuvent être ajustés lors de la densification : rampe de montée en température, température de frittage, pression appliquée, intensité et série d'impulsions de courant [Estournes 2006]. Par exemple, le SiC monolithique a été fritté par SPS à différentes températures allant de 1000 à 1700°C sous une pression uniaxiale de 40 MPa pendant 10 min, sans ajout d'additif. La densité obtenue est de 98 % de la densité théorique à 1700°C. Les paramètres de frittage, dont la température de frittage, permettent d'optimiser la consolidation sans une croissance de grain significative [Munir 2004].

Les inventeurs de ce procédé ont attribué ces capacités de frittage à la production d'un arc ou d'une décharge électrique et d'un plasma entre les grains, d'où le nom de la technique. Au début du frittage, le plasma généré lors de la décharge nettoie la surface des grains de toute substance absorbée et la rend fortement réactive. Ainsi, la diffusion dans les joints de grains est plus importante favorisant le transfert de matière et donc le frittage. Cependant, l'existence ou tout du moins les preuves de l'existence du plasma dans cette boîte noire qu'est le frittage flash sont très difficiles à extraire. En effet, il est impossible de le visualiser lors d'une expérimentation [Guillard 2005].

Munir et al. ont proposé pour leur part une autre explication : seule l'application d'un champ électrique est à l'origine de cette densification rapide. Ce mécanisme repose sur les équations de l'électrostatique et sur la loi d'échange thermique de Fourier [Munir 2004].

Les tentatives de modéliser ou de comprendre le mécanisme de frittage flash sont relativement peu nombreuses dans la littérature et sont à confirmer. Pourtant, de nombreux matériaux (par exemple : les carbures ultraréfractaires tels que TiC, des oxydes tels que l'alumine transparente, des métaux tels que le zinc à grain ultra fins,...) ont été frittés par cette méthode et dans la plupart des cas avec des cycles bien plus brefs que pour les techniques conventionnelles de mise en forme [Estournes 2006].

Dans le cadre de cette étude, les matériaux sont élaborés à la plate forme nationale de frittage flash (Toulouse, France) sur l'équipement de référence *Dr. Sinter 2080 Sumitomo*.

## I. 2. PARAMETRES D'ELABORATION PAR FRITTAGE FLASH

Etant donné qu'il existe très peu de données thermodynamiques sur les différents constituants dans les mélanges à fritter notamment sur les borures et nitrures de terres rares utilisés, le cycle de frittage décrit en figure 3.2 est pris comme référence, seule la température finale de frittage est modifiée pour les essais, en fonction de la réfractarité des composés à fritter.

Les paramètres de température choisis sont : une montée à 600°C en 3 min, suivie d'une montée à la température de frittage avec une vitesse de 100°C/min, puis un palier à cette température pendant 5 min et enfin une descente à 600°C en 30 min puis l'arrêt du chauffage. Le choix de la vitesse de montée en température est optimisé de façon à éviter la croissance intergranulaire provoquant une porosité intragranulaire difficile à faire disparaître. En effet, la diffusion en volume est plus lente que celle aux joints de grains.

Une pression de 100 MPa est appliquée progressivement dès le début de la montée en température à 600°C pour refermer la majorité des pores restants et éviter une hétérogénéité de densification dans le matériau après le frittage. Ainsi, dès le début du frittage, un matériau globalement dense peut être obtenu, pour lequel le contact entre les grains est optimal.

Le refroidissement contrôlé permet une relaxation des contraintes résiduelles d'origine thermique et de changement de structure des phases présentes et aussi d'éviter la présence de fissures et de microfissures. Ces fissures pourraient être très néfastes lors des tests d'oxydation.

Tous les essais de frittage sont réalisés a priori sous vide sauf contre indication, pour limiter l'oxydation et des réactions possibles entre les différents constituants d'un mélange. Dans le cas d'un mélange à base de nitrures de terres rares, certains essais de frittage ont été réalisés sous argon (avec une pression totale de 1 atm) pour limiter la décomposition de ces nitrures à basse température entraînant la détérioration de la pastille.

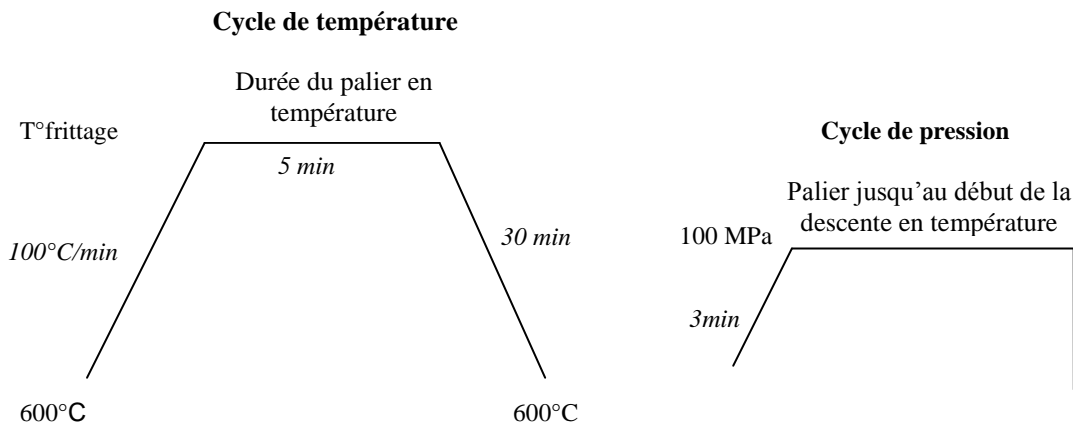
Par ailleurs, les courbes de déplacement des pistons de l'équipement de frittage flash, permettent de palier l'absence de données théoriques dans la détermination des températures de frittage, notamment dans le cas des mélanges de poudres à base de composés de terres rares. En effet, le suivi de la dérivée de déplacement des pistons en fonction de la température indique les différentes étapes dans le frittage (début et fin de frittage).

*Remarque* : lorsque les rapports atomiques initiaux (Zr ou Hf)/X (avec X l'élément métallique ajouté) évoluent dans un des matériaux étudiés (cf. Chapitre 2. III), les paramètres de frittage resteront identiques, ayant pour conséquence une évolution de la compacité. En effet, dans le cas d'un frittage réactif, des composés réfractaires formés in situ peuvent limiter le frittage et entraîner une faible compacité de la pastille (relativement à leur teneur dans la composition chimique finale). Un changement des paramètres de frittage peut modifier les phases formées durant le frittage. Par exemple, une élévation de la température de frittage peut modifier la nature des phases formées et leur réactivité par diffusion. Ce changement de température peut gêner la comparaison des comportements en oxydation d'un même système de matériaux avec des rapports atomiques initiaux différents. Par ailleurs, pour augmenter la compacité,

l'application, à très haute température, d'une pression uniaxiale supérieure à 100 MPa demeure compliquée à cause du fluage du graphite des moules de frittage. Les montées en température peuvent être plus rapides pour limiter certaines réactions in situ au frittage mais au détriment de la compacité de la pastille obtenue et également de la possible phase ultraréfractaire formée in situ.

Les moules et les pistons utilisés sont en graphite et fabriqués par la société Carbon Lorraine. Les pistons et le moule sont séparés de l'échantillon par du papyex (feuille de graphite) pour éviter tout collage.

Un revêtement de référence  $ZrB_2$ -20%vol SiC autour d'un composite C/C est également élaboré par frittage flash. Ce composite est placé dans le moule de frittage sur un lit de poudre, puis est recouvert de cette même poudre afin d'être totalement au centre de la pastille formée par frittage flash. Les pastilles de composites C/C sont fournies par Snecma Propulsion Solide (Le Haillan, France) sont de diamètre 10 mm, d'épaisseur 2 mm et de densité  $1,2 \text{ g.cm}^{-3}$ . Les conditions d'élaboration du revêtement autour du composite C/C sont identiques à celles du matériau massif (sans présence de composite C/C).



**Figure 3.2.** Cycle thermomécanique de frittage pris comme référence pour l'élaboration des systèmes de matériaux.

Après élaboration, les échantillons sont des pastilles de 15 mm de diamètre et de 5 mm d'épaisseur avec ou sans présence du composite. Avant le test d'oxydation, les échantillons sont polis et nettoyés à l'éthanol dans un bac à ultrasons pour d'une part éliminer la carburation de surface due à l'utilisation de papyex. D'autre part, une des faces des échantillons est polie miroir pour les analyses de microsonde. Par la suite, cette face ne sera pas exposée au flux solaire pour limiter la réflexion des rayons et pour obtenir un chauffage de surface de l'échantillon optimal.

## **II. TEST D'OXYDATION : LE FOUR SOLAIRE**

L'objectif des tests au four solaire est de comparer les comportements en oxydation des divers matériaux massifs afin d'établir un classement reliant la composition, domaine de température, épaisseur d'oxyde et consommé de matériau par oxydation.

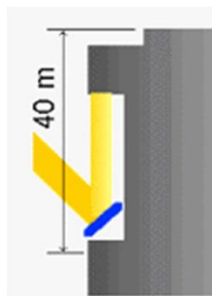
## II. 1. FOUR SOLAIRE



*Figure 3.3. Photographie optique du four solaire de puissance de 2 kW.*

Le four solaire utilisé dans l'étude (figure 3.3) est un de ceux d'Odeillo dans les Pyrénées Orientales en France. C'est un système de chauffage fondé sur la concentration des rayonnements lumineux émis par le soleil pour le chauffage de la surface des matériaux. Il permet des montées en température très rapides et très élevées sous air ambiant ou sous atmosphère contrôlée. Le flux solaire incident varie entre 800 et 1050  $\text{W.m}^{-2}$  dans le meilleur des cas. Dans cette étude, le flux solaire incident est de 970  $\text{W.m}^{-2}$ .

Le principe est la concentration des rayons solaires par des miroirs réfléchissants (figure 3.4). Un ensemble orientable de miroirs appelé héliostat, réfléchit les rayons solaires et les renvoie sur un miroir parabolique (figure 3.5) qui les concentre au foyer du four. L'héliostat est piloté de telle façon que le faisceau réfléchi éclaire toujours la même partie de parabole parallèlement à son axe. L'intensité du flux solaire direct est contrôlée par un atténuateur-obturateur à pales radiales piloté par ordinateur, sur le trajet du rayonnement concentré.



*Figure 3.4. Trajectoire des rayons lumineux.*

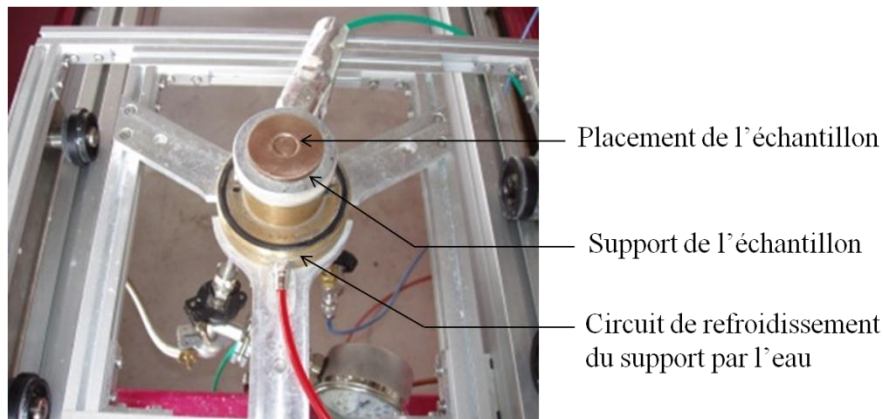


*Figure 3.5. Photographie du miroir parabolique au-dessus et support de l'échantillon en dessous.*

Le système utilisé est dit « petit four de 2kW ». Dans la zone focale du four, le coefficient multiplicateur du flux solaire incident est de  $15.8 \times 10^3 \pm 200$  et le flux solaire direct est donc de 15.5  $\text{MW.m}^{-2}$  dans cette étude.

L'échantillon est placé dans la zone focale du four de manière à avoir une irradiation sur 1,6  $\text{cm}^2$ , homogène sur environ 80% de cette surface (zone de diamètre d'environ 1cm). Il est disposé sur une platine d'aluminium refroidie par un circuit d'eau (figure 3.6). Seuls les phénomènes intervenants sur la surface chauffée de l'échantillon sont étudiés, le gradient de

température présent dans l'échantillon ne sera pas pris en compte pour l'interprétation des tests.



**Figure 3.6.** Dispositif de support de l'échantillon.

La mesure de la température en surface de l'échantillon est essentielle pour déterminer le mécanisme d'oxydation. Un pyromètre optique permet sans contact des mesures de surface, jusqu'à des températures très élevées.

Dans notre cas, les températures sont déduites des mesures d'émittance énergétique monochromatique ( $\lambda =$  longueur d'onde dans le domaine de l'infrarouge) : elle est notée  $M_n$  pour le corps noir et  $M_i$  le corps non noir.

En photométrie énergétique (thermique notamment), l'émittance énergétique est la densité de flux émise par rayonnement sur tout le spectre des longueurs d'ondes (émittance totale  $M_T$ ) ou entre deux longueurs d'ondes très proches  $\lambda$  et  $\lambda+d\lambda$  (émittance monochromatique  $M_{\lambda T}$ ). Elle se mesure donc en Watts par mètre carré et a pour expression :

- Pour un corps non noir (i) : 
$$M_i = \epsilon_i \sigma T_i^4 \quad (\text{eq.3.1})$$

- Pour un corps noir (n) : 
$$M_n = \epsilon_n \sigma T_n^4 \quad (\text{eq.3.2})$$

Avec :

$\sigma$  : constante de Boltzmann,  $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$

$\epsilon_i, \epsilon_n$  : émissivité respectivement de l'échantillon et du corps noir

$T_i$  et  $T_n$  : température respectivement de l'échantillon et du corps noir en Kelvin

Comme le pyromètre optique mesure l'émittance énergétique monochromatique, la température réelle de la surface de l'échantillon est donnée par la formule suivante :

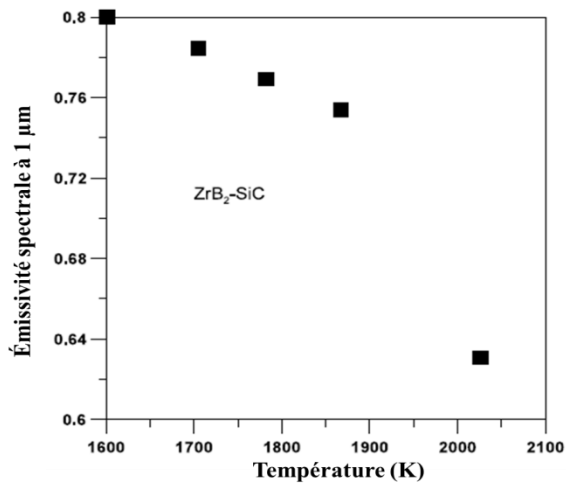
$$T_i = T_n \cdot (\epsilon_i)^{(-1/4)} \quad (\text{eq.3.3})$$

L'émissivité d'un matériau (souvent écrite  $\epsilon$ ), est le rapport entre l'énergie qu'il rayonne et celle qu'un corps noir rayonnerait à la même température. C'est donc une mesure de la capacité d'un corps à absorber et à réémettre l'énergie rayonnée. Dans le cas du corps noir, toute l'énergie électromagnétique qu'il reçoit est absorbée, sans être réfléchi, ni diffusée. Un

tel corps noir reçoit de l'énergie, s'il n'en émettait pas, sa température augmenterait indéfiniment. Ceci est irréaliste, un corps noir réémet donc l'énergie qu'il a absorbée sous forme de rayonnements électromagnétiques. La quantité d'énergie réémise dépend de sa température. Ainsi, la valeur de l'énergie émise est donnée en fonction de la température du corps noir. L'émissivité d'un corps noir est donc de 1 et pour un corps quelconque, de température uniforme, l'émissivité est strictement inférieure à 1.

L'émissivité dépend de plusieurs facteurs : la température, la direction du rayonnement et sa longueur d'onde. Parfois, par commodité de calcul, il est supposé qu'elle ne dépend pas de cette longueur d'onde. Cependant dans le cas des céramiques et du tungstène, cette approximation dite « des corps gris » est fautive. L'émissivité dépend également de paramètres intrinsèques au matériau tels que : la composition, l'homogénéité, l'état de surface. De manière générale dans les tables, les émissivités des différents matériaux sont données dans le spectre de longueurs d'onde du visible et à  $T=25^{\circ}\text{C}$ , donc inutilisable dans notre cas.

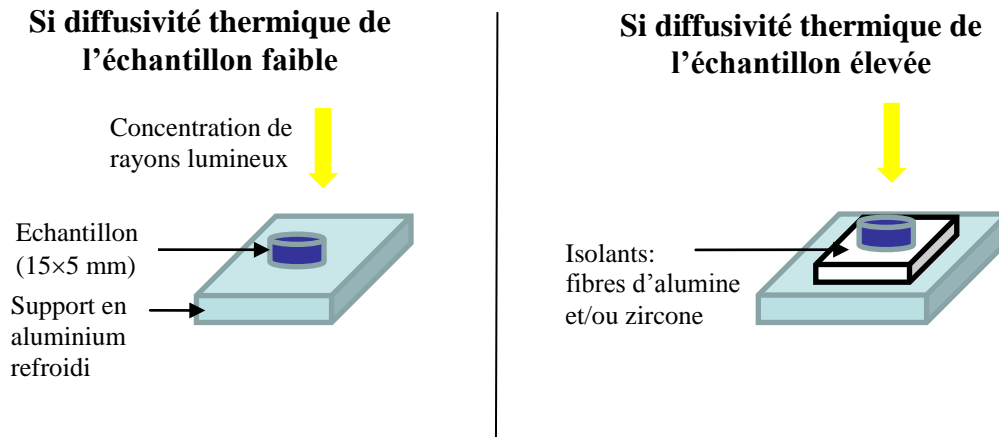
Dans la littérature, des valeurs d'émissivité sont données et utilisées pour avoir une valeur de température plus proche de celle effective. Par exemple, l'émissivité de ZrC, de ZrB<sub>2</sub> et de HfB<sub>2</sub>-20% vol SiC sont fixées respectivement à 0.6, 0.73 et 0.65 [**Jayaseelan 2010, Johnson 2004**]. Ces valeurs seraient celles obtenues pour une surface oxydée lors de tests d'oxydation sous air à des températures allant de 1750°C à 2300°C. Savino et al. ont réalisés des mesures d'émissivité au four à arc de l'université de Naples (Small Planetary Entry Simulator, SPES), sur des échantillons demi sphériques de ZrB<sub>2</sub>-SiC, la teneur en SiC n'étant pas précisée [**Savino 2010**]. Les conditions de test sont une température de 1780°C atteinte en 240 s avec un palier à cette température de 165 s, sous air (N<sub>2</sub> (80% m) et O<sub>2</sub> (20% m)). Des mesures d'émissivités ont été effectuées en utilisant les pyromètres suivants : un pyromètre Maurer GmbH Optoelektronik, Q-PMRS-65-d (gamme de température 800–2000°C, gamme spectrale 0.85–1.1; 0.95–1.1 μm; précision 1%) et un pyromètre monochromatique Maurer GmbH Optoelektronik, TMRS-85-2-d (gamme de température 1173–2273°C, gamme spectrale 0.85–1.1 μm, précision 1%), un pyromètre monochromatique Minolta, Cyclops 152A (gamme de température 550–3000°C, gamme spectrale 0.7–1.1 μm, précision 1%). La figure 3.7 représente l'évolution de l'émissivité mesurée en fonction de la température, la baisse soudaine de l'émissivité à partir de 1627°C s'explique par la présence d'oxydes en surface de l'échantillon dont les émissivités sont plus basses. Ces valeurs mesurées sont en accord avec celles fixées auparavant à une température proche de 1700°C. Il faut cependant noter que lors de tests d'oxydation à une température supérieure à 2000°C, les émissivités sont considérées identiques à celles mesurées à 1700°C, en supposant qu'une couche d'oxyde soit déjà formée [**Savino 2010**].



**Figure 3.7.** Mesures de l'émissivité spectrale en fonction de la température pour un échantillon  $ZrB_2-SiC$  testé au four à arc à 2053 K, pendant 165 s sous air (temps de montée en température 240 s) [Savino 2010].

Lors du chauffage au four solaire, ne connaissant pas l'émissivité des différents matériaux dans ces conditions de températures et de longueur d'onde, le pyromètre optique utilisé a été calibré avec une émissivité égale à 1 pour donner une lecture directe de la température correspondant à un corps noir. Ainsi, dans le cas d'un pyromètre monochromatique, celui-ci indique la température minimum atteinte puisque la température du corps noir est toujours inférieure à la température réelle de la surface de l'échantillon.

Le chauffage des échantillons met en évidence différents comportements thermiques (figure 3.8): si la diffusivité thermique de l'échantillon est élevée, il est difficile d'obtenir une température de test élevée sans isolation thermique de l'échantillon (par rapport au support refroidi). Le tableau 3.1 présente des valeurs des diffusivités thermiques des différents composés présents dans  $ZrB_2-SiC$  lors des tests d'oxydation, données dans les conditions standards. Par exemple, une fois que la surface de cet échantillon est oxydée, la température de surface obtenue est plus élevée. Par ailleurs, pour obtenir une reproductibilité entre tous les échantillons testés, le flux solaire incident est maintenu constant pendant le test. Ce flux est réglé en fonction de l'ouverture des obturateurs. La durée des essais est assez rapide (maximum 10 min) pour que le flux ne varie pas entre la montée en température et la fin du palier à la température de test.



**Figure 3.8.** Schéma des installations utilisées pour l'isolement thermique des échantillons du support pendant la mise en température au four solaire.

Composés	Diffusivité thermique ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
ZrB <sub>2</sub>	$2,42 \cdot 10^{-5}$
SiC $\alpha$	$1,95 \cdot 10^{-5}$
ZrO <sub>2</sub> cubique	$7,75 \cdot 10^{-7}$ pour $\rho=5800 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ $7,44 \cdot 10^{-7}$ pour $\rho=6045 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
SiO <sub>2</sub>	$7,96 \cdot 10^{-7}$ pour $\rho=2202 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ $6,61 \cdot 10^{-7}$ pour $\rho=2650 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

**Tableau 3.1.** Valeurs des diffusivités thermiques des différents composés présents dans ZrB<sub>2</sub>+SiC lors des tests d'oxydation, données dans les conditions standards.

Quelques remarques techniques sur la mesure de la température :

- L'approximation des corps gris ne fonctionnant pas pour les oxydes métalliques, il serait possible de travailler avec un pyromètre bi- voire tricolore pour avoir la mesure de la température réelle. Cependant, pour mesurer la température sur la face insolée de l'échantillon, il ne faut pas qu'il y ait de réflexion du flux solaire par le matériau à la longueur d'onde de mesure. Le pyromètre optique doit être utilisé à  $2,7 \mu\text{m}$  car la Terre ne reçoit pas de rayonnement solaire à cette longueur d'onde. Ce pyromètre optique est appelé solarblind et actuellement, il n'existe pas de pyromètre de ce type bi- voire tricolore. Le pyromètre Solarblind est calibré avec une émissivité de 1. Il donne alors une lecture de la température de corps noir, inférieure à la température réelle de l'échantillon. Par exemple, si l'émissivité de ZrB<sub>2</sub>-20% vol SiC est proche de 0.65 [Johnson 2004] et la température corps noir de surface mesurée de  $2200^\circ\text{C}$  alors la température réelle de surface du matériau est proche de  $2480^\circ\text{C}$ .
- Le pyromètre optique peut être calibré pour donner la température de la zirconie au lieu de la température de corps noir. Le but est d'obtenir des températures en surface des échantillons oxydés les plus proches de la réalité. Cependant, les émissivités de la zirconie sont inconnues pour des températures supérieures à  $2000^\circ\text{C}$ . En effet, les mesures d'émissivités sont généralement faites jusqu'à  $1600^\circ\text{C}$  sous vide puis elles sont extrapolées à plus haute température. Mais les calculs théoriques sont généralement inefficaces à cause de changement de structures cristallines, d'états de



surface,... Il est donc plus fiable de travailler en température minimale, donnée pour un corps noir.

- Un thermocouple pourrait être placé en dessous de l'échantillon (figure 3.8) pour avoir une information supplémentaire sur le gradient thermique lors du chauffage de la surface de l'échantillon. Cependant, les températures atteintes en dessous de l'échantillon sont supérieures à 2050°C (fusion de l'alumine) et l'utilisation d'un thermocouple est impossible sous air.
- Un thermocouple classique pourrait être utilisé entre le support en aluminium et la zircone (figure 3.8) servant à l'isolation thermique de l'échantillon. Il existe une forte dissipation thermique due à la présence de plusieurs gradients thermiques importants : dans la couche d'oxydes, dans le matériau résiduel et la zircone entraînant alors un calcul de variations de température trop incertain, à travers une telle superposition de matériaux.
- Les mesures de températures d'arrivée et de sortie d'eau sont très difficiles à mettre en place et non pertinentes. De manière générale la température ne varie pas plus de 2°C avec une erreur relative de 3 à 4%.

## **II. 2. PARAMETRES DU TEST D'OXYDATION**

L'objectif du test d'oxydation au four solaire est de soumettre la surface des échantillons à un flux solaire direct constant de 15.5 MW.m<sup>-2</sup>. Lorsque la température corps noir (notée T<sub>cn</sub>) de la surface de l'échantillon se stabilise, le chauffage est maintenu constant pendant 3 min. Par exemple, le temps de montée en température corps noir à 2400°C de la surface du matériau de référence ZrB<sub>2</sub>-20%vol SiC est de 2 min 30 s en moyenne dont : 1 min pour atteindre 2000°C et 1min 30 pour atteindre 2400°C. Pour quelques matériaux nommés par la suite, le flux solaire direct et le temps de palier en température sont différents de ceux écrits précédemment à cause de perturbations du flux solaire durant les tests d'oxydation. Par ailleurs, le refroidissement à température ambiante n'est pas contrôlé : lors de la coupure du flux solaire, la rampe de descente en température est de l'ordre de 1000°C/min. Le matériau peut conserver la microstructure et la composition chimique obtenues à haute température. Les tests sont réalisés sous air ambiant avec P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> compris entre 0.45 et 0.65 kPa.

Par ailleurs, n'ayant pas réalisé de tests avec différents temps de maintien en température, le régime d'oxydation ne peut être décrit en terme de comportement parabolique ou linéaire. Les vitesses de formation d'oxyde ou de consommation de matériau sont donc données en épaisseur pour 3 min de palier à la température maximale de test atteinte.

## **III. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES MATERIAUX MASSIFS**

Les microstructures et les compositions chimiques des surfaces et des sections transverses des échantillons avant et après test, sont observées et analysées au Microscope Electronique à Balayage MEB (Quanta 400 FEG, FEI) associé à l'analyse chimique **EDX**, à la

microsonde de Castaing (EPMA Cameca SX 100) et par diffraction des Rayons (X PW 1820 Bragg Brentano geometry  $\theta/2\theta$ , Philips).

Le MEB permet de détecter la présence de défauts (porosité et fissures) et la répartition des phases par contraste chimique. La microanalyse EDX détermine de manière qualitative les éléments constituant les échantillons observés sur des surfaces de l'ordre de  $2 \text{ mm}^2$ .

La microsonde apporte une analyse chimique semiquantitative pour suivre l'évolution de composition par rapport à la composition initiale, notamment lors de l'oxydation (et leurs localisations). Les concentrations en pourcentage atomique des éléments sont déterminées sur des surfaces de l'ordre de  $1 \text{ mm}^2$ . Elles sont représentées par une échelle de couleurs variant du rouge au noir, c'est du pourcentage le plus élevée au plus bas. Ainsi, les rapports de pourcentage atomique donnés dans cette étude (cf. chapitre 5) comportent une incertitude associée à cette méthode.

La diffraction des rayons X permet d'identifier les phases présentes en surface des échantillons avant le test d'oxydation. Après ce test, la surface oxydée sans polissage préalable est directement analysée par la diffraction des rayons X pour éviter toute réaction post test qui pourrait changer la nature des phases (notamment en ce qui concerne les borates très instables sous atmosphère humide). La surface des échantillons étant rugueuse, cette analyse dans cette étude est qualitative et permet seulement l'identification des principales phases.

## **PARTIE 2. TEST D'OXYDATION SUR COMPOSITE MODELE**

Le composite modèle est constitué d'une fibre de carbone revêtue d'un matériau ultraréfractaire tels qu'un carbure ou un métal, appartenant aux systèmes de matériaux non oxydes protecteurs à l'oxydation à haute température proposés dans le chapitre 2. Les tests à haute température sous vide et sous atmosphère oxydante de ces composites modèles permettent de mettre en évidence d'une part l'interaction du substrat carboné et du revêtement et d'autre part la diffusion de l'oxygène à travers ce dernier reliée à sa microstructure.

### **I. ELABORATION DE REVETEMENTS PAR PVD**

Le revêtement en couche mince du composite modèle est élaboré par PVD (Dépôt Physique en phase Vapeur) sur une fibre de carbone. Cette technique de dépôt permet un contrôle de la microstructure du revêtement déposé. Cependant, elle est unidirectionnelle et nécessite donc une mise en place de plusieurs étapes de dépôt pour obtenir un revêtement continu et adhérent autour de la fibre afin que celui-ci soit protecteur à l'oxydation à haute température.

#### **I. 1. GENERALITES**

La technique d'élaboration du revêtement sur fibre choisie est la PVD. Les dépôts sont réalisés avec deux équipements de pulvérisation cathodique magnétron : RF Leybold L560 et Plassys MP 500 (annexe 1).

La technique PVD est très intéressante pour faire une étude exploratoire des matériaux à choisir puisqu'il suffit de changer la cible pour changer la nature chimique du dépôt. Avec cette méthode, le dépôt se fait par condensation de vapeur, selon les conditions de pression et de température qui détermineront le degré de diffusion superficielle ou de recristallisation c'est-à-dire la microstructure finale du revêtement. De plus, de nombreux matériaux peuvent être déposés par PVD sous forme amorphe ou cristallisée, par simple maîtrise des paramètres de dépôt.

Cependant, ce procédé est difficilement industrialisable pour des pièces de géométrie complexe (méthode de dépôt directionnelle). Il faudrait aussi des temps de dépôts très longs pour revêtir des pièces de composites C/C utilisées : la vitesse de dépôt d'un carbure est l'ordre de 1 à 10 nm/min. L'avantage majeur de la technique PVD reste sa flexibilité et le contrôle de la microstructure.

## I. 2. INFLUENCE DE PARAMETRES DE DEPOTS SUR LA MICROSTRUCTURE DU REVETEMENT

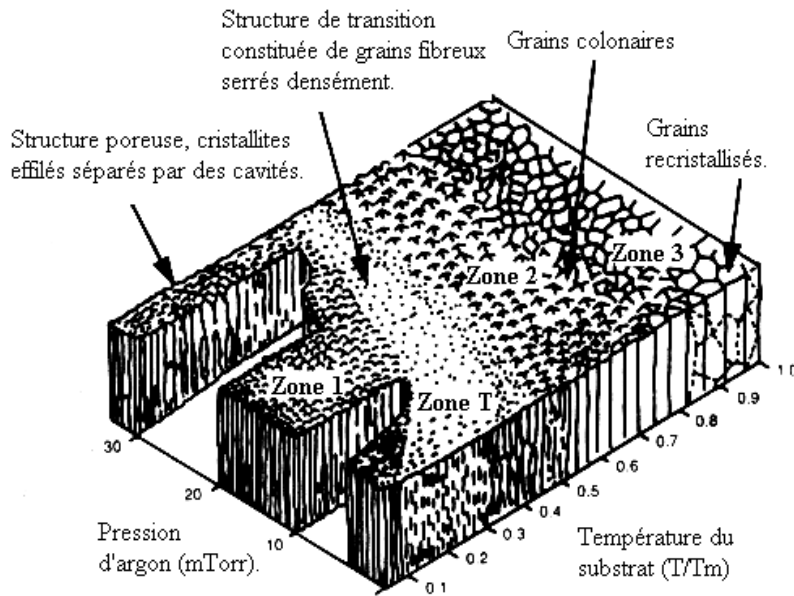
Plusieurs paramètres sont importants dans la maîtrise de la microstructure du matériau déposé par PVD :

### I. 2. 1. Températures de fusion et de dépôt du matériau

Le paramètre  $\alpha$ , égal au rapport de la température de travail sur la température de fusion  $T_f$  du matériau déposé, renseigne sur la cristallinité et la texturation du revêtement. Les couches minces élaborées par dépôt physique en phase vapeur se forment par condensation sur des substrats dont la température est inférieure à la température de fusion  $T_f$  du matériau. Le processus se produit donc hors équilibre et le choix de la température du substrat joue un rôle important dans le processus de croissance de la couche.

Le modèle SZM (Structure Zone Model) développé par Movchan et Demchishin modifié par Thornton (figure 3.9) propose, en fonction de la valeur de  $\alpha$ , trois zones de développement différent de la microstructure au cours de dépôts de couches minces par PVD [Thornton 1977] :

- La zone 1 correspond à des substrats à basse température ( $\alpha < 0,4$ ). Peu d'éléments peuvent diffuser. Des colonnes effilées dont le sommet forme des dômes et entre lesquelles subsistent des cavités sont observées.
- La zone 2 correspond à  $0,4 < \alpha < 0,8$ . Elle est caractérisée par des colonnes serrées entre lesquelles il n'y a plus de cavités. De ce fait, la surface est plus lisse que celle de la zone 1. La taille des grains dépend beaucoup de la température car la diffusion des atomes de surface est très sensible à l'activation thermique.
- La zone 3 correspond à  $0,8 < \alpha < 1$ . la croissance des grains est contrôlée par les processus d'autodiffusion de l'ensemble substrat-couche. La couche du dépôt est très cristallisée et dense.



**Figure 3.9.** Evolution de la microstructure du dépôt PVD selon la valeur de  $\alpha$  ( $\alpha = T \text{ de travail} / T_f$  du matériau déposé), et la pression de travail [Thornton 1977].

### I. 2. 2. Pression de travail

La vitesse de dépôt augmente avec l'accroissement de la pression. Toutefois, du fait du travail dans le seul domaine des faibles pressions (0,1 à 1 Pa), ce paramètre est rarement utilisé pour augmenter la vitesse de dépôt. Le paramètre de pression est à relier avec le libre parcours moyen  $\lambda$  des atomes en phase gazeuse de la cible vers le substrat, puis en surface du substrat ( $\lambda$  est inversement proportionnel à la pression).

Lorsque le libre parcours moyen  $\lambda$  est long ( $0,1 < P < 0,5$  Pa), la trajectoire des particules est directe avec une vitesse incidente élevée. L'énergie cinétique des particules incidentes étant élevée, la relaxation est longue et large sur la surface du substrat provoquant une couche dense et cristallisée. Aux pressions plus élevées (environ 0,5 Pa) les collisions induisent un type de condensation dans lequel il se peut que toutes les surfaces du substrat soient recouvertes. Lorsque que le libre parcours moyen  $\lambda$  est court ( $0,5 < P < 1$  Pa), il apparaît de nombreux chocs entre les particules incidentes qui n'ont plus de trajectoires directes mais aléatoires. Ces particules perdent de la vitesse et leur énergie cinétique devient faible entraînant un temps de relaxation court sur la surface du substrat. Les dépôts deviennent donc colonnaires et peu denses.

### I. 2. 3. Rugosité du substrat

L'importance des phénomènes de diffusion et de la rugosité du substrat a pu être vérifiée en déposant dans les mêmes conditions des matériaux ayant des coefficients de diffusion différents et en utilisant des dispositifs faisant varier l'angle d'incidence des atomes durant le dépôt [Soro 1998, Sheppard 1991, Thornton 1977].

Les atomes arrivant à la surface deviennent des adatoms en transférant leur énergie au substrat (atomes libres diffusant sur la surface, c'est à dire en cours de relaxation). Ils peuvent

diffuser sur la surface avant de s'incorporer dans des sites favorables. Par la suite, la diffusion dans le volume pourra conduire à un réarrangement des atomes sur la surface du solide. Il faut donc idéalement que le substrat ait une géométrie plane et lisse.

Les adatoms peuvent également être désorbés de la surface. L'énergie de sublimation alliée aux énergies d'activation des phénomènes de diffusion en surface et en volume, a pour effet de contrôler le développement de la morphologie et de la structure du dépôt.

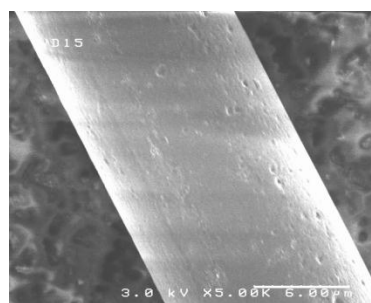
Ainsi, une surface très rugueuse tend à générer des grains fibreux et mal définis, avec peu d'espace vide entre eux. Dans cette zone, la diffusion de surface des adatoms est juste suffisante pour supplanter les effets de la rugosité de surface qui contrôlent la microstructure du dépôt. Ainsi, la croissance du dépôt est colonnaire.

En résumé, pour obtenir des dépôts dont les propriétés sont proches de celles du matériau massif, il conviendra de travailler à basse pression (pression totale de 0.5 Pa) et éventuellement aux températures les plus élevées possibles sur des substrats plans sans rugosité.

## **II. SPECIFICITE DU DEPOT SUR FIBRE**

### **II. 1. PREPARATION DES SUBSTRATS**

Le substrat est une fibre de carbone commerciale (XN05, Nippon Graphite Fiber). Elle est choisie à cause de : sa section régulière et parfaitement circulaire de diamètre de  $11\pm 1 \mu\text{m}$ , ses caractéristiques isotropiques, afin d'améliorer l'accrochage du dépôt [Michaux 2007]. A la surface de la fibre, il apparaît des cavités de taille nanométrique qui ne devraient pas perturber l'adhérence du dépôt de manière catastrophique puisque que les épaisseurs déposées seront de l'ordre de  $900\pm 250 \text{ nm}$ .

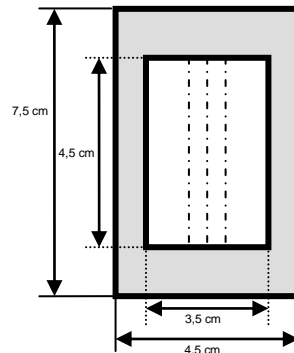


*Figure 3.10. Image MEB de la surface d'une fibre de carbone XN05.*

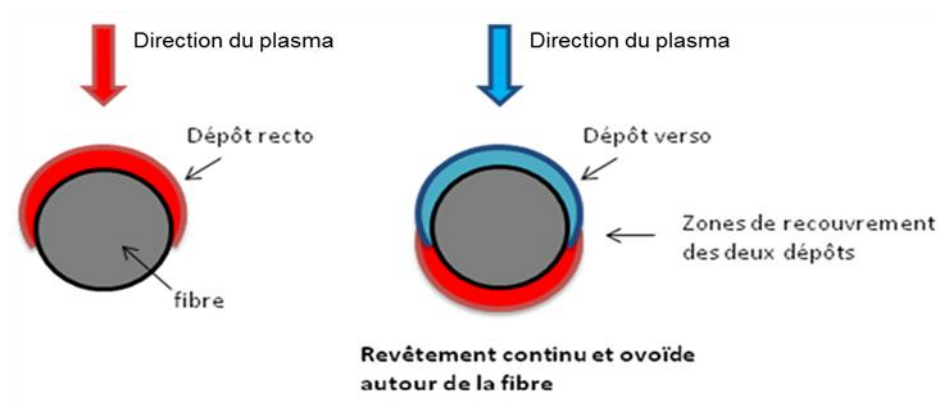
Etant donné que la PVD est une technique de dépôt directionnelle, une méthodologie en trois étapes est choisie pour réaliser les dépôts sur des formes cylindriques.

Tout d'abord, comme sur la figure 3.11, les fibres sont collées sur un cadre rectangulaire de graphite par leurs extrémités avec un ciment carbone (Cement C34 fabriqué par UCAR). Puis, en seconde étape, le premier dépôt est réalisé sur le recto du cadre (figure 3.12). Cependant, un seul côté des fibres est revêtu, celui directement exposé au plasma. Ainsi, la troisième étape consiste à retourner le cadre de fibres pour déposer le matériau sur le second côté des

fibres (le verso du cadre). Grâce à ce procédé en plusieurs étapes, les deux côtés des fibres sont revêtus (figure 3.12). Ce procédé peut être réalisé à différentes températures ; le cadre de graphite avec les fibres peut être chauffé par radiation infrarouge par l'arrière (le côté qui n'est pas exposé directement au plasma). Le chauffage des fibres durant le dépôt par PVD, permet un meilleur contrôle de la microstructure du revêtement. Par ailleurs, une zone d'interdiffusion peut être créée entre la fibre et le dépôt afin d'intensifier l'adhésion.



**Figure 3.11.** Montage des fibres de carbone collées sur le cadre de graphite afin d'effectuer les dépôts recto/verso par PVD.



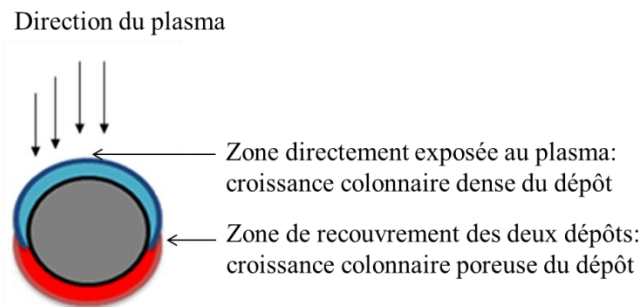
**Figure 3.12.** Représentation schématique du revêtement obtenu par PVD effectué de manière recto-verso sur une fibre.

## II. 2. MORPHOLOGIE DES REVETEMENTS PVD

Par ce procédé de dépôt en plusieurs étapes décrit précédemment (cf. Partie 2 .II. 1), le revêtement est continu et ovoïde autour de la fibre. La microstructure du dépôt est hétérogène autour de la fibre (figure 3.13). Sur les zones directement exposées au plasma, la surface de la fibre (rayon de courbure très grand) peut être assimilée à une surface plane. La microstructure du revêtement est relativement dense puisque la diffusion surfacique des atomes déposés est favorisée. En revanche sur les zones de recouvrement des deux dépôts, l'épaisseur du revêtement est plus faible. La microstructure devient poreuse due à l'inclinaison de la surface du substrat par rapport à la direction du plasma ; la diffusion surfacique des atomes déposés est très limitée.

Une élévation de la température du dépôt doit permettre d'une part de créer une zone de

diffusion à l'interface revêtement/substrat et d'améliorer l'adhérence du dépôt. D'autre part, elle doit favoriser une croissance colonnaire des grains relativement dense du dépôt d'après le modèle SZM [Thornton 1977] (cf. Partie 2. I. 2. 1).



**Figure 3.13.** Représentation schématique de la relation entre l'orientation des surfaces exposées au plasma (PVD) et la microstructure du revêtement sur la fibre de carbone.

### II. 3. ADHERENCE DES REVETEMENTS

Pour favoriser l'adhérence du dépôt sur la fibre de carbone, il faut privilégier l'accrochage chimique entre les éléments du dépôt et du substrat. Trois méthodes ont été testées :

- le dépôt d'une couche intermédiaire de 100 nm entre le substrat : ce dépôt est plus adhérent au substrat ou plus ductile que le revêtement à déposer ;
- un traitement thermique post dépôt au matériau pour créer une zone d'interdiffusion in situ entre le dépôt et le substrat ;
- un dépôt à chaud pour créer une zone d'interface de diffusion des éléments directement pendant le dépôt.

### III. REVETEMENTS ETUDIÉS

Les matériaux déposés sont le carbure de zirconium et les métaux réfractaires, l'hafnium et les alliages d'hafnium et de tantale, susceptibles d'être utilisés pour leur résistance à l'oxydation à très haute température ( $T \geq 2000^\circ\text{C}$ ). Ces matériaux appartiennent aux systèmes de matériaux non oxydes sélectionnés dans le chapitre 2 comme revêtements protecteurs à l'oxydation à haute température. Seuls ces matériaux sont déposés par PVD dans cette étude en raison des disponibilités faibles de cibles de matériaux et de leur prix élevé, par exemple pour les composés de terres rares et les composés d'hafnium.

Différents types de dépôts ont été élaborés par PVD :

- Le dépôt simple d'un seul composé ou élément (épaisseur de 700 nm ou 1,2  $\mu\text{m}$ ). Les matériaux déposés sont l'hafnium, le zirconium et le carbure de zirconium.



- Le dépôt bicouche formé d'une couche d'accrochage de 100 nm ou de 400 nm de zirconium puis du dépôt de carbure de zirconium. L'épaisseur totale des dépôts bicouches est de 1.2  $\mu\text{m}$ . Cette couche de zirconium peut adapter les coefficients de dilatation entre le revêtement ZrC et la fibre de carbone (tableau 3.2).
- La copulvérisation de deux métaux. L'idée est de déposer simultanément deux métaux afin de former un alliage métallique de composition parfaitement homogène. Deux compositions d'alliage Hf-Ta sont déposées : dans le premier cas, le rapport atomique Hf/Ta est égal à 2.7 et il est égal à 8.1 dans le deuxième cas. Les deux compositions de l'alliage Hf-Ta sont respectivement notées Hf-Ta (2.7) et Hf-Ta (8.1). Le rapport atomique Hf/Ta=2.7 est le même que celui du rapport Zr/Si dans le matériau de référence ZrB<sub>2</sub>-20% vol SiC utilisé pour les tests d'oxydation au four solaire.

Matériaux	Coefficient de dilatation thermique ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )
ZrC	6,8
Zr	5,5
Hf	5,9
Fibre C	0.82

**Tableau 3.2.** Valeurs des coefficients de dilation de la fibre de carbone et des composés simples, déposés par PVD.

Le tableau 3.3 résume les valeurs choisies des paramètres de dépôts sur les fibres de carbone XN05. Les premiers dépôts simples d'hafnium, de zirconium et de carbure de zirconium sont réalisés avec l'équipement de pulvérisation cathodique magnétron RF Leybold L560, à température ambiante. Ils ont permis d'évaluer la faisabilité de dépôts PVD sur fibres. Les matériaux déposés avec l'équipement de pulvérisation cathodique magnétron RF 13.56 MHz Plassys MP 500, sont réalisés à différentes températures de consigne du substrat en vue d'améliorer l'adhérence et la microstructure des dépôts. Ces derniers revêtements élaborés sur l'équipement Plassys MP 500 sont ensuite testés sous atmosphère oxydante à haute température.

Par ailleurs, toutes conditions de dépôts étant égales par ailleurs, la vitesse de dépôt dépend du matériau, celle des carbures est plus faible que celle des métaux. Par exemple, la vitesse de dépôt du carbure de zirconium est de 9  $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$  et celle du zirconium est de 18  $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ .

		Equipement de pulvérisation cathodique magnétron RF (diamètre des cibles : 75 mm)			
		Leybold L560	Plassys MP 500		
Matériaux déposés		Hf, Zr, ZrC	Hf	Hf-Ta (copulvérisation) Hf-Ta (2.7)    Hf-Ta (8.1)	
Paramètres de dépôt	Vitesse de dépôt (nm.min <sup>-1</sup> )	9 (Hf et Zr) et 18 (ZrC)	10	8	8
	Densité de puissance réelle (W.cm <sup>-2</sup> )	2.25	1.15	Hf : 1.15 Ta : 0.75	Hf : 1.15 Ta : 0.5
	Distance cible-substrat (mm)	70	100		
	Température consigne de dépôt (°C)	25	25 ; 250 ; 500 ; 700		
	Epaisseur déposée (µm)	1.2	0.7		
	Pression de la chambre (Pa)	4.10 <sup>-5</sup>			
	Pression de travail (Pa) (débit d'argon purifié 50 sccm)	0.5			

**Tableau 3.3.** Récapitulatif des valeurs choisies des paramètres de dépôts pour les matériaux déposés sur les fibres de carbone XN05 avec les équipements PVD magnétron Leybold L560 et Plassys MP 500.

#### **IV. TEST D'OXYDATION : LE CHAUFFAGE PAR EFFET JOULE**

Le bâti de l'appareil de chauffage par effet Joule est représenté sur la figure 3.14. Le chauffage est généré par effet Joule c'est-à-dire par un courant électrique circulant à travers le composite modèle (fibre avec revêtement), (figure 3.15) [Grandclaudron 2006].

A très haute température, le chauffage des composites modèles sous ultra vide permet d'étudier les phénomènes de diffusion du carbone à l'interface fibre/revêtement. Par ailleurs, lors du chauffage de ces composites modèles sous atmosphère oxydante, la diffusion réactive de l'oxygène en surface du revêtement à haute température est suivie.

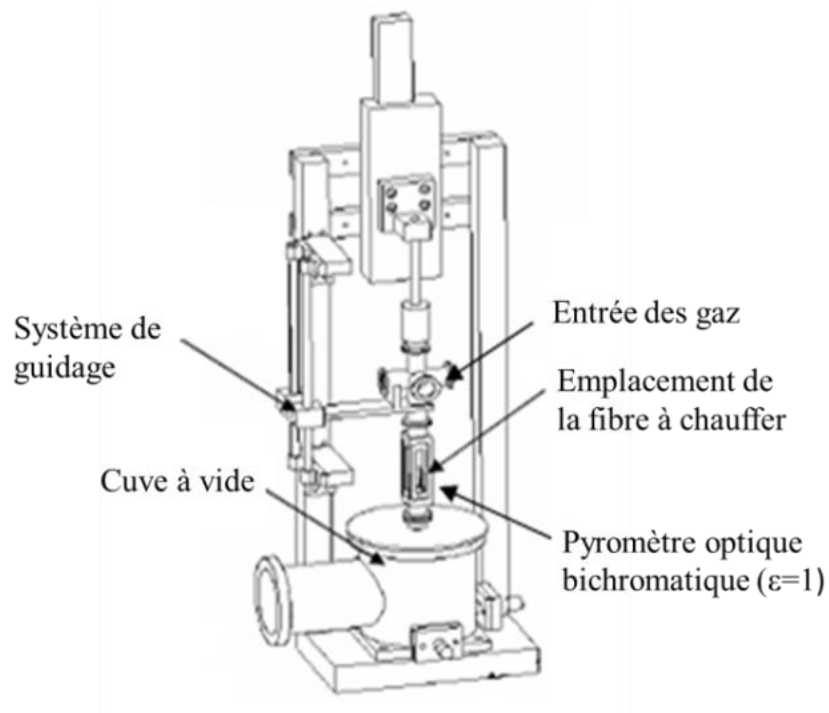
Les paramètres de test de composites modèles chauffés par effet Joule sous ultra vide et sous atmosphère oxydante sont présentés ci-dessous.

Sous ultra vide dynamique, la pression totale de travail est inférieure à 10<sup>-3</sup>.

Sous atmosphère oxydante sèche, les tests sont réalisés à basse pression ; la pression totale de travail est fixée à 4 kPa. En atmosphère oxydante, les débits pour l'oxygène et l'argon sont respectivement 2.5 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> et 497.5 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> (pour un débit total de 500 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>). Ainsi, la pression partielle d'oxygène est fixée à 0.02 kPa.

Dans les deux cas (sous vide secondaire et sous atmosphère oxydante), la température de la surface du revêtement est mesurée par un pyromètre optique bichromatique. La température est uniforme le long de la fibre (25 mm).

Durant le chauffage par effet Joule, la température atteinte à la surface du revêtement dépend de la résistivité électrique du matériau. Par exemple, la résistivité électrique de  $\text{HfO}_2$  est de  $5 \times 10^{15} \mu\Omega \cdot \text{cm}$ , alors que celle d'Hf est de  $33.08 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  (à  $20^\circ\text{C}$ ). Au regard des valeurs des résistivités électriques des différents matériaux, le courant devrait passer préférentiellement à travers le revêtement métallique au commencement du test, puis progressivement à travers la fibre (dont la résistivité électrique est de  $26 \times 10^8 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  [**Sauder 2002**]) lorsque le revêtement devient isolant en s'oxydant. Par conséquent, durant le test sous vide secondaire, une tension appliquée de 80 V au microcomposite permet d'atteindre une température de surface supérieure à  $1850^\circ\text{C}$ . Cette tension est imposée pendant 5 s après un temps de montée de 5 s. Sous atmosphère oxydante, pour atteindre cette température (due au refroidissement de la surface de la fibre par le flux gazeux), une tension de 100 V doit être appliquée. Cette tension est maintenue pendant 5 s (la rampe de montée, 50 à 100 V, dure 5 s avec des pas à 70, 80, 88, 94 V).



**Figure 3.14.** Représentation schématique du bâti du chauffage par effet Joule [Grandclaudron 2006].



**Figure 3.15.** Photographie d'une fibre de carbone chauffée à 1600°C par effet Joule [Grandclaudron 2006].

## **V. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES MATERIAUX DE REVETEMENTS**

Les dépôts seront caractérisés avant et après oxydation : en analysant les évolutions d'épaisseur, de masse, de morphologie, de structure, de cristallisation, de nature de phases en présence, d'étendue des joints de grain (pouvant jouer le rôle de court circuit de diffusion)... (Annexe 3.2. Techniques de caractérisation)

Les revêtements testés sous atmosphère oxydante à haute température sont caractérisés en termes de morphologie et de microstructure au microscope à balayage électronique (MEB). Les sections et les surfaces des revêtements sont observées au MEB. La composition chimique de ces dépôts est déterminée par spectroscopie des électrons Auger (AES, VG microlab 310F) couplée à un décapage ionique à l'argon et une analyse EDX. Les profils de concentrations atomiques de chaque élément (Hf, Ta, C et O) sont réalisés grâce à un couplage avec un décapage ionique (pendant 6 min pour nettoyer la surface avant l'analyse chimique) en prenant comme référence la vitesse de décapage de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Pour connaître la composition chimique et l'épaisseur des revêtements, les sections polies des fibres revêtues sont préparées en utilisant la technique du cross polisher. Par ailleurs, pour mettre en évidence la répartition et la nature chimique des grains à l'échelle nanométrique, les échantillons sont observés au microscope à transmission électronique (MET Philips CM30ST LaB<sub>6</sub> 300kV).

## **CONCLUSION**

Deux types d'échantillon sont étudiés en oxydation à ultra haute température. D'une part, les systèmes de matériaux non oxydes sélectionnés au chapitre 2 sont testés sous forme monolithique pour valider leur choix. D'autre part, les composites modèles, constitués d'une fibre de carbone revêtue d'un dépôt notamment métallique permettent de valider l'application de certains matériaux comme revêtement. Les matériaux massifs de taille centimétrique sont élaborés par frittage flash et les composites modèles de taille micrométrique sont réalisés par dépôt PVD (en particulier par pulvérisation cathodique magnétron).

Pour atteindre les températures de test d'oxydation appartenant au domaine des ultra hautes températures, le choix des techniques de test est restreint : le four solaire est utilisé pour tester les matériaux massifs à une température supérieure à 2000°C et le chauffage par effet Joule pour tester les dépôts sur fibre de carbone jusqu'à 1850°C.

Les techniques de caractérisations physico-chimiques sont adaptées à la taille et à la géométrie des échantillons. Ces derniers sont caractérisés avant et après oxydation à haute température en termes de microstructure, de composition chimique, de présence de phases, afin d'identifier les phases stables générées par oxydation et d'en déduire un mécanisme d'oxydation du matériau à ultra haute température.

## ANNEXES

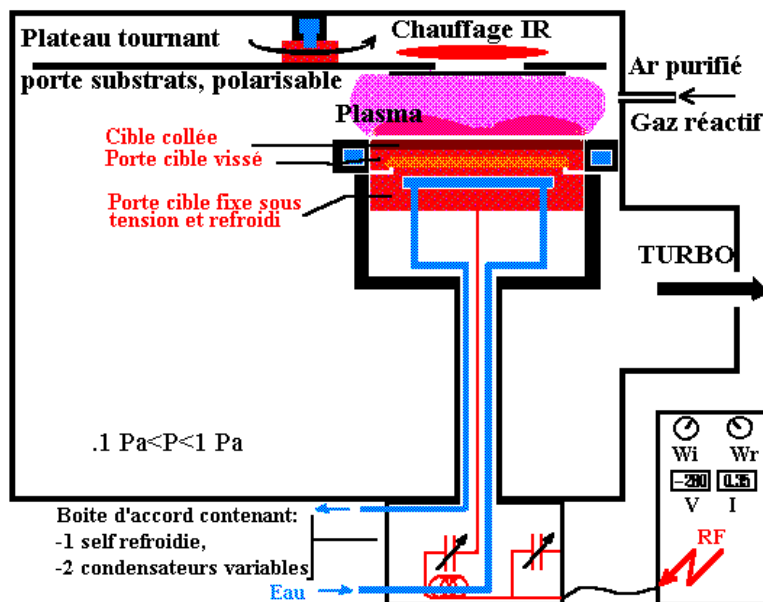
### **Annexe 3.1.** Présentation de la PVD/ pulvérisation cathodique magnétron

La pulvérisation cathodique est une technique qui consiste à bombarder un matériau destiné à être sublimé de manière à ce que la vapeur ainsi obtenue vienne se condenser sur un substrat. Le modèle le plus simple du dépôt physique en phase vapeur est basé sur l'hypothèse que les atomes ou les molécules quittent les surfaces solides ou en fusion avec une direction définie par une loi des cosinus. Ils vont vers le substrat sans subir d'interaction dans l'atmosphère résiduelle et se fixent sur ce substrat.

Le bombardement a lieu sur une cathode attirant les ions positifs d'un plasma de gaz (argon) à basse pression. Le matériau à sublimer est le plus souvent placé sur la cathode par amarrage mécanique. Il se présente sous forme de plaque ou de poudre frittée de forme rectangulaire ou cylindrique. Du fait du bombardement qu'il subit, on l'appelle usuellement la cible.

Tous les matériaux peuvent être pulvérisés sous réserve de leur stabilité au vide. Les matériaux pouvant être déposés sont : les métaux de transition, les terres rares, les siliciures, les borures, les carbures, les nitrures et les organométalliques

Avec cette technique de dépôt, le substrat peut être chauffé jusqu'à 1000°C (procédé de dépôt sur un substrat froid). La couche déposée est donc soumise à moins de contraintes internes ; cependant, la diffusion en 3D est limitée et donc l'adhérence est moindre. Des traitements thermiques post élaboration peuvent permettre d'étendre la zone d'interdiffusion et ainsi améliorer l'adhérence.



**Figure 3.16.** Schéma du dispositif de pulvérisation cathodique RF utilisé à l'ICMCB.

La pulvérisation cathodique utilisée à l'ICMCB est également une pulvérisation RF magnétron (figure 3.16). Si l'on place sous la cible des aimants permanents à fort champ

coercitif et forte induction résiduelle de manière à ce que les lignes de champ orientées Nord Sud fassent une boucle au dessus de la cible, les électrons libres du plasma vont s'enrouler autour des lignes de champ. La densité électronique sera considérablement accrue au voisinage de la cible. Il en sera de même pour la densité ionique ce qui a pour effet d'accroître significativement l'intensité du bombardement de la cible. Il en résulte alors un accroissement significatif de la vitesse de dépôt et un abaissement de la pression de travail.

A titre d'exemple, les vitesses de dépôts atteintes sont de 20 nm/min pour le métal Ti et de 5 nm/min pour TiC.

La vitesse de dépôt est proportionnelle à la densité de puissance RF appliquée à la cible. Toutefois elle est limitée par la densité de puissance que l'on peut appliquer à la cible. Cette limite réside dans la capacité à évacuer la chaleur apparaissant à la surface de la cible.

Les paramètres à considérer seront:

- la conductivité thermique du matériau constituant la cible. Le flux de chaleur crée des contraintes entre la surface et le cœur de la cible ce qui peut induire des déformations (causes de décollements ou débrasages) ou des fractures.
- la conductivité thermique des colles ou brasures utilisées pour fixer la cible au porte cible. Dans notre cas, la cible est maintenue par des vis à un support métallique.

Attention, il peut avoir un risque d'oxydation à l'issue de ce dépôt. En effet, même si le vide est  $10^{-5}$  Pa, il reste de la vapeur d'eau sur les parois malgré le refroidissement de celles-ci, pouvant provoquer un amorçage de l'oxydation. Une mesure de la conductivité électrique du dépôt nous renseignera sur la pureté du matériau.

Par ailleurs, un gaz réactif, composé de radicaux de  $O_2$  et  $N_2$  peut être utilisé pour déposer des nitrures ou des oxydes métalliques à partir d'une cible de métal pur. Ce gaz réagit plus facilement avec le métal à déposer ; cependant, il y a un risque « cracking de la source ». La technique de dépôt ionique ne sera donc pas utilisée dans le cadre de cette thèse.

La grande différence entre la technique par évaporation et la PVD réside dans la stoechiométrie du matériau déposé. Avec l'évaporation, il existe un risque de décomposition de l'alliage (dissociation partielle des espèces).

A l'ICMCB, l'équipement Plassys 700 acquis dans le cadre du financement région de cette thèse, permet de faire de la copulvérisation en utilisant deux cibles de matériaux différents pour obtenir des couches minces d'alliages. Pour cela, les deux paramètres importants à prendre également en compte, sont :

- L'angle d'incidence des atomes émis par les deux cibles pour être déposés sur le substrat afin de garantir l'homogénéité en répartition des éléments sur le substrat. Ce paramètre est optimisé indépendamment de l'étude.
- La puissance respective des deux cibles permet de maîtriser la composition finale de l'alliage déposé. Ce paramètre est défini en fonction des compositions désirées des alliages déposés dans l'étude.



### **Annexe 3.2. Techniques de caractérisation physico-chimique**

#### **MET (MICROSCOPE A TRANSMISSION ELECTRONIQUE):**

Une préparation de l'échantillon avec une épaisseur la plus faible possible (100 nm). Elle peut se faire par polissage mécanique suivies d'un amincissement par dissolution chimique ou par faisceau d'ions (utilisé dans le domaine microélectronique). Cette technique est adaptée à notre étude puisqu'elle permet d'observer la morphologie et la structure des matériaux à l'échelle nanométrique.

#### **SPECTROSCOPIE RAMAN :**

Elle est une technique non destructive et ne requiert pas de préparation de l'échantillon au préalable.

Cette technique permet l'identification de phases et la caractérisation de la structure. La profondeur d'analyse reste inférieure à l'épaisseur du dépôt PVD : de 500 nm à 1 µm. cette technique sera systématiquement utilisée pour la caractérisation des revêtements.

#### **SPECTROSCOPIE D'ELECTRONS AUGER**

La spectroscopie Auger est la méthode la plus utilisée pour analyser des surfaces d'échantillons conducteurs ou semiconducteurs. Hormis l'hydrogène et l'hélium, tous les éléments sont détectés, le temps d'acquisition pour une analyse semiquantitative (sensibilité de 5 à 30%) est de quelques minutes et la profondeur analysée est de 1 à 3 nm. Des profils de concentration sont possibles en focalisant le faisceau pour obtenir un diamètre de sonde de 50 nm. La sensibilité de détection entre 0,1 et 1% de concentration est meilleure pour les éléments légers (C, N, O). Parmi les inconvénients, les surfaces de matériaux isolants ne sont pas analysées et le faisceau incident peut être destructif lorsqu'il est trop focalisé.

Le diamètre de la sonde est supérieur à 100 µm, alors les dépôts sont analysés en surface, sur une section (profils de concentration obtenu par décapage).

#### **MICROSONDE**

La microanalyse par sonde électronique de Castaing, technique quantitative, permet de déterminer plus précisément les concentrations des éléments présents à la surface de la coupe polie des matériaux (coupes transverses pour vérifier l'homogénéité en profondeur). Cependant, dans le cas des dépôts PVD d'épaisseur de 2-3 µm au maximum, cette technique sera très imprécise et donc non utilisée.

**CHAPITRE 4**

**ELABORATION DE REVETEMENTS  
PROTECTEURS**

## **INTRODUCTION**

Ce chapitre relate les résultats de l'élaboration des systèmes de matériaux protecteurs présentés dans le chapitre 2. III, avant d'être soumis à des tests de résistance à l'oxydation. La première partie présente les matériaux réalisés par frittage flash : cylindres de diamètre de 15 mm et d'épaisseur de 5 mm (pour les tests ultérieurs au four solaire). Les échantillons frittés sont caractérisés en termes de compacité et de composition chimique (par microsonde et par DRX) afin de révéler l'éventuelle présence de nouvelles phases formées lors d'un frittage réactif (identification complète de toutes les phases finales présentes avec les tests d'oxydation). La deuxième partie porte sur l'élaboration de composites modèles, constitués d'un revêtement métallique ou de carbure déposé par PVD et d'une fibre de carbone, composites destinés à être chauffés par effet joule sous atmosphère oxydante contrôlée. Les observations au MEB de section et de surface de revêtement permettent d'évaluer l'accrochage à la fibre et de décrire la microstructure des dépôts. Par ailleurs, les analyses par spectroscopie Auger valident les compositions des dépôts attendus.

## **PARTIE 1. L'ELABORATION DES SYSTEMES DE MATERIAUX PROTECTEURS PAR FRITTAGE FLASH**

L'intérêt de l'élaboration par frittage flash est de densifier les mélanges de poudres pour obtenir des matériaux massifs avec une porosité minimale par un frittage rapide. Par expérience, la compacité minimale recherchée sera de 80%, pour l'obtention d'une pastille ayant une relative bonne tenue mécanique vis-à-vis des futurs tests d'oxydation au four solaire. Cette technique permet de fritter des matériaux ultraréfractaires sans ajout de frittage qui, par leur présence, pourraient modifier les mécanismes d'oxydation de certains systèmes de matériaux. De plus, les problèmes de type contamination, tels que la croissance de grains extraordinaires, liée à la présence de ces additifs sont évités.

### **I. SYSTEMES DE MATERIAUX PROTECTEURS ELABORES**

Les matériaux protecteurs de référence sont le SiC et le système ZrB<sub>2</sub>-20% vol SiC (noté ZS20) pour lequel la teneur volumique de SiC correspond à un rapport atomique de Zr/Si égale à 2.7. Les systèmes de matériaux non oxydes protecteurs sélectionnés au chapitre 2.III, sont récapitulés dans le tableau 4.1. Ils sont dans un premier temps élaborés avec un rapport atomique (Zr ou Hf)/X (avec X l'élément métallique ajouté) égal à 2.7 dans le mélange initial des poudres. Comme la stabilité thermochimique des phases vis-à-vis de l'environnement oxydant à ultra haute température et de la quantité de phases liquides générées doivent être influencées par ce rapport atomique (Zr ou Hf)/X (cf. résultats présentés au chapitre 5), il est choisi de ne pas se limiter au rapport égal à 2.7. Tous les rapports atomiques proposés sont résumés dans le tableau 4.1 pour chaque système de matériau. Ils seront notés plus tard dans le texte, comme par l'exemple : Hf-Ta (2.7) pour le matériau Hf-Ta élaboré avec le rapport atomique initial Hf/Ta=2.7.

Les paramètres de frittage sont développés dans le chapitre 3. partie I. I. 2. Ils se résument à l'application d'une pression uniaxiale de 100 MPa avec un palier de 5 min à la température de frittage choisie pour chaque système de matériaux fritté. Cette température est définie selon la réactivité des constituants du mélange et selon leur réfractarité.

	Scénarii des systèmes	Systèmes avec l'élément Zr Rapport atomique Zr/X=2.7	Systèmes avec l'élément Hf	Rapport atomique Hf/X
<b>Présence d'une phase liquide</b>	N°1		Hf+Ta HfC+Ta	2.7 ; 8.1 ; 10.8 ; 13.5 ; 24.3 2.7 ; 8.1 ; 13.5 ; 24.3
	N°2	ZrB <sub>2</sub> +Ta	Hf+TaB <sub>2</sub> HfB <sub>2</sub> +Ta	2.7 ; 8.1 2.7 ; 8.1 ; 24.3
	N°3	ZrC+GdB <sub>6</sub>	Hf+GdB <sub>6</sub> HfC+GdB <sub>6</sub>	2.7 2.7 ; 8.1
	N°4	ZrC+DyB <sub>4</sub> ZrB <sub>2</sub> +YbN	Hf+DyB <sub>4</sub> HfC+DyB <sub>4</sub> HfB <sub>2</sub> +YbN	1.35 ; 2.7 ; 8.1 ; 24.3 1.35 ; 2.7 ; 8.1 2.7
<b>Phases solides</b>	N°5	ZrC+YbN	Hf+YbN	2.7
			HfC+YbN	2.7
			Hf+GdN	2.7
			HfC+GdN	2.7

*Tableau 4.1. Récapitulatif des systèmes de matériaux protecteurs non oxydes à base d'hafnium ou de zirconium élaborés par frittage flash avec différents rapports atomiques (Zr ou Hf)/X avec X l'élément métallique ajouté au système considéré, sous forme métallique, nitrure, ou borure.*

## II. CARACTERISTIQUES DES POUDRES UTILISEES

Les caractéristiques des poudres commercialement utilisées pour la préparation des échantillons sont rassemblées dans le tableau 4.2.

Composé	Fournisseur	Taille des particules ( $\mu\text{m}$ )	Pureté (%)
<b>Hf</b>	Alfa Aesar	44	99.6
<b>HfB<sub>2</sub></b>	Neyco	44	99.9
<b>ZrB<sub>2</sub></b>	Neyco	44	99.5
<b>HfC</b>	Alfa Aesar	44	99.5
<b>ZrC</b>	ABCR Gmbh & Co	44	99
<b>SiC</b>	Chempur	60	98.8
<b>Ta</b>	Neyco	44	99.95
<b>TaB<sub>2</sub></b>	Cerac	44	99.5
<b>GdN</b>	Neyco	250	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> hydroxydes de Gd
<b>GdB<sub>6</sub></b>	Cerac	44	99.9
<b>YbN</b>	Neyco	250	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> hydroxydes d'Yb
<b>DyB<sub>4</sub></b>	Cerac	250	99.5

**Tableau 4.2.** Caractéristiques commerciales des poudres utilisées pour la préparation des échantillons par frittage flash.

Les poudres GdN et YbN ne sont pas pures : la présence d'oxydes et d'hydroxydes d'ytterbium et de gadolinium est confirmée par DRX (quantité non négligeable). Cependant, les essais de frittage sont réalisés avec ces poudres. Les analyses de DRX effectuées sur les autres poudres ne révèlent pas la présence de phases d'oxydes ou d'hydroxydes. Les mélanges de poudres sont réalisés dans un mélangeur gyroscopique pendant 2h. Ensuite, ces poudres sont compactées dans un moule de graphite qui sera placé dans le four de frittage flash entre deux pistons en graphite.

### **III. FRITTAGE DES COMPOSES SEULS**

La connaissance du comportement en frittage flash de tous ces composés seuls, permet d'anticiper leur température de frittage et de décomposition éventuelle (cas des nitrures ou des borures de terres rares) lors du frittage des systèmes de matériaux non oxydes. Le tableau 4.3 rassemble les composés élaborés par frittage flash avec les conditions de température et d'atmosphère de frittage. La compacité des pastilles formées est également indiquée dans ce tableau.

Composé	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>frittage</sub> (°C)	Atmosphère de frittage	Compacité (%)
Hf	2222	1300	vide	97
HfC	3890	2000*	vide	100
HfB <sub>2</sub>	3250	2000	vide	83
ZrC	3550	2000*	vide	97
ZrB <sub>2</sub>	3060	2000	vide	94
Ta	3000	2000	vide	99
TaB <sub>2</sub>	3000	2000	vide	89
DyB <sub>4</sub>	>2000	1700	vide	90
GdB <sub>6</sub>	>2000	1700	vide	95
GdN	>1600	1600	Argon	—

\* : rampe de montée en température de 50°C.min<sup>-1</sup>.

**Tableau 4.3.** Atmosphère de frittage, valeurs de la température de fusion, de la température de frittage et de la compacité des pastilles des composés seuls frittés par frittage flash sous une pression uniaxiale de 100 MPa pendant 5 min.

D'après le tableau 4.3, dans le cas des composés ultraréfractaires tels que les borures et les carbures (la température de fusion est supérieure à 2000°C), une température de frittage élevée permet d'obtenir une compacité élevée de la pastille formée par frittage flash. Par ailleurs, de par leur caractère ductile à haute température, les éléments métalliques réfractaires (Hf et Ta) ont une compacité plus élevée que celle de leurs borures et/ou carbures à une température de frittage identique ou plus faible dans le cas de l'hafnium.

Les nitrures de terres rares sont susceptibles de se décomposer avant même que la température de frittage du mélange considéré soit atteinte. Le frittage des mélanges contenant ces nitrures sont très réactifs vis-à-vis du bore, de l'hafnium, du zirconium. Le suivi des courbes de frittage de GdN permet de déterminer à quelle température ce composé est densifié et à quelle température il se décompose (cf. Chapitre 3. Partie 1. I. 2). Ainsi, dans les cas de frittage de matériaux à base de GdN, la température de frittage sera de préférence inférieure à la température de décomposition. Ce composé est fritté à 1600°C pendant 5min avec une pression uniaxiale de 100 MPa sous argon. Le frittage de GdN s'effectue de 1250°C jusque 1600°C. Le nitrure de gadolinium se décompose à 1850°C avec la libération du gadolinium sous forme métallique qui entre immédiatement en fusion (T<sub>f</sub>=1324°C et T<sub>eb</sub>=3000°C). Le nitrure d'ytterbium YbN se décompose sous 10<sup>2</sup> Pa à 1227°C, avec également la libération de l'ytterbium sous forme métallique qui entre immédiatement en fusion voire en ébullition selon la température de frittage des matériaux contenant ce composé (T<sub>f</sub>=820°C et T<sub>eb</sub>=1420°C).

#### **IV. MATERIAUX DE REFERENCE (Zr/Si/B/C)**

Les matériaux de référence dans cette étude sont le carbure de silicium et le système ZrB<sub>2</sub>-20%vol SiC (noté ZS20) dont le ratio atomique de Zr/Si est égal à 2.7. Les conditions de frittage des systèmes à base de ZrB<sub>2</sub> sont adaptées de la littérature [Monteverde 2006 et 2007, Mukherjee 2009, Zhang 2007, Zhao 2007]. Le frittage est réalisé sous vide, pour éviter une oxydation in situ à haute température.

Composition des poudres	T <sub>frittage</sub> (°C)	Compacité (%)
SiC	2000	99
ZS20	1900	93
ZS7.5	1900	93
ZSC20	1900	92

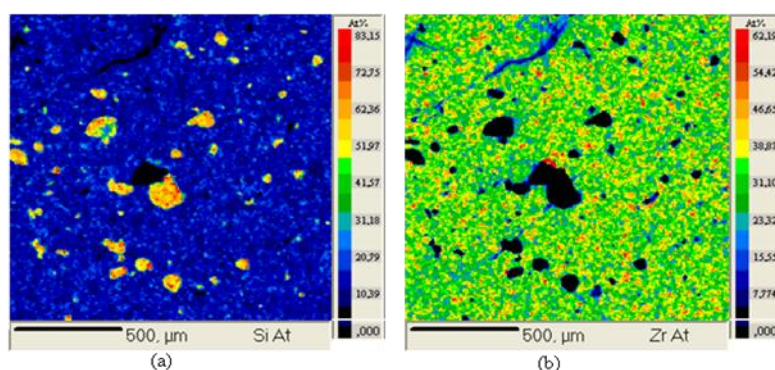
**Tableau 4.4.** Température de frittage et valeurs des compacités calculées pour les matériaux SiC, ZrB<sub>2</sub>-20%vol SiC noté ZS20, ZrB<sub>2</sub>-7.5%vol SiC noté ZS7.5 et ZrB<sub>2</sub>-20%vol SiC+C/C noté ZSC20.

Les compacités finales de la pastille de SiC et de ZS20 sont respectivement de 99% et de 93% (tableau 4.4). La présence de petites fissures sur les échantillons de ZS20 est due à une vitesse de refroidissement en fin de frittage trop rapide (45°C.min<sup>-1</sup>).

L'analyse du diffractogramme de rayons X de ZS20 confirme la présence des composés initiaux ZrB<sub>2</sub> (34-423) et SiC (49-1428), et révèle des traces de carbone libre. La présence de B<sub>4</sub>C et ZrC n'est pas clairement établie. La contamination de surface en carbone est due à l'utilisation de papyex lors du frittage (malgré le polissage des surfaces en contact avec le papyex). Suivant la réaction globale (eq.3.1), la formation de ZrC et de B<sub>4</sub>C ne peut pas a priori se produire à partir de B et C, provenant d'une décomposition de ZrB<sub>2</sub> et du SiC. En effet, pour des températures comprises entre 1800°C et 2500°C et pour une pression totale de 10<sup>-3</sup> bar, la variation d'enthalpie libre de réaction suivante est positive (calculée à partir du logiciel Gemini2) :



Les analyses réalisées par microsonde sur la surface de ZS20, polie miroir, montrent que la répartition des éléments Zr, B et Si, sous forme de grains de ZrB<sub>2</sub> et de SiC. A priori, la répartition des composés ZrB<sub>2</sub> et SiC est homogène (figure 4.1). L'étude de la cartographie de silicium (figure 4.1.b) montre que la granulométrie des poudres utilisées est conservée après frittage. L'analyse quantitative réalisée sur une surface de l'ordre de 1.5 cm<sup>2</sup>, confirme que le ratio atomique de Zr/Si=2.7 reste identique après frittage des poudres.

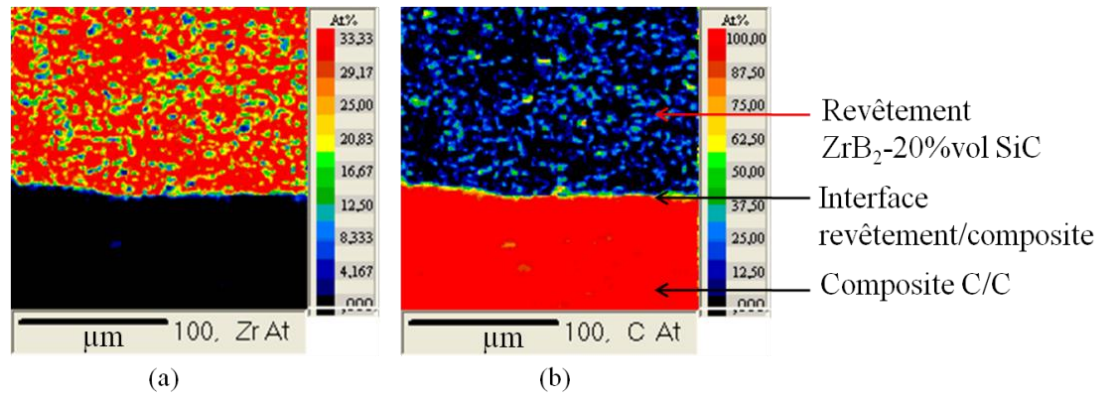


**Figure 4.1.** Cartographies de microsonde de la répartition, (a) : du silicium et (b) : du zirconium dans le mélange ZrB<sub>2</sub>-20%vol SiC, fritté sous vide pendant 5 min avec une pression uniaxiale de 100MPa à 1900°C.

Le système de matériaux ZrB<sub>2</sub>+SiC a été aussi élaboré avec un rapport atomique Zr/Si=8.1 correspondant à une teneur volumique de SiC égale à 7.5%, noté ZS7.5 (tableau 4.4). La compacité reste de l'ordre de 93%. Les résultats de caractérisation par DRX sont similaires à

ceux sur ZS20. D'après les analyses par microsonde, le rapport atomique Zr/Si initial de 8.1 est conservé après frittage.

Dans le cas du revêtement  $ZrB_2$ -20%vol SiC élaboré autour du composite C/C (noté ZCS20), les observations en surface sont identiques à celles décrites précédemment pour le même matériau massif. De plus, le revêtement  $ZrB_2$ -20%vol SiC a une bonne adhérence sur le composite C/C sans présence de fissures ou de pores à l'interface revêtement/composite. Les analyses de microsonde réalisées à cette interface (figure 4.2) ne semblent pas montrer de phénomène d'interdiffusion des éléments du composite et du revêtement. Le phénomène de carburation du zirconium est absent (confirmé par microsonde).



**Figure 4.2.** Cartographies de microsonde de la répartition, (a) : du zirconium et (b) : du carbone à l'interface du matériau  $ZrB_2$ -20%vol SiC et du composite C/C, fritté sous vide pendant 5 min avec une pression uniaxiale de 100MPa à 1900°C.

## V. MATERIAUX A BASE DE TANTALE ((Hf/Zr)/Ta/B/C)

### V. 1. MATERIAUX METALLIQUES (Hf/Ta)

Les alliages métalliques d'hafnium et de tantale ont une température de fusion de l'ordre de 2200°C (cf. Chapitre 1, annexe 2. Diagramme de phase d'Hf-Ta). Du fait de leur caractère ductile, les métaux se frittent à des températures plus basses que celle conventionnellement utilisée, à savoir  $T_{\text{frittage}}=2/3T_f$ . En effet, le système Hf+Ta avec le rapport atomique Hf/Ta=2.7 peut se frittter dès 1000°C sous vide. Cependant une température de frittage plus élevée sera utilisée dans le but de promouvoir l'interdiffusion entre les éléments métalliques. Deux températures de frittage sont testées 1100°C et 1900°C. Le frittage est réalisé sous vide, pour éviter une oxydation in situ à haute température.



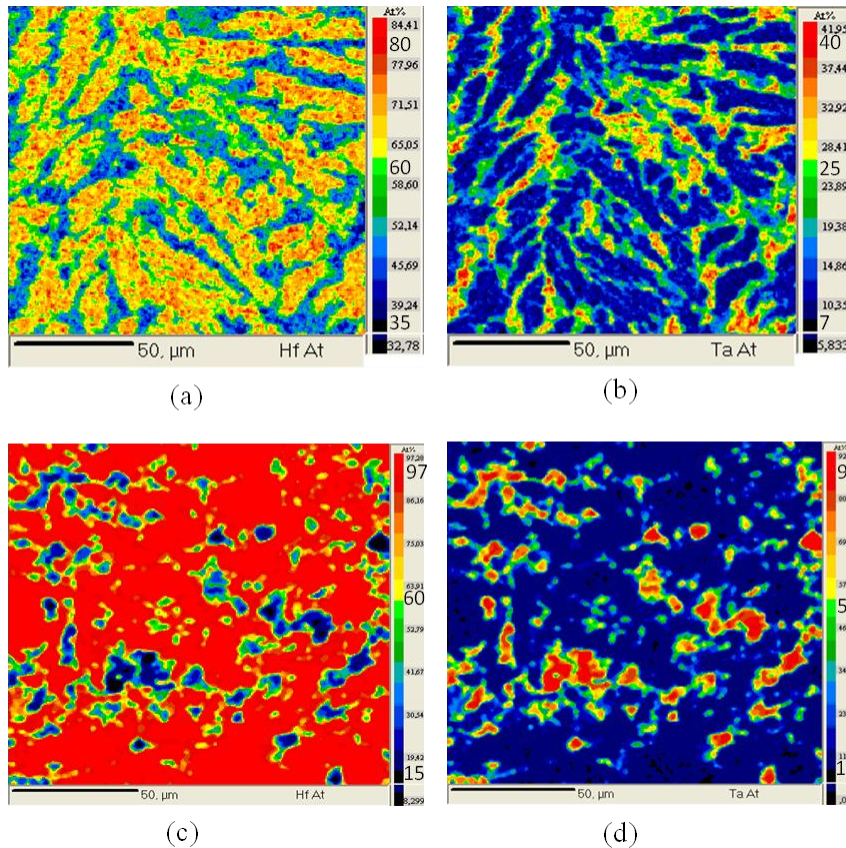
$T_{\text{frittage}} (^{\circ}\text{C})$	Rapport atomique Hf/Ta (%)	Compacité (%)
1100	2.7	97
1900	2.7	96
1900	8.1	98
1900	10.8	98
1900	13.5	97
1900	24.3	97

**Tableau 4.5.** Température de frittage et valeurs des compacités calculées pour les matériaux Hf+Ta de rapport atomique Hf/Ta différent, frittés sous vide pendant 5 min avec une pression uniaxiale de 100MPa.

La compacité finale des pastilles d'Hf+Ta frittée à 1100°C et à 1900°C (tableau 4.5) est identique. En suivant la courbe de dérivée du déplacement des pistons de l'équipement de frittage flash, lors de la montée en température jusqu'à 1900°C, il s'avère que le matériau est déjà fritté à 1100°C.

L'analyse du diffractogramme de rayons X du matériau fritté à 1100°C est similaire à celui fritté à 1900°C. Elle confirme la présence des éléments initiaux Hf (38-1478) et Ta (04-788) et révèle la présence de Ta<sub>2</sub>C (65-25), de HfC (65-8750). Une carburation en surface de l'échantillon est due à la contamination de surface en carbone due à l'utilisation de papyex lors du frittage. Ce phénomène est d'autant plus important que la température de frittage est élevée.

Les analyses de microsonde sur ces matériaux (figure 4.3) témoignent d'une répartition des éléments Hf et Ta homogène pour les deux matériaux frittés. Pour le matériau fritté à 1900°C, il existe une zone d'interdiffusion entre les éléments d'hafnium et de tantale. En effet, à cette température, sur le diagramme de phase Hf-Ta (chapitre 1. annexe 1.2 [Marnoch 1965]), ces deux métaux forment une solution solide. Sur une surface de l'ordre de 1.5 cm<sup>2</sup>, l'analyse quantitative montre que le rapport atomique initial de Hf/Ta=2.7 est conservé après frittage des poudres pour ces deux matériaux.



**Figure 4.3.** Cartographies de microsonde de la répartition, (a) et (c) : de l'hafnium et (b) et (d) : du tantale présents dans le mélange Hf+Ta (2.7), fritté sous vide pendant 5 min avec une pression uniaxiale de 100MPa à 1100°C sur : (a) et (b) et à 1900°C sur : (c) et (d).

Le système de matériaux Hf+Ta a été aussi élaboré avec des rapports atomiques différents de 2.7. Ils sont mentionnés dans le tableau 4.5 avec la compacité des pastilles obtenues après frittage. La compacité reste de l'ordre de 97%. Les résultats de caractérisation par DRX sont similaires à ceux sur Hf+Ta (2.7). Les analyses par microsonde montrent que les rapports atomiques Hf/Ta initiaux sont conservés après frittage et que la répartition des éléments dans les systèmes est en accord avec les stœchiométries initiales des poudres.

## V. 2. MATERIAUX A BASE DE COMPOSES ULTRAREFRACTAIRES ((Hf/Zr)/Ta/B/C)

Les matériaux ultraréfractaires  $\text{HfB}_2$ ,  $\text{HfC}$ ,  $\text{TaB}_2$  et  $\text{ZrB}_2$  doivent être frittés à une température supérieure à 2000°C pour obtenir une compacité de l'ordre de 100%. Or dès 1700°C, une compacité suffisante pour les tests d'oxydation (valeur de compacité supérieure ou égale à 75%) est obtenue pour le frittage des mélanges de poudres présentes dans le tableau 4.6. L'ajout de tantale ou d'hafnium sous forme métallique à ces carbures ou borures permet de diminuer leur température de frittage à 1700°C.

$\text{HfB}_2$  seul, comme  $\text{TaB}_2$  ou  $\text{ZrB}_2$ , se fritte assez mal en dessous de 2000°C (cf. tableau 4.3). Cependant, dans le cas des mélanges  $\text{HfB}_2+\text{Ta}$ ,  $\text{ZrB}_2+\text{Ta}$  et  $\text{TaB}_2+\text{Hf}$ , comme le métal fritte vers 1100°C, il sert donc de liant pour les grains de borure présent dans les mélanges permettant d'abaisser la température de frittage à 1700°C.

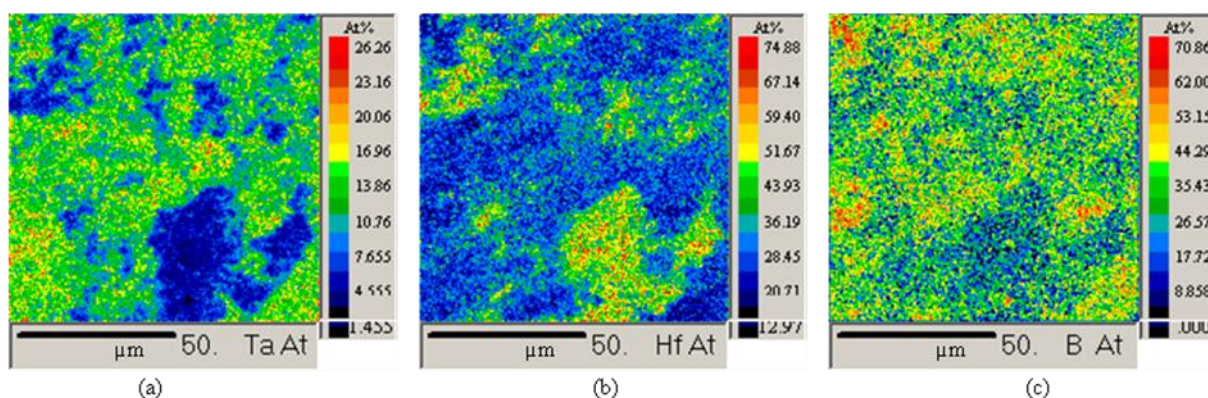
Composition des poudres	T <sub>frittage</sub> (°C)	Compacité (%)
HfB <sub>2</sub> +Ta	1700	98
Hf+TaB <sub>2</sub>	1700	98
HfC+Ta	1700	88
ZrB <sub>2</sub> +Ta	1700	80
ZrB <sub>2</sub> +Ta	1900	75

**Tableau 4.6.** Température de frittage et valeurs des compacités calculées pour les matériaux HfC+Ta (2.7), ZrB<sub>2</sub>+Ta (2.7), HfB<sub>2</sub>+Ta (2.7) et TaB<sub>2</sub>+Hf (2.7) frittés sous vide pendant 5 min avec une pression uniaxiale de 100MPa.

La compacité finale des pastilles de HfB<sub>2</sub>+Ta et de TaB<sub>2</sub>+Hf est de l'ordre de 98%, contrairement à celle de ZrB<sub>2</sub>+Ta qui est plus faible (tableau 4.6). Pour une pression appliquée maximale de 150MPa avec une température de frittage de 1700°C, lors d'un nouveau cycle de frittage du mélange ZrB<sub>2</sub>+Ta, la compacité n'évolue pas et reste égale à 77%. Lors du frittage du matériau ZrB<sub>2</sub>+Ta, aucun effet de température et/ou de pression appliquée est notable sur l'évolution de la compacité.

L'analyse du diffractogramme de RX de ces mélanges frittés indique, d'après les nouvelles phases formées, un transfert du bore du borure vers l'élément métallique lors du frittage. Par exemple, après frittage du mélange de poudre HfB<sub>2</sub>+Ta, les phases principales HfB<sub>2</sub>, Hf, TaB<sub>2</sub>, Ta<sub>5</sub>B<sub>6</sub> sont présentes, en accord avec les stœchiométries initiales des mélanges des composés (annexe 4.1. Diffractogramme de rayons X de HfB<sub>2</sub>+Ta (2.7)). Ces mêmes phases sont celles identifiées pour le matériau Hf+TaB<sub>2</sub> (2.7) (annexe 4.2. Diffractogramme de rayons X de Hf+TaB<sub>2</sub> (2.7)). Le mélange ZrB<sub>2</sub>+Ta présente les phases après frittage ; ZrB<sub>2</sub>, Ta, TaB, ce qui pourrait expliquer la différence de compacité finale des pastilles.

Les analyses de microsonde de la surface de ces matériaux témoignent de cette décomposition partielle du borure présent initialement conduisant à une répartition plus uniforme du bore dans le matériau fritté (figure 4.4). Par ailleurs, sur une surface de l'ordre de 1.5 cm<sup>2</sup>, l'analyse quantitative montre encore que le ratio atomique de (Hf ou Zr)/Ta=2.7 est respecté après frittage des poudres.



**Figure 4.4.** Cartographies de microsonde de la répartition, (a) : du tantale, (b) : de l'hafnium et (c) : du bore présents dans le mélange Hf+TaB<sub>2</sub> (2.7), fritté sous vide pendant 5 min avec une pression uniaxiale de 100MPa à 1700°C.

Concernant le frittage de HfC+Ta, il existe également un transfert du carbone vers le tantale pour former le carbure de tantale TaC (confirmé par DRX). De même, le carbone est réparti de manière uniforme sur la section de l'échantillon caractérisée par microsonde.

Les matériaux HfB<sub>2</sub>+Ta, Hf+TaB<sub>2</sub> et HfC+Ta avec différents rapports atomiques Hf/Ta sont élaborés par frittage flash dans les mêmes conditions (1700°C). Le tableau 4.7 récapitule les principales phases présentes sur les diffractogrammes de rayons X pour chaque matériau fritté. Pour des valeurs faibles du rapport atomique Hf/Ta ≤ 8.1, dans le cas des mélanges avec un borure, le bore libéré par le borure initialement introduit tend à se lier à l'élément métallique initial. Les nouvelles phases formées sont dans des proportions évoluant en accord avec la stœchiométrie des composés initiaux. Respectivement, dans le cas des mélanges HfC+Ta, une partie du tantale se carbure durant le frittage pour former la phase TaC, en quantité suivant la stœchiométrie des composés initiaux.

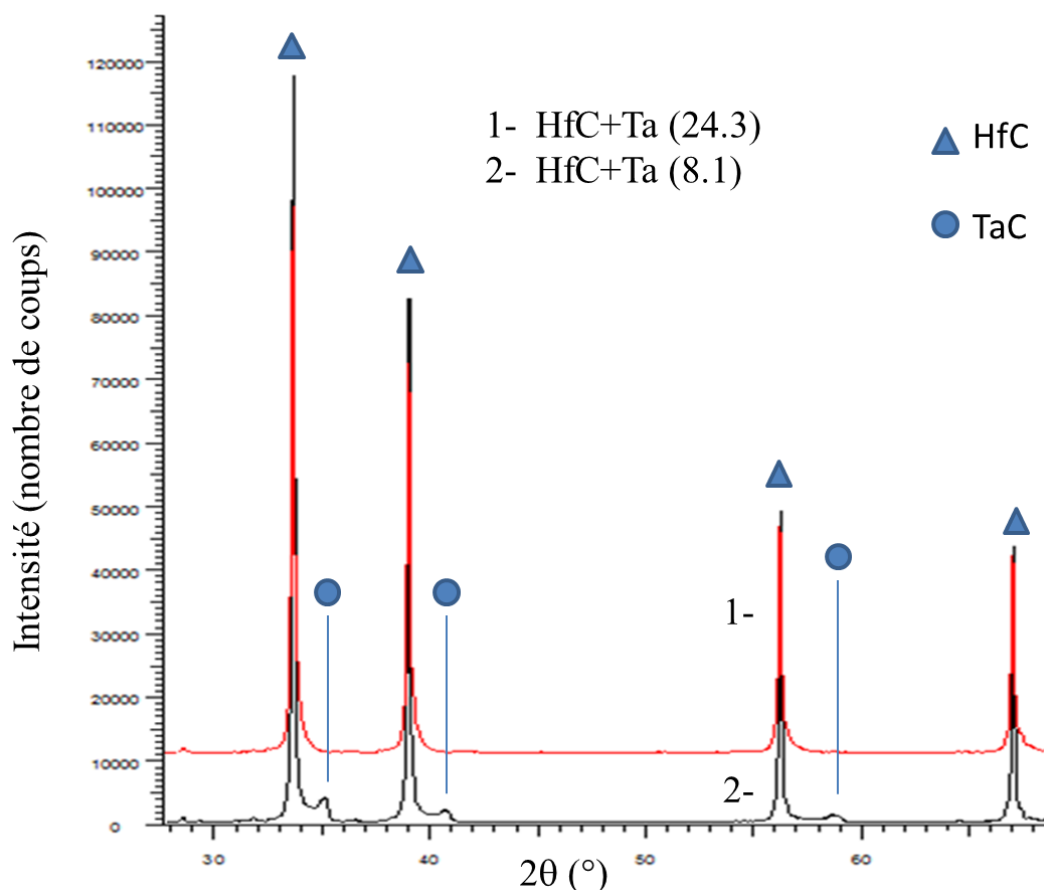
Pour les valeurs de rapports atomiques élevés Hf/Ta > 8.1, (par exemple, dans HfC+Ta (24.3)), la présence des phases à base de tantale n'est plus détectable sur les diffractogrammes de rayons X (figure 4.5).

Par ailleurs, le tableau 4.7 présente également l'évolution des compacités pour ces matériaux. Dans le cas des mélanges de borures HfB<sub>2</sub> ou TaB<sub>2</sub> avec un élément métallique, celui-ci ayant la particularité de jouer le rôle de liant aux grains de borures lors du frittage, il est normal que le frittage soit moins abouti lorsque sa quantité diminue. Cependant, dans le cas du mélange HfC+Ta, une augmentation du rapport Hf/Ta s'accompagne d'une meilleure compacité finale de la pastille. En effet, le tantale se carbure durant le frittage réactif pour former le TaC, composé plus difficile à fritter en raison de sa réfractarité importante [Khaleghi 2010] qu'HfC, compte tenu de cette évolution de compacité (tableau 4.7).

Composition des poudres	Rapport atomique Hf/Ta	Compacité (%)	Principales* phases diffractantes
<b>HfB<sub>2</sub>+Ta</b>	2.7	96	HfB <sub>2</sub> , Hf, TaB <sub>2</sub> , Ta <sub>5</sub> B <sub>6</sub>
	8.1	74	HfB <sub>2</sub> , HfB, TaB <sub>2</sub>
	24.3	78	HfB <sub>2</sub>
<b>TaB<sub>2</sub>+Hf</b>	2.7	97	Hf, HfB <sub>2</sub> , TaB <sub>2</sub> , Ta <sub>5</sub> B <sub>6</sub>
	8.1	97	Hf, HfB, TaB <sub>2</sub>
<b>HfC+Ta</b>	2.7	88	HfC, TaC, Ta
	8.1	91	HfC, TaC, Ta
	13.5	96	HfC
	24.3	97	HfC

**Tableau 4.7.** Valeurs des compacités calculées et phases identifiées par diffractions de rayons X des systèmes HfB<sub>2</sub>+Ta, TaB<sub>2</sub>+Hf et HfC+Ta avec différents rapports atomiques Hf/Ta, frittés sous vide pendant 5 min avec une pression uniaxiale de 100MPa à 1700°C (\* : la présence d'oxydes est toujours en faible quantité).

Les fiches JCPDS sont indiquées : TaB<sub>2</sub> : 65-0878, HfB<sub>2</sub> : 65-8677, HfB : 03-5552, Ta<sub>5</sub>B<sub>6</sub> : 80-0733, Hf : 38-1478, Ta : 04-0788, HfC : 65-8750 et TaC : 65-8795.



**Figure 4.5.** Superposition de diffractogrammes de rayons X des échantillons HfC+Ta : 1- HfC+Ta (24.3) et 2- HfC+Ta (8.1) frittés sous vide pendant 5 min avec une pression uniaxiale de 100MPa à 1700°C (fiches JCPDS des composés détectés, HfC : 65-8750, TaC : 65-8795).

## VI. MATERIAUX A BASE DE TERRES RARES ((Hf/Zr)/B/N/C/Ln)

Pour évaluer la stabilité thermochimique de GdN, GdB<sub>6</sub> et DyB<sub>4</sub>, les données thermodynamiques sont incomplètes dans la littérature. Cependant, par analogie à d'autres composés de terres rares tels qu'YbN, CeN et CeB<sub>6</sub>, une estimation des températures de décomposition ou de fusion des composés de gadolinium est possible. Le nitrure d'ytterbium se décompose sous 10<sup>2</sup> Pa à 1227°C. Le borure de cérium a une température de fusion de 2190°C et se décompose sous 10<sup>2</sup> Pa à 1827°C. Les borures de terres rares étant plus réfractaires que les nitrures, ces composés devraient être stables thermiquement. L'instabilité thermique des nitrures de terres rares peut provoquer sa décomposition en formant l'élément métallique fusible à une température inférieure à celle de frittage.

## VI. 1. INTRODUCTION DE TERRES RARES SOUS FORME DE NITRURE DANS LE SYSTEME ((Zr/Hf)/Ln/B/N/C)

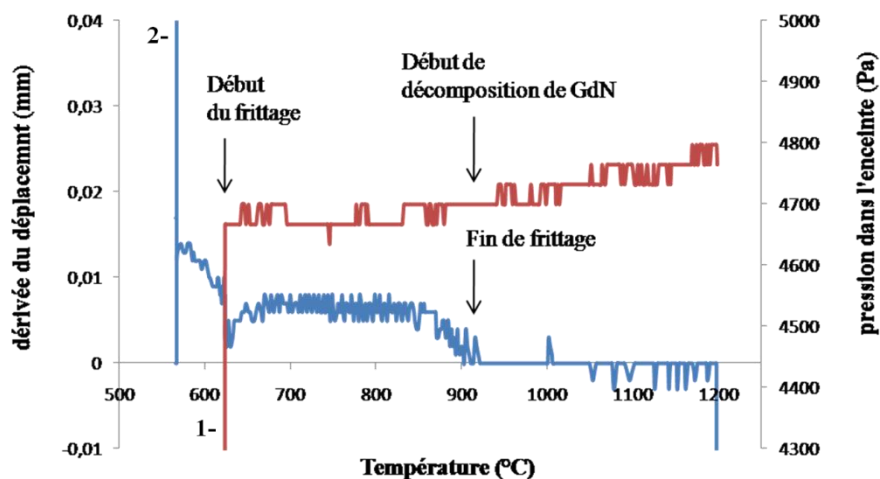
### VI. 1. 1. Introduction du nitrure de gadolinium dans le système (Hf/Gd/B/N/C)

Les matériaux à base de GdN sont élaborés avec un rapport atomique initial Hf/Gd égal à 2.7. Le frittage de ces matériaux est réalisé sous argon à une pression de 5 kPa pour limiter la décomposition du nitrure (tableau 4.8). Le cycle de frittage reste identique pour chaque matériau ; seule la température finale de frittage est modifiée pour les essais (tableau 4.8).

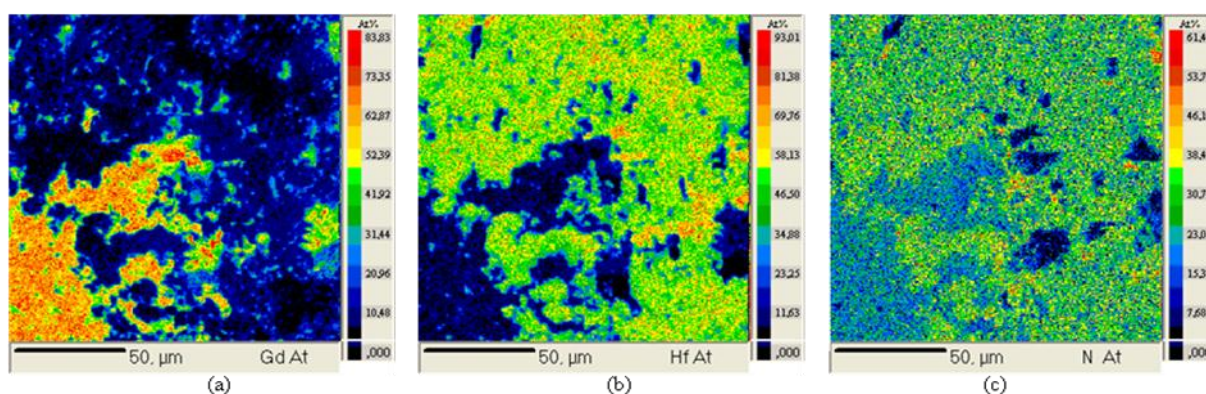
Composition des poudres	T <sub>frittage</sub> (°C)	Compacité (%)
Hf+GdN	1200	91
HfC+GdN	1650	—
HfB <sub>2</sub> +GdN	1650	—

*Tableau 4.8. Température de frittage et valeurs des compacités des pastilles obtenues des matériaux appartenant aux systèmes (Hf/Gd/B/N/C), frittés sous argon (pression totale de 5kPa) sous une pression uniaxiale de 100MPa.*

Ne connaissant pas la température de décomposition du nitrure de gadolinium et pour éviter la fusion du gadolinium ( $T_f=1312^\circ\text{C}$ ) dans le moule due à cette décomposition, la température de frittage du mélange Hf+GdN est fixée à  $1200^\circ\text{C}$ . La figure 4.6 illustre l'évolution de certains paramètres au cours du frittage de ce mélange. La courbe dérivée du déplacement de l'échantillon entre les deux pistons indique que la température de fin du frittage de ce mélange est  $950^\circ\text{C}$ . L'augmentation progressive de la courbe de pression dans l'enceinte du four de frittage flash indique le dégagement de  $\text{N}_2$  avec la décomposition du nitrure de gadolinium à partir de la fin du frittage. La compacité de la pastille obtenue est de 91%. Le diffractogramme de rayons X effectué sur cette pastille confirme la présence du gadolinium sous forme métallique et non plus sous forme de nitrure, et le maintien de l'hafnium sous forme métallique. De plus, les analyses de microsonde (figure 4.7) mettent en évidence le déplacement de l'azote en faible quantité sur l'hafnium au cours du frittage. La recombinaison de l'azote en diazote gazeux semble être favorisée par rapport à la formation du nitrure d'hafnium. La conservation du rapport atomique initial Hf/Gd est validée par les analyses de microsonde, sur une surface de l'ordre de  $1.5\text{ cm}^2$ .



**Figure 4.6.** Courbes représentatives de la pression dans l'enceinte du four de frittage (1- ; axe des ordonnées placée à droite) et de la vitesse de retrait de l'échantillon (2- ; axe des ordonnées placée à gauche) en fonction de la température, durant le frittage d'Hf+GdN sous argon à 1200°C avec une pression uniaxiale de 100 MPa pendant 5 min.



**Figure 4.7.** Cartographies de microsonde de la répartition, (a) : du gadolinium, (b) : de l'hafnium et (c) : de l'azote présents dans le mélange Hf+GdN (2.7), fritté sous argon pendant 5 min avec une pression uniaxiale de 100MPa à 1200°C.

La température de frittage des mélanges est fixée à 1650°C puisque ces mélanges sont formés principalement de composés ultraréfractaires : HfC et HfB<sub>2</sub>. Les pastilles obtenues présentent une porosité importante. Malheureusement, une fois mises à l'air, les pastilles perdent leur géométrie cylindrique pour retrouver un aspect pulvérulent. Une analyse rapide de DRX sur ces pastilles témoigne que le frittage de ces mélanges à base de nitrure est de type réactif, avec la formation de BN et du gadolinium métallique. Le gadolinium peut se localiser autour d'agrégats de composés d'hafnium et il est très réactif à l'air. Ces mélanges HfC+GdN et HfB<sub>2</sub>+GdN sont alors très difficiles à fritter. Pour éviter la décomposition de GdN, la température de frittage devrait être abaissée ; cependant, les composés réfractaires majoritaires dans ces mélanges ne commencent pas à fritter avant 1700°C. Dans le but de fritter des mélanges à base de ces matériaux ultraréfractaires, le gadolinium est introduit par la suite sous forme de borure GdB<sub>6</sub>, composé plus stable thermiquement que GdN.

## VI. 1. 2. Introduction du nitrure d'ytterbium dans le système ((Hf/Zr)/Yb/B/N/C)

Les matériaux appartenant au système (Hf/Zr/Yb/B/N/C) présentés dans le tableau 4.9 sont ceux élaborés sous vide, le comportement en frittage de ces mélanges restant identique sous argon (pression totale de 5 kPa). Le rapport atomique (Hf/Zr)/Yb dans ces matériaux est égal à 2.7.

La décomposition du nitrure d'ytterbium YbN a lieu à basse température (1227°C sous 0,001 atm) provoquant la libération de l'ytterbium sous forme métallique peu réfractaire ( $T_f=824^\circ\text{C}$  et  $T_{eb}=1427^\circ\text{C}$ ). Par analogie au frittage du mélange Hf+GdN, le frittage du mélange Hf+YbN s'accompagne d'une décomposition partielle d'YbN. Les éléments issus de cette décomposition réagissent pendant le frittage, provoquant un frittage réactif. A 1100°C, la dérivée de déplacement des pistons est nulle indiquant la fin du frittage. La compacité de la pastille obtenue est suffisante (cf. tableau 4.9).

Les pastilles de (Zr/Hf)C+YbN et (Zr/Hf)B<sub>2</sub>+YbN présentent une porosité importante et se désintègrent sous air ambiant. En effet, le frittage de ces mélanges s'accompagne également d'une décomposition partielle d'YbN : l'azote libéré réagit avec le bore et l'hafnium (ou le zirconium). L'ytterbium, ayant une température d'ébullition faible, se volatilise du matériau et/ou se localise sous forme de grains entre les agrégats de composés de zirconium ou d'hafnium. L'ytterbium est très réactif à l'air et l'oxyde Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se forme très rapidement, ce qui explique entre autre la présence d'oxydes sur les diffractogrammes de rayons X effectués sur ces mélanges de poudres frittées. Cependant, la décomposition partielle d'YbN a lieu avant que la température de frittage de ces mélanges ne soit atteinte. Ainsi, le frittage s'effectue à une température pour laquelle une partie de l'ytterbium s'est déjà volatilisé (un taux résiduel faible en ytterbium est attendu). Cette température de frittage ne peut être abaissée puisque les composés réfractaires (Zr/Hf)C, (Zr/Hf)B<sub>2</sub>, majoritaires dans ces mélanges, ne commenceraient pas à fritter.

Par ailleurs, il est important de noter que la poudre de nitrure d'ytterbium, avant frittage, présente des impuretés d'oxyde d'ytterbium Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ces oxydes peuvent réagir avec les autres composés de ces mélanges frittés ; c'est le cas dans le mélange ZrC+YbN, avec la formation de Zr<sub>3</sub>Yb<sub>4</sub>O<sub>12</sub>.



Composition des poudres	T <sub>frittage</sub> (°C)	Compacité (%)	Principales phases diffractantes
Hf+YbN	1100	88,7	Hf, YbN, Yb, Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
HfC+YbN	1700	—	—
ZrC+YbN	1700	84	ZrC, YbN, ZrN <sub>0.28</sub> , Zr <sub>3</sub> Yb <sub>4</sub> O <sub>12</sub>
HfB <sub>2</sub> +YbN	1700	—	—
ZrB <sub>2</sub> +YbN	1700	85,7	ZrB <sub>2</sub> , YbN, Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrN <sub>0.28</sub> , BN

**Tableau 4.9.** Température de frittage, valeurs des compacités des pastilles obtenues et phases identifiées par diffraction de rayons X des matériaux appartenant aux systèmes (Hf/Yb/B/N/C), frittés sous vide (pression totale de 5kPa) sous une pression uniaxiale de 100MPa.

Les fiches JCPDS sont indiquées : Hf : 38-1478, ZrC : 65-8837, ZrB<sub>2</sub> : 34-0423, YbN : 65-1694, Yb : 65-5479, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 82-2417 et 41-1106, ZrN<sub>0.28</sub> : 40-1275, Zr<sub>3</sub>Yb<sub>4</sub>O<sub>12</sub> : 43-0544, BN : 74-1977.

## VI. 2. INTRODUCTION DE TERRE RARE SOUS FORME DE BORURE DANS LE SYSTEME ((Hf/Zr)/Ln/B/N/C)

### VI. 2. 1. Introduction du borure de gadolinium dans le système ((Hf/Zr)/Gd/B/C)

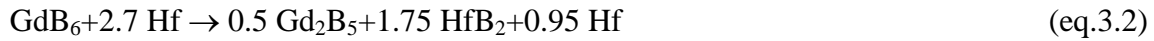
Composition des poudres	Rapport atomique (Hf,Zr)/Gd	T <sub>frittage</sub> (°C)	Compacité (%)	Principales* phases diffractantes
Hf+GdB <sub>6</sub>	2.7	1300	90	Hf, GdB <sub>6</sub> , HfB <sub>2</sub> , Gd <sub>2</sub> B <sub>5</sub>
HfC+GdB <sub>6</sub>	2.7	1700	91	HfC, GdB <sub>6</sub> , HfB <sub>2</sub> , GdC <sub>2</sub>
ZrC+GdB <sub>6</sub>	2.7	1700	98	ZrC, GdB <sub>6</sub> , ZrB <sub>2</sub> , GdC <sub>2</sub>
HfC+GdB <sub>6</sub>	8.1	1700	90	HfC, HfB <sub>2</sub> , GdC <sub>2</sub>

**Tableau 4.10.** Valeurs des températures de frittage, des compacités calculées et phases identifiées par diffraction de rayons X des matériaux appartenant au système (Zr/Hf/Gd/C/B) avec différents rapports atomiques (Hf/Zr)/Gd, frittés sous vide pendant 5 min avec une pression uniaxiale de 100MPa.

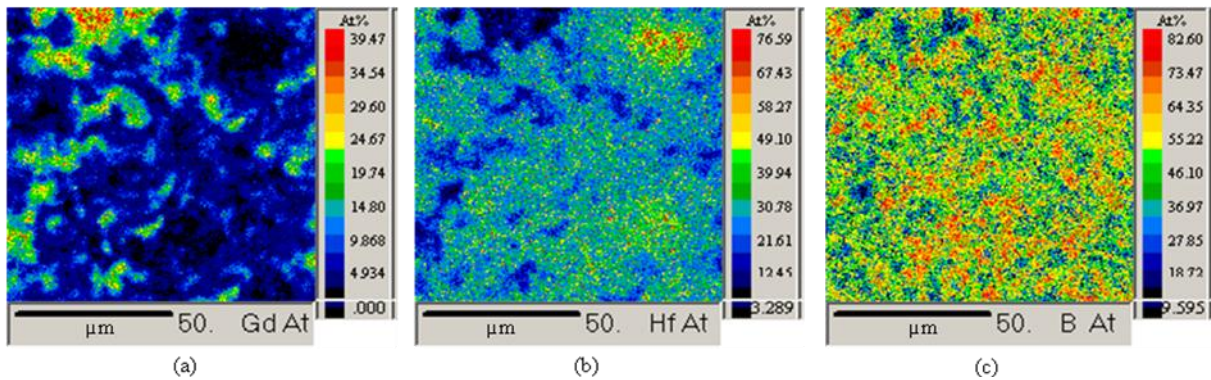
Les fiches JCPDS sont indiquées : HfB<sub>2</sub> : 38-1398, GdB<sub>6</sub> : 65-1826, Hf : 38-1478, Gd<sub>2</sub>B<sub>5</sub> : 78-0937, GdC<sub>2</sub> : 73-2621 et 29-0608, HfC : 65-8750, ZrC : 65-8837, ZrB<sub>2</sub> : 34-0423.

Le frittage d'Hf+GdB<sub>6</sub> s'effectue de 1100°C à 1300°C. Comme attendu, la courbe de pression dans l'enceinte du frittage flash n'indique pas d'augmentation de pression liée à une décomposition du borure de gadolinium, composé réfractaire contrairement à GdN (cf. partie 1. VI. 1. 1). La compacité de la pastille obtenue est de 90%. Cependant, un déplacement du bore du borure de gadolinium GdB<sub>6</sub> vers l'hafnium est présent lors du frittage d'Hf+GdB<sub>6</sub>. Les diffractogrammes de rayons X révèlent la présence de nouvelles phases HfB<sub>2</sub> et de Gd<sub>2</sub>B<sub>5</sub> en plus de celles d'Hf et GdB<sub>6</sub>. Les analyses de microsonde confirment que le rapport atomique initial Hf/Gd=2.7 est conservé sur une surface de l'ordre de 1.5 cm<sup>2</sup>. Sur la figure 4.8, elles indiquent que le bore a une distribution relativement uniforme sur l'ensemble du matériau avec la conservation du rapport atomique initial de Hf/B=2.2. Le bore n'ayant pas

réagi avec Hf pour former  $\text{HfB}_2$  resterait lié à Gd sous forme de borure de gadolinium  $\text{Gd}_2\text{B}_5$  selon la possible réaction globale suivante :



La décomposition de  $\text{GdB}_6$  en un autre borure réfractaire  $\text{Gd}_2\text{B}_5$  (température de fusion proche de  $2100^\circ\text{C}$ ) permet de maintenir le gadolinium dans un état condensé stable et ainsi d'éviter sa formation sous forme métallique.



**Figure 4.8.** Cartographies de microsonde de la répartition, (a) : du gadolinium, (b) : de l'hafnium et (c) : du bore présents dans le mélange  $\text{Hf}+\text{GdB}_6$  (2.7), fritté sous vide pendant 5 min avec une pression uniaxiale de 100MPa à  $1300^\circ\text{C}$ .

La pastille de mélange  $\text{HfC}+\text{GdB}_6$  a une compacité de 91%. Compte tenu des analyses chimiques sur la répartition finale des éléments, le frittage est réactif. L'analyse DRX confirme la décomposition majoritaire de  $\text{GdB}_6$  permettant respectivement la formation d' $\text{HfB}_2$  et de  $\text{GdC}_2$ . Les analyses de microsonde montrent que le rapport atomique initial Hf/Gd est conservé. Un frittage réalisé à une température supérieure à celle de fusion du gadolinium est possible puisque le gadolinium est stabilisé thermiquement sous forme de carbure. Ainsi, l'affinité chimique entre l'hafnium et le bore est plus forte qu'entre le bore et le gadolinium. Le déplacement du bore vers l'hafnium est favorisé, entraînant respectivement le déplacement du carbone sur le gadolinium (permettant de conserver la stabilité thermique du gadolinium).

Le comportement en frittage du mélange de  $\text{ZrC}+\text{GdB}_6$  est identique à celui de  $\text{HfC}+\text{GdB}_6$ .

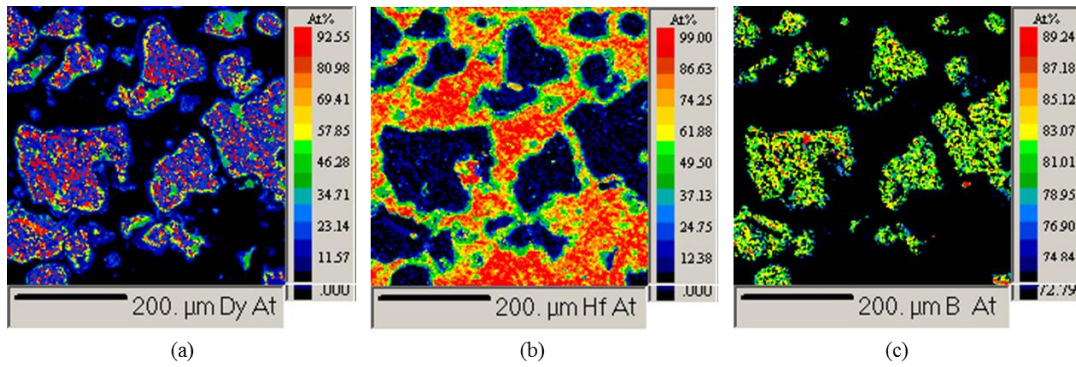
## VI. 2. 2. Introduction du borure de dysprosium dans le système ((Hf/Zr)/Dy/B/C)

Composition des poudres	Rapport atomique (Hf,Zr/Dy)	T <sub>frittage</sub> (°C)	Compacité (%)	Principales* phases diffractantes
Hf+DyB <sub>4</sub>	1.35	1300	85	Hf, DyB <sub>4</sub> , HfB <sub>2</sub> , DyB <sub>2</sub>
Hf+DyB <sub>4</sub>	2.7	1300	90	Hf, DyB <sub>4</sub> , HfB <sub>2</sub> , DyB <sub>2</sub>
Hf+DyB <sub>4</sub>	8.1	1300	93	Hf, DyB <sub>4</sub> , HfB <sub>2</sub>
Hf+DyB <sub>4</sub>	24.3	1300	95	Hf
HfC+DyB <sub>4</sub>	1.35	1700	85	HfC, DyB <sub>4</sub> , HfB <sub>2</sub> , DyB <sub>2</sub> (faible)
HfC+DyB <sub>4</sub>	2.7	1700	85	HfC, DyB <sub>4</sub> , HfB <sub>2</sub>
ZrC+DyB <sub>4</sub>	2.7	1700	84	ZrC, DyB <sub>4</sub> , ZrB <sub>2</sub> , DyB <sub>2</sub> (faible)
HfC+DyB <sub>4</sub>	8.1	1700	85	HfC, DyB <sub>4</sub> , HfB <sub>2</sub> (faible)

**Tableau 4.11.** Valeurs des températures de frittage, des compacités calculées et phases identifiées par diffraction de rayons X des matériaux appartenant au système (Zr/Hf/Dy/C/B) avec différents rapports atomiques (Hf/Zr)/Dy, frittés sous vide pendant 5 min avec une pression uniaxiale de 100MPa.

Les fiches JCPDS sont indiquées : HfB<sub>2</sub> : 38-1398, Hf : 38-1478, HfC : 65-8750, ZrC : 65-8837, ZrB<sub>2</sub> : 34-0423, DyB<sub>4</sub> : 80-0510, DyB<sub>2</sub> : 89-3544.

Par analogie au frittage d'Hf+GdB<sub>6</sub>, celui d'Hf+DyB<sub>4</sub> s'effectue à 1300°C. La compacité de la pastille obtenue est de 90%. Le frittage du mélange Hf+DyB<sub>4</sub> s'accompagne d'une décomposition partielle de DyB<sub>4</sub>. Les éléments issus de cette décomposition réagissent pendant le frittage provoquant un frittage réactif avec la formation des phases HfB<sub>2</sub> et DyB<sub>2</sub> (confirmées par DRX). Cette décomposition de DyB<sub>4</sub> est toutefois limitée, comme l'illustrent les analyses de microsonde de la surface d'Hf+DyB<sub>4</sub> (2.7) sur la figure 4.9. En effet, la répartition des éléments Hf, B et Dy est homogène mais non uniforme sur l'ensemble du matériau. L'élément bore demeure lié au dysprosium. L'hafnium sous forme métallique reste majoritaire sur l'ensemble du matériau. La conservation du rapport atomique initial de Hf/Dy=2.7 est vérifiée sur une surface de l'ordre de 1.5 cm<sup>2</sup> par les analyses de microsonde. Dans le matériau (Hf/Zr)C+DyB<sub>4</sub>, cette décomposition partielle de DyB<sub>4</sub> est également limitée ; les nouvelles phases formées in situ (Hf/Zr)B<sub>2</sub>, DyB<sub>2</sub> sont difficilement détectables et un carbure de dysprosium est absent sur les diffractogrammes de rayons X (Annexe 4.3. Diffractogramme de rayons X sur la section de l'échantillon HfC+DyB<sub>4</sub> (2.7)). Ainsi, la cinétique de la réaction de décomposition du composé DyB<sub>4</sub> (réaction à l'origine de la formation de (Hf/Zr)B<sub>2</sub>) doit être plus lente que celle de la réaction de décomposition du composé GdB<sub>6</sub>.



**Figure 4.9.** Cartographies de microsonde de la répartition, (a) : du dysprosium, (b) : de l'hafnium et (c) : du bore présents dans le mélange Hf+DyB<sub>4</sub> (2.7), fritté sous vide pendant 5 min avec une pression uniaxiale de 100MPa à 1300°C.

Lorsque la teneur en DyB<sub>4</sub> diminue dans le matériau Hf+DyB<sub>4</sub>, la compacité de la pastille croît (tableau 4.11) puisque d'une part, la phase ultraréfractaire formée in situ HfB<sub>2</sub> diminue et d'autre part, la phase DyB<sub>4</sub> se fritte initialement à 1700°C contrairement à l'hafnium se frittant à 1300°C (cf. Partie 1. III.).

## **PARTIE 2. ELABORATION DES COMPOSITES MODELES PAR PVD**

Le composite modèle est constitué d'un dépôt PVD métallique ou d'un carbure ultraréfractaire sur une fibre de carbone. En perspective des tests d'oxydation ultérieurs à 1850°C, il est souhaité de déposer directement un carbure puisqu'il est plus réfractaire que les métaux. Par ailleurs, un chauffage contrôlé durant le dépôt permet d'améliorer l'adhérence du revêtement en créant une zone de diffusion des éléments entre la fibre de carbone et le dépôt métallique. Par conséquent, un carbure est créé in situ à l'interface du revêtement métallique et de la fibre.

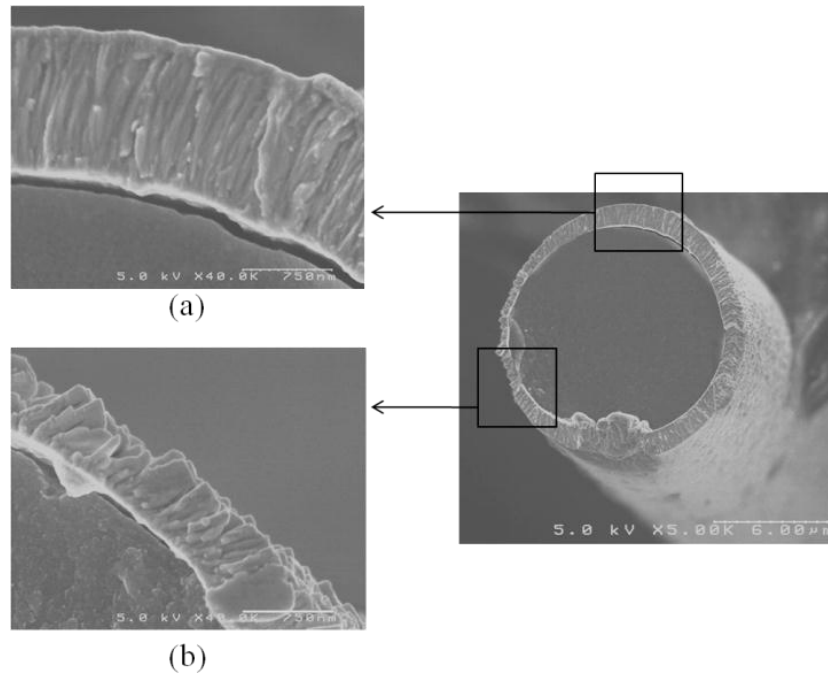
### **I. DEPOTS MONOCOUCHE A FROID (Hf/Zr/ZrC)**

Les premiers dépôts simples d'hafnium, de zirconium et de carbure de zirconium sont réalisés sur l'équipement de pulvérisation cathodique magnétron RF Leybold L560, à température ambiante sur fibres de carbone XN05 (cf. Chapitre 3. Partie 2. III).

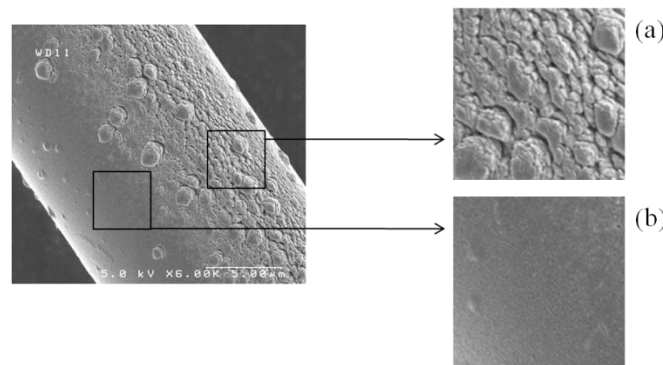
#### **I. 1. DEPOTS METALLIQUES (Hf/Zr) A FROID**

L'hafnium et le zirconium présentent la même morphologie de dépôt. Le revêtement de la fibre est ovoïde (figure 4.10): l'épaisseur moyenne est de 1,2 µm et de 800 nm sur les zones de recouvrement. Le revêtement est non adhérent à la fibre (figure 4.10) même s'il est continu sur tout le périmètre de la fibre. La distance entre le revêtement et la fibre est au maximum de l'ordre de 250 nm.

La microstructure du revêtement n'est pas homogène sur tout le périmètre de la fibre. Sur les zones recto et verso de la fibre, le dépôt a une microstructure de grains colonnaires denses. Sur les zones de recouvrement, le dépôt a une microstructure de grains colonnaires poreux surtout à leurs extrémités. La surface du revêtement est rugueuse et craquelée (figure 4.11) sur ces zones de recouvrement (liées au procédé de dépôt en plusieurs étapes), comme observé sur la figure 4.11. Ces variations de microstructure s'expliquent par (i) : la différence des vitesses de cristallisation sur les zones de recouvrement des deux dépôts recto et verso effectués successivement et (ii) : la difficulté de la diffusion surfacique des atomes déposés sur une surface inclinée impliquant donc des zones d'ombres (cf. Chapitre 3. Partie 2. II. 2.). En général, lorsqu'il y a peu de diffusion de surface, un germe croît dans l'axe d'arrivée de la matière (figure 4.10.b).



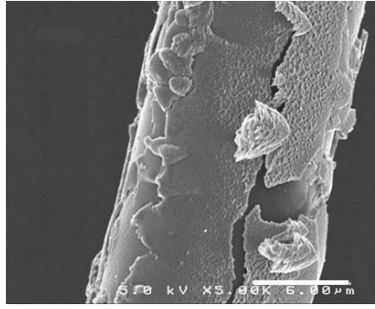
**Figure 4.10.** Images MEB du dépôt PVD ovoïde d'hafnium sur fibre de carbone XN05, avec (a) : dépôt dense sur zone directement exposée au plasma et (b) : dépôt poreux sur zone de recouvrement.



**Figure 4.11.** Images MEB de la surface du dépôt PVD de Zr sur fibre carbone XN05, avec (a) : zone de recouvrement des deux dépôts et (b) : zone de dépôt directement exposée au plasma.

## I. 2. DEPOTS MONOCOUCHEs DE CARBURE DE ZIRCONIUM

Le dépôt de carbure de zirconium n'adhère pas à la fibre de carbone, il est fissuré et se détache en écailles (figure 4.12). La forme cylindrique favorise le développement, de façon non homogène, de contraintes résiduelles thermomécaniques dans les dépôts, conduisant à leur décohésion. En effet, le plasma chauffe la surface du substrat de l'ordre de 100°C à 150°C. Combiné au fait que le coefficient de dilatation de ZrC est plus élevé que celui du carbone et que le comportement de ZrC est fragile, (matériau rigide,  $E=380$  à  $440$  GPa), le résultat s'avère catastrophique.



*Figure 4.12. Image MEB de la surface du dépôt PVD de ZrC sur fibre carbone XN05.*

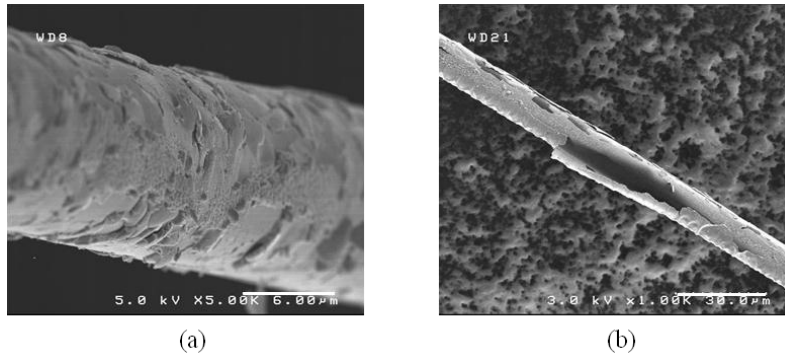
## **II. DEPOTS BICOUCHES A FROID (Zr et ZrC)**

Le dépôt bicouche est formé d'une couche d'accrochage de zirconium (de 100 nm ou de 400 nm d'épaisseur), et d'une couche de carbure de zirconium. L'épaisseur totale du dépôt bicouche est de 1.2  $\mu\text{m}$ . Une couche de zirconium, moins rigide que ZrC, peut servir de couche d'accrochage en adaptant progressivement les coefficients de dilatation des différents matériaux déposés et les contraintes dues à la géométrie cylindrique du substrat. De plus, cette couche de zirconium peut se carburer et par conséquent, améliorer l'accrochage chimique de la couche de ZrC.

Afin d'obtenir un dépôt de ZrC plus homogène, sans aspérité et adhérent sur la fibre de carbone, un dépôt fin de 100 nm de zirconium est réalisé avant le dépôt de ZrC de 1,1  $\mu\text{m}$ . Le dépôt bicouche obtenu (figure 4.13.a) est toujours non adhérent. Il est fissuré et s'écaille. L'écaillage des revêtements est dû autant à des décohésions situées à l'interface de la couche de zirconium avec celle de carbure de zirconium que celles situées à l'interface de la fibre avec la couche de zirconium. D'une part, l'adhérence de la couche de zirconium n'est certainement pas identique sur toute la périphérie de la fibre (liée au procédé en deux étapes sur une géométrie cylindrique). D'autre part, les contraintes thermomécaniques dans la couche de carbure de zirconium sont trop élevées vis-à-vis de celles présentes dans la couche de zirconium. Ceci induit du cisaillement le long de l'interface de la couche de zirconium avec celle de carbure de zirconium, et sa rupture pour accommoder ces contraintes.

Lorsque la sous couche de Zr est de 400 nm, le phénomène d'écaillage du dépôt bicouche est semblable à celui décrit avec une sous couche de Zr de 100 nm.

De plus, la couche de Zr d'épaisseur de 400 nm est ovoïde. Sur les zones de recouvrement, l'épaisseur de la couche de Zr est plus faible ; la couche de ZrC peut donc s'écailler en arrachant la couche de Zr. La figure 4.13.b montre la fibre mise à nu à certains endroits. La rupture sur ce dépôt bicouche peut donc être mixte selon la zone du dépôt par rapport à la direction du plasma. Sur les zones directement exposées au plasma, la rupture serait à l'interface des couches Zr/ZrC et, sur les zones de recouvrement, la rupture se situerait à l'interface de la couche de Zr et de la fibre.



**Figure 4.13:** Images MEB des Dépôts PVD d'épaisseur totale de 1.2µm sur fibre de carbone XN05 de Zr-ZrC avec (a) : une couche de 100 nm d'épaisseur de Zr et (b) : une couche de 400 nm d'épaisseur de Zr.

Toujours dans l'objectif d'améliorer l'adhérence de ZrC sur la fibre de carbone, un traitement thermique est effectué à la suite du dépôt fin de zirconium de 100 nm, afin d'amorcer la carburation in situ du zirconium. Le but de ce traitement est l'apport d'une liaison forte vis-à-vis de l'augmentation des contraintes qui sont d'une part d'origine thermique et d'autre part liées au changement allotropiques due à la carburation de cette couche de Zr.

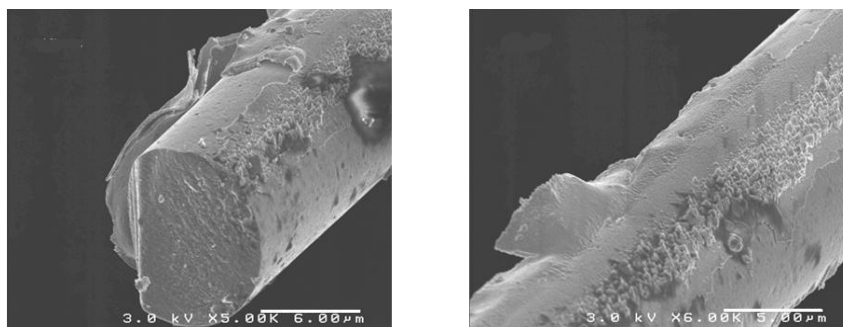
Lors de la diffusion, toute zone précarburée  $ZrC_{1-y}$  limitera la diffusion du carbone de proche en proche à travers l'interface, comme le montre Van Loo par la relation suivante (eq.4.3) [Van Loo 1989] :

$$D(ZrC_{1-y}) = [0,0083\exp(9,2y)] \times [(\exp(-36600/T))] \quad (\text{eq.4.3})$$

Arbitrairement, un temps de 3 h de carburation de la couche de zirconium a été fixé. Le traitement thermique du dépôt de Zr est réalisé dans un four tubulaire sous argon, avec un palier de 3 h à 727°C (avec une rampe de montée et de descente en température de 5°C/min). Il a lieu avant le second dépôt PVD de la deuxième couche de ZrC. Avec le traitement thermique post dépôt de Zr, la couche de Zr de 100 nm d'épaisseur, s'est complètement carburée et devrait par la suite être adhérente à la couche de ZrC.

Sur la figure 4.14, le dépôt de ZrC est encore non adhérent, fissuré et se détache en écailles. La décohésion du revêtement se situe à l'interface de la fibre et de la couche initialement de zirconium. Il semble nécessaire de créer cette interface de diffusion in situ pendant le dépôt de l'élément métallique pour améliorer l'accrochage sur la fibre de carbone.





**Figure 4.14.** Images MEB du dépôt PVD avec recuit de Zr(100 nm)-ZrC sur fibre carbone XN05.

### **III. DEPOTS METALLIQUES A CHAUD (Hf/Hf-Ta)**

Les matériaux métalliques déposés sur les fibres de carbone sont l'hafnium et les alliages suivants : Hf-Ta (2.7) et Hf-Ta (8.1), réalisés par copulvérisation. Il est rappelé que le rapport atomique Hf/Ta dans les alliages notés Hf-Ta (2.7) et Hf-Ta (8.1) est respectivement de 2.7 et de 8.1. Les dépôts sont élaborés respectivement à plusieurs températures : 25°C, 250°C, 500°C et 700°C. Le chauffage des fibres durant le dépôt devrait permettre la formation d'une zone d'interdiffusion à l'interface revêtement/fibre permettant un meilleur accrochage du revêtement à la fibre. Par ailleurs, un meilleur contrôle de la microstructure du dépôt peut être favorisé par une augmentation de la température de dépôt (cf. Chapitre 3. Partie 2. I. 2. 1).

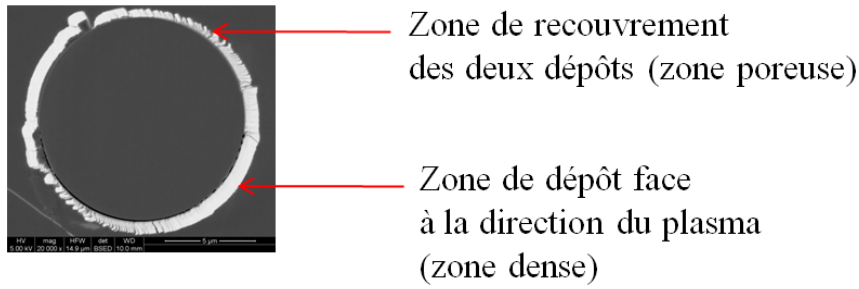
La morphologie et la microstructure des dépôts métalliques d'Hf, d'Hf-Ta (2.7) et d'Hf-Ta (8.1) sont similaires. En effet, d'après le modèle SZM (Structure Zone Model) développé par Movchan et Demchishin modifié par Thornton [Thornton 1977], tout paramètre de dépôt égal par ailleurs, la microstructure du dépôt est gouvernée par le paramètre  $\alpha$  (cf. Chapitre 3. Partie 2. I. 2. 1):

$$\alpha = T/T_f \quad (\text{eq.4.4})$$

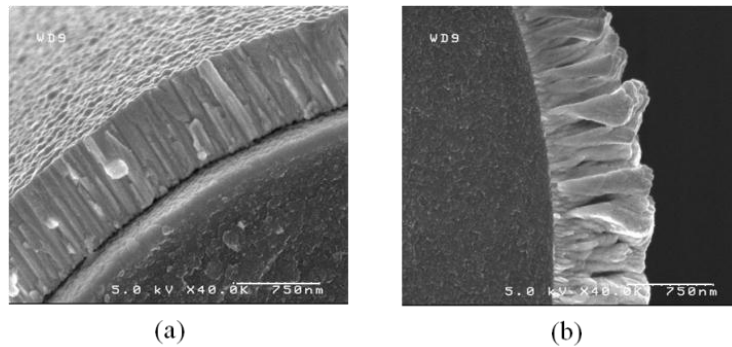
Avec T : température de dépôt (K) et  $T_f$  : température de fusion du matériau déposé (K).

Ces trois matériaux déposés ont une température de fusion de 2200°C, donc le paramètre  $\alpha$  est identique pour ces trois matériaux métalliques, impliquant une même microstructure du dépôt. Par ailleurs, les compositions des alliages Hf-Ta sont confirmées par spectroscopie des électrons Auger.

Pour toutes les températures de dépôt testées, la morphologie et la microstructure des dépôts métalliques sont similaires avec celles des précédents dépôts métalliques réalisés sur l'équipement de pulvérisation cathodique magnétron RF Leybold L560, à température ambiante. Le revêtement métallique a une section ovoïde et est non adhérent autour de la fibre. La microstructure du dépôt n'est pas homogène sur tout le périmètre de la fibre (figure 4.15). Sur les faces perpendiculaires à la direction du plasma, la microstructure est caractérisée par une croissance colonnaire dense (figure 4.16a). En revanche, sur les zones de recouvrement des deux dépôts (due au procédé de dépôt en 2 étapes), les grains colonnaires sont éloignés les uns des autres, le dépôt est donc poreux (figure 4.16b).



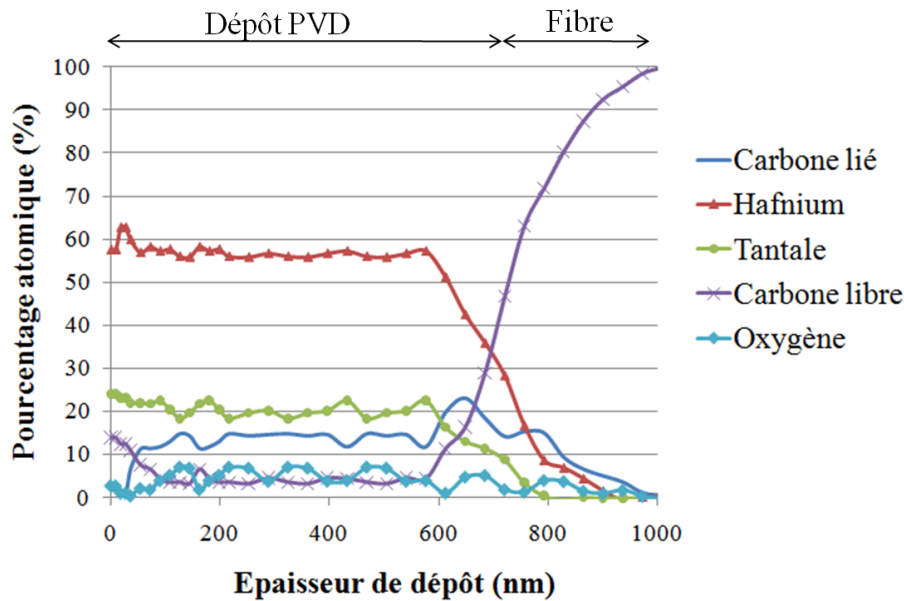
**Figure 4.15.** Image MEB (en retrodiffusé) d'une section polie du dépôt PVD d'hafnium sur fibre de carbone élaborée à 250°C.



**Figure 4.16.** Image MEB d'une partie du dépôt d'hafnium déposé à 250°C, (a) : sur la face directement exposée au plasma et (b) : sur la face de recouvrement des deux dépôts.

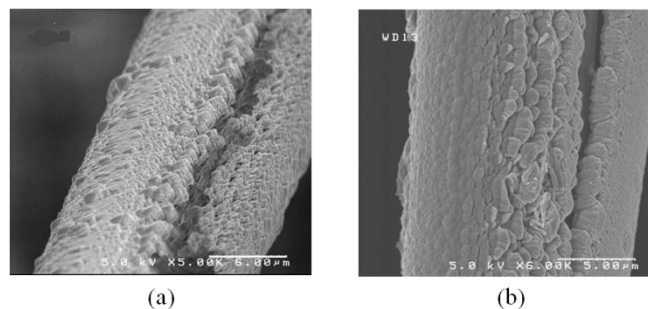
En augmentant la température de chauffage des fibres lors du dépôt, les analyses par spectroscopie des électrons Auger révèlent la diffusion du carbone dans le dépôt et l'état lié du carbone à l'élément métallique.

A 250°C, les carbures sont présents à l'interface revêtement/fibre favorisant l'accrochage chimique entre le dépôt et la fibre (figure 4.17). Le dépôt est peu ovoïde comparativement à celui à 25°C, avec les zones denses et les zones poreuses du dépôt respectivement d'épaisseur de  $750 \pm 100$  nm et de  $500 \pm 50$  nm (en revanche, à 25°C, l'épaisseur moyenne du dépôt sur les zones denses et sur les zones poreuses est respectivement de  $850 \pm 100$  nm et de  $400 \pm 50$  nm). Toutes les mesures réalisées au MEB sur les sections polies avec la technique de cross polisher sont en accord avec celles déduites des profils de concentrations atomiques réalisées par la spectroscopie des électrons Auger (épaisseurs déduites en se basant sur la vitesse de décapage de  $Ta_2O_5$ ).



**Figure 4.17.** Profil de concentration atomique des éléments hafnium, tantale, oxygène et carbone libre et lié réalisé par spectroscopie Auger, sur le dépôt PVD d'Hf-Ta (2.7), élaborée à 250°C.

A 500°C et 700°C, toute l'épaisseur du dépôt est carburée. Le carbure possède un rapport stœchiométrique de 1 à 700°C. Des fissures parallèles à l'axe de la fibre sont créées dans les zones poreuses du revêtement (figure 4.18). Le comportement fragile des carbures formés et la différence des coefficients de dilatation linéaire thermique entre la fibre de carbone XN05 ( $\alpha=0.82 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ , à 25°C [Michaux 2007]) et le carbure (par exemple pour HfC,  $\alpha=6.3 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ , à 25°C) conduisent à la relaxation des contraintes d'origine thermique par des processus de fissuration et de décollement du dépôt.



**Figure 4.18.** Images MEB de la surface du dépôt d'hafnium sur les zones de recouvrement, élaboré, à (a) : 500°C et (b) : 700°C.

Le modèle de Movchan et Demchishin modifié par Thornton [Thornton 1977], avec la détermination du facteur  $\alpha$ , montre l'influence de la température sur la microstructure du dépôt pour une pression de travail fixée à 0.5 Pa. Dans le cas des dépôts d'hafnium et des alliages Hf-Ta (avec une température de fusion de 2200°C), la faible valeur de  $\alpha$  ( $\alpha \leq 0.1$ ) correspondant à une température de dépôt de 25°C est reliée à une structure poreuse caractérisée par des grains colonnaires séparés par des cavités fines. En revanche, les valeurs de  $\alpha$  ( $0.31 \leq \alpha \leq 0.4$ ) pour les températures de dépôt de 250°C, 500°C and 700°C correspondent à une structure caractérisée par des grains fibreux densément serrés. La microstructure du

dépôt des zones directement exposées au plasma est en accord avec la description théorique de la microstructure en fonction de la température de substrat. Durant le chauffage des fibres, la plus haute température est atteinte sur les zones de recouvrement des dépôts favorisant une valeur élevée de  $\alpha$ . Cependant, sur ces zones, la microstructure du dépôt correspond à une faible valeur de  $\alpha$  : une structure poreuse caractérisée par une croissance de grains séparés par des cavités. Ainsi, la température n'est pas le paramètre prépondérant de la microstructure sur ces zones. En effet, la surface sur ces zones n'étant pas perpendiculaire à la direction du plasma, la diffusion surfacique des atomes déposés est limitée, provoquant une microstructure caractérisée par une croissance colonnaire poreuse.

Les revêtements métalliques élaborés à 250°C par PVD sur l'équipement de pulvérisation cathodique magnétron RF 13.56 MHz Plassys MP 500, sont choisis pour être testés sous atmosphère oxydante à très haute température.

## **CONCLUSION**

Les systèmes de matériaux proposés au chapitre 2. III, ont été élaborés sous forme monolithique par frittage flash. Cette technique s'avère être nécessaire pour densifier les composés réfractaires choisis afin d'obtenir des pastilles de dimensions centimétriques (adaptées pour les essais réalisés au four solaire). Les analyses de diffraction de RX et de microsonde témoignent : d'une grande instabilité des nitrures, et de réactivités importantes entre certains borures et les éléments métalliques (ou leurs carbures) mis en présence. Les cartographies de répartition des éléments sont en accord avec les rapports initiaux (Hf ou Zr)/X attendus, avec X l'élément métallique ajouté dans les systèmes de matériaux non oxydes proposés au chapitre 2. III.

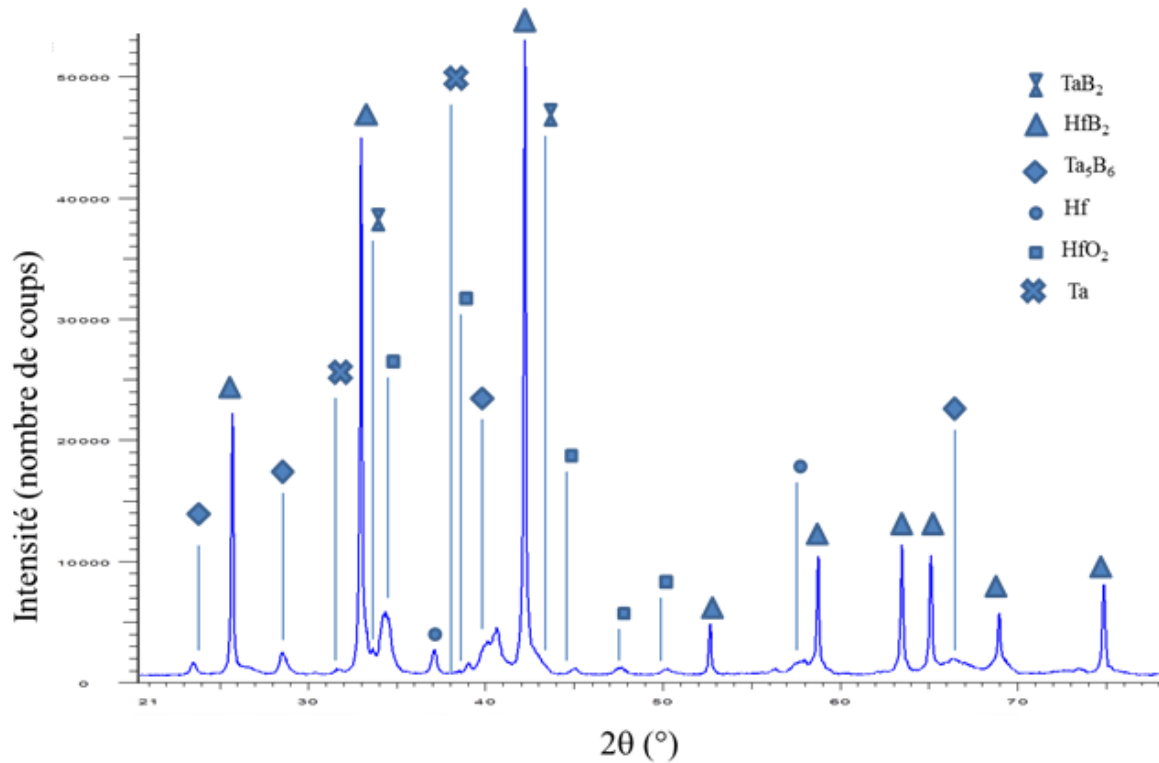
Tous ces frittages sont réactifs et, plus particulièrement dans le cas de l'utilisation des composés YbN et de GdB<sub>6</sub>. Le frittage de ces matériaux dans les systèmes ((Hf/Zr)/Ln/B/N/C) nécessite un compromis entre le caractère réfractaire de certains composés impliquant une haute température de frittage et la décomposition possible d'un composé à plus basse température. Ce compromis est faisable lorsque l'élément métallique de terre rare est stabilisé sous forme de borure ou de carbure dont la température de décomposition reste au-dessus de la température de frittage du système. L'utilisation des borures de terres rares dans les mélanges avec le carbure de zirconium ou d'hafnium, ou l'hafnium conduit à la formation in situ de la phase HfB<sub>2</sub>.

Les conditions de frittage semblent concluantes pour densifier certains systèmes de matériaux. Cependant, la compacité peut être encore améliorée et les tests de propriétés mécaniques restent à mener pour optimiser ou valider ces conditions de frittage. Dans le cadre de notre étude, la compacité des pastilles obtenue est jugée suffisante pour les futurs tests d'oxydation au four solaire.

Durant le procédé d'élaboration par PVD, une optimisation du chauffage du substrat permet d'obtenir un revêtement métallique continu et adhérent autour de la fibre. A 250°C, la formation de carbures à l'interface revêtement métallique/fibre de carbone favorise la liaison chimique du dépôt sur la fibre. La microstructure du dépôt est caractérisée par une croissance colonnaire des grains. Ces dépôts réalisés par PVD à 250°C sur les fibres de carbone sont d'épaisseur suffisante pour être utilisés comme revêtements protecteurs lors des tests d'oxydation à très haute température.

## ANNEXES

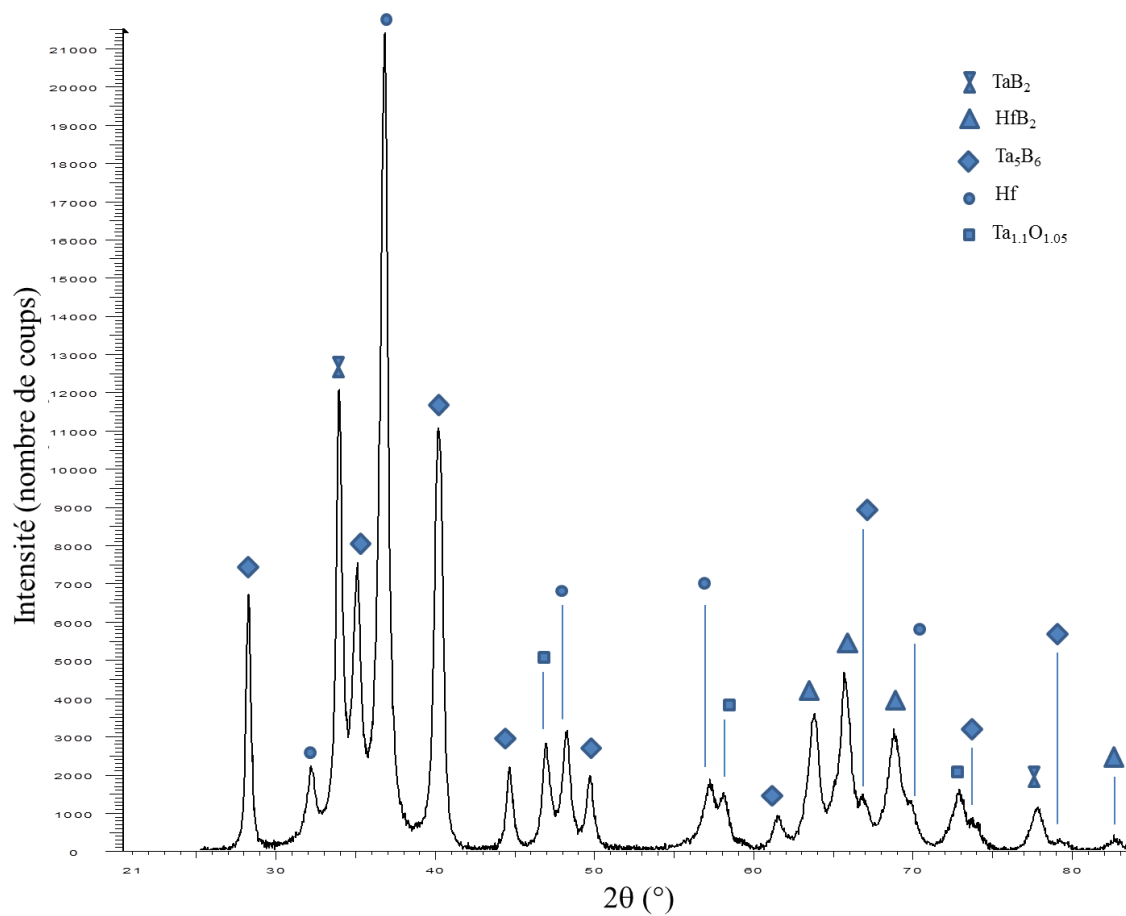
**Annexe 4.1.** Diffractogramme de rayons X de  $\text{HfB}_2+\text{Ta}$  (2.7), fritté sous vide pendant 5 min avec une pression uniaxiale de 100MPa à 1700°C



Fiches JCPDS des composés détectés:

- TaB<sub>2</sub> : 65-0878
- HfB<sub>2</sub> : 65-8677
- Ta<sub>5</sub>B<sub>6</sub> : 80-0733
- Hf : 38-1478
- HfO<sub>2</sub> : 43-1017, présence certainement due à une oxydation de surface lors du polissage de l'échantillon.
- Ta : 04-0788

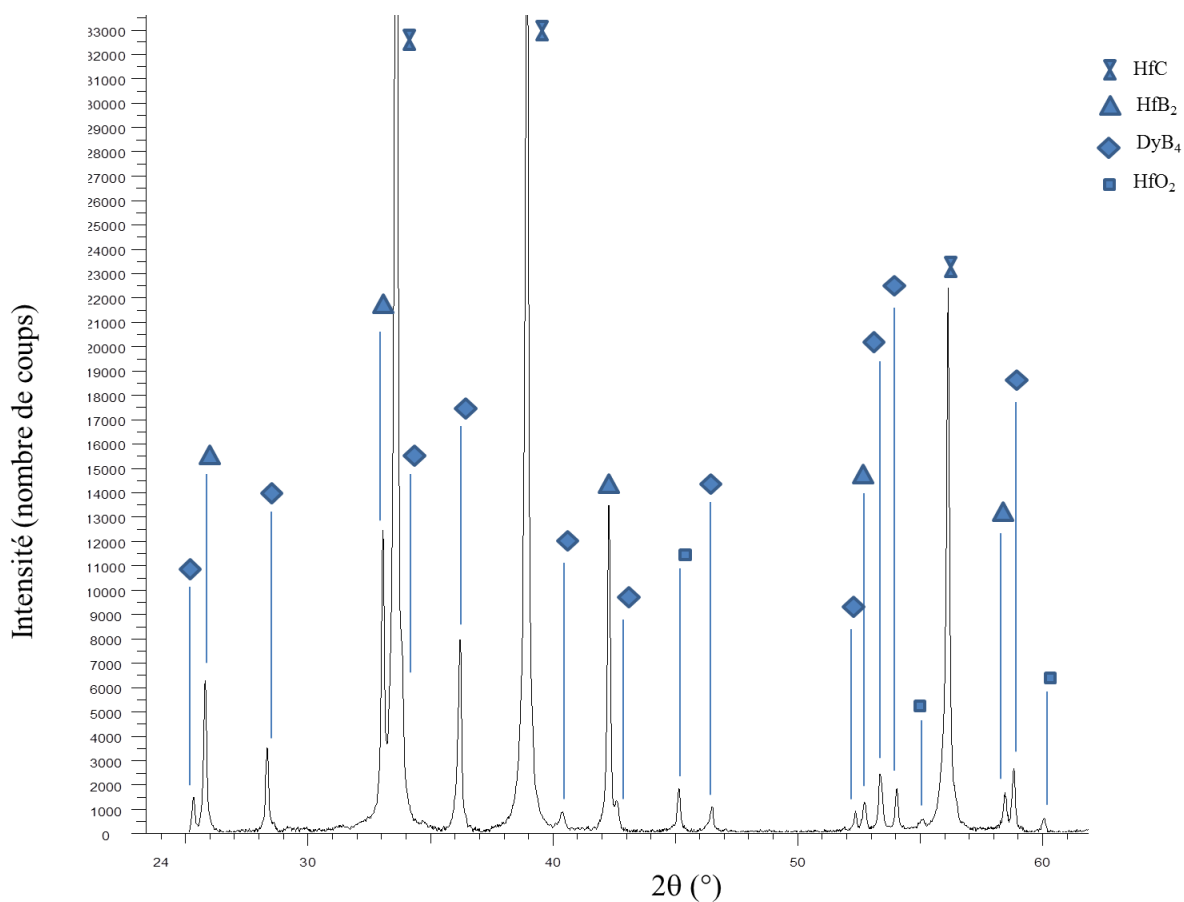
**Annexe 4.2.** Diffractogramme de rayons X de Hf+TaB<sub>2</sub> (2.7), fritté sous vide pendant 5 min avec une pression uniaxiale de 100MPa à 1700°C



Fiches JCPDS des composés détectés:

- TaB<sub>2</sub> : 65-0878
- HfB<sub>2</sub> : 65-8677
- Ta<sub>5</sub>B<sub>6</sub> : 80-0733
- Hf : 38-1478
- Ta<sub>1.1</sub>O<sub>1.05</sub> : 72-2219, présence certainement due à une oxydation de surface lors du polissage de l'échantillon.

**Annexe 4.3.** Diffractogramme de rayons X sur l'échantillon HfC+DyB<sub>4</sub> (2.7), fritté sous vide pendant 5 min avec une pression uniaxiale de 100MPa à 1700°C



Fiches JCPDS des composés détectés:

- HfC : 65-8750
- HfB<sub>2</sub> : 38-1398
- DyB<sub>4</sub> : 80-0510
- HfO<sub>2</sub> : 43-1017





## **CHAPITRE 5**

# **COMPORTEMENT A L'OXYDATION DES MATERIAUX MASSIFS A ULTRA HAUTE TEMPERATURE**

## **INTRODUCTION**

La résistance à l'oxydation des matériaux massifs  $ZrB_2$ -20%vol SiC a été étudiée depuis plusieurs années, jusqu'à des températures de 2300°C et le plus souvent sous air (cf. chapitre 1. IV. 2). Dans ce chapitre, l'étude de la résistance à l'oxydation de ces matériaux à haute température (température corps noir de 2250°C) permet de valider les mécanismes d'oxydation théoriques établis dans la bibliographie [Opeka 2004]. Par ailleurs, à ultra haute température (température corps noir de 2400°C), ces matériaux présentent une diminution de l'efficacité de leur caractère protecteur due à une dégradation du matériau initial favorisée par la formation importante de phases d'oxydes liquides instables thermochimiquement en surface.

Par la suite, les revêtements protecteurs proposés dans la thèse (chapitre 2. III) sont testés à ultra haute température sous air. Il est rappelé que les températures de tests inscrites sont les températures corps noir (notées  $T_{cn}$ ) mesurées en surface des échantillons. Les différents mécanismes susceptibles d'intervenir lors de l'oxydation de ces matériaux sont décrits. Ainsi, la corrélation entre les scénarii de couches d'oxydes identifiés dans le chapitre 2. I. 2 et les différents systèmes de matériaux protecteurs non oxydes envisagés peut être validée à ultra haute température. De plus, une analogie entre les mécanismes d'oxydation de ces matériaux et celui de  $ZrB_2$ -20%vol SiC est mise en évidence en termes de stabilité thermochimique de la phase oxyde liquide et de réfractarité de la couche d'oxydes solides générée à ultra haute température.

L'efficacité de la couche protectrice de ces matériaux est évaluée par la détermination des épaisseurs consommées de matériaux et les épaisseurs de la couche d'oxydes (au centre de la pastille). La variation globale de masse des échantillons post tests puis les analyses par microsonde et par EDX associées à celles de DRX menées sur les sections et sur les surfaces oxydées, permettent de connaître l'évolution de la composition chimique de ces matériaux lors des tests d'oxydation et de proposer des mécanismes d'oxydation à ultra haute température.

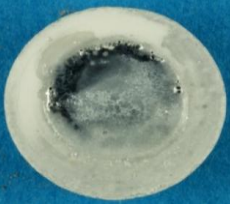


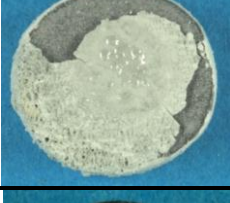

## **I. COMPORTEMENT EN OXYDATION DES COMPOSES SEULS**

Les principaux composés des mélanges de matériaux non oxydes protecteurs proposés (cf. chapitre 2. III.) sont testés au four solaire : HfC, ZrC, HfB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>, TaB<sub>2</sub>, GdB<sub>6</sub> et DyB<sub>4</sub>, Ta, SiC et Hf. Leur comportement en oxydation à très haute température doit être préalablement connu, afin de mieux évaluer les inconvénients de chaque composé, avant leur association au sein d'un matériau de revêtement.

Les composés suivants : HfC, ZrC, TaB<sub>2</sub>, GdB<sub>6</sub> et DyB<sub>4</sub> se sont fissurés instantanément sous le flux solaire jusqu'à la rupture complète de la pastille. La fissuration sous forme radiale indiquerait une mauvaise résistance aux chocs thermique de ces composés ou serait due à une mauvaise relaxation des contraintes thermiques lors de l'élaboration par frittage flash.

Le tableau 5.1 récapitule les températures de tests et les caractéristiques des composés oxydés. L'hafnium est le composé dont l'épaisseur de matériau consommé est la plus importante (1.8±0.3 mm). Ce matériau est entré en fusion au cours du test, il n'est pas assez réfractaire. Les composés HfB<sub>2</sub> et ZrB<sub>2</sub>, très réfractaires ( $T_f$  proche de 3000°C) génèrent par oxydation une couche d'oxyde très réfractaire respectivement composée de ZrO<sub>2</sub> et HfO<sub>2</sub>. Cependant, ces oxydes ne sont pas protecteurs puisqu'ils sont très poreux et permettent des






chemins de diffusion à l'oxygène jusqu'au matériau. Cette porosité est due à une croissance colonnaire à haute température de ces oxydes et à l'évacuation de l'oxyde de bore  $B_2O_3$  sous forme gazeuse à travers eux [Parthasarathy 2007, 2009]. Par ailleurs, les composés SiC et Ta sont également très réfractaires avec une température de fusion de l'ordre de  $3000^\circ C$ . Ils génèrent par oxydation un oxyde liquide à haute température. Dès  $1900^\circ C$ , la variation de masse globale de l'échantillon de SiC est négative. La silice est donc très instable thermochimiquement contrairement à l'oxyde de tantale  $Ta_2O_5$ . En effet, cet oxyde liquide présente une meilleure stabilité thermochimique que la silice, autrement dit une plus faible pression de vapeur saturante que celle de la silice dans ce domaine de très haute température.

Composé	Photographie optique	T ( $^\circ C$ )	$\Delta m$	Ec (mm)	Principales phases oxydées
Hf		2300	$\Delta m > 0$	$1.8 \pm 0.3$	$HfO_2$ (43-1017)
Ta		2200	$\Delta m > 0$	$0.4 \pm 0.1$	$Ta_2O_5$ (21-1198)
HfB <sub>2</sub>		2450	$\Delta m < 0$	$0.75 \pm 0.1$	$HfO_2$ (43-1017)
ZrB <sub>2</sub>		2450	$\Delta m = 0$	$0.75 \pm 0.1$	$ZrO_2$ (79-1796)
SiC		1900 (1 min de palier)	$\Delta m < 0$	$0.9 \pm 0.1$	$SiO_2$ (52-784)

**Tableau 5.1.** Valeur de la température corps noir d'exposition, indication de la variation de masse, valeur de l'épaisseur de matériau consommée des matériaux et principales phases diffractantes sur les diffractogrammes de rayons X réalisés sur la surface de l'hafnium, du tantale, des diborures de zirconium et d'hafnium et le carbure de silicium, après 3 min sauf indication, sous air, soumis à un flux solaire de  $15.5 MW.m^{-2}$ .

## II. LES MATERIAUX DE REFERENCE (Zr/Si/B/C)

### II. 1. MORPHOLOGIE DE SURFACE DES MATERIAUX ZrB<sub>2</sub>-SiC

Matériaux	Photographie optique	Flux solaire (MW.m <sup>-2</sup> )	T°(C)	Durée palier (min)	Δm	Ec (mm)
ZS7.5		15.5	2400	3	Δm>0	1.4±0.01
ZS20-1		15.5	2400	3	Δm<0	3.3±0.1
ZS20-2		11.7	2250	5	Δm<0	1.2±0.1
ZS20-3		15.5	2000	1	Δm>0	—
ZS20-4		15.5	1750	4	Δm>0	—

**Tableau 5.2.** Conditions de flux, de température corps noir et de palier en température lors des tests d'oxydation des matériaux ZrB<sub>2</sub>-SiC, indication de la variation de masse et valeur de l'épaisseur de matériau consommée après test.

Les matériaux ZrB<sub>2</sub>-SiC ont été testés sous plusieurs valeurs de flux de chauffage et à différentes températures. Les conditions de tests et les morphologies de surface des échantillons oxydés sont présentées dans le tableau 5.2. Pour une même teneur en SiC dans le matériau, plus la température de test augmente, plus la quantité de phase d'oxyde liquide apparue en surface est importante. Le matériau se dégrade avec l'augmentation de la

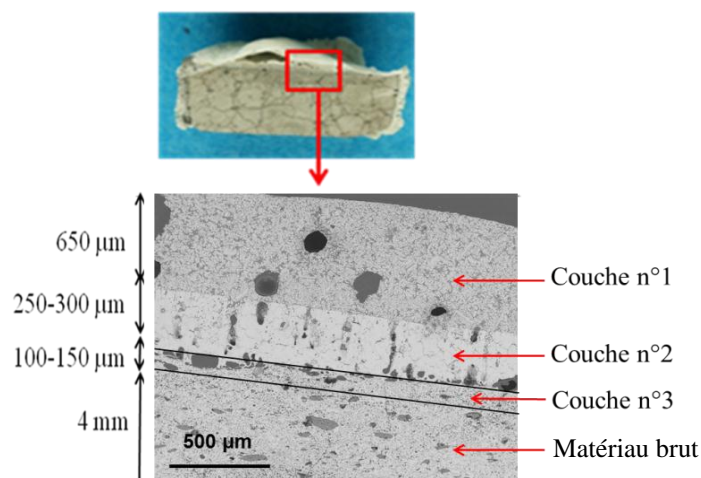
température de test. Par ailleurs, à  $T_{cn}=2400^{\circ}\text{C}$ , une diminution de la quantité de SiC dans la composition initiale du matériau apporte une réduction de la quantité d'oxydes liquide en surface ainsi qu'une résistance à l'oxydation plus élevée de ce matériau.

## II. 2. ANALYSE MICROSTRUCTURALE DU TEST D'OXYDATION DE $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$

### II. 2. 1. Analyse microstructurale du test d'oxydation de ZS20 à $T_{cn}=2250^{\circ}\text{C}$

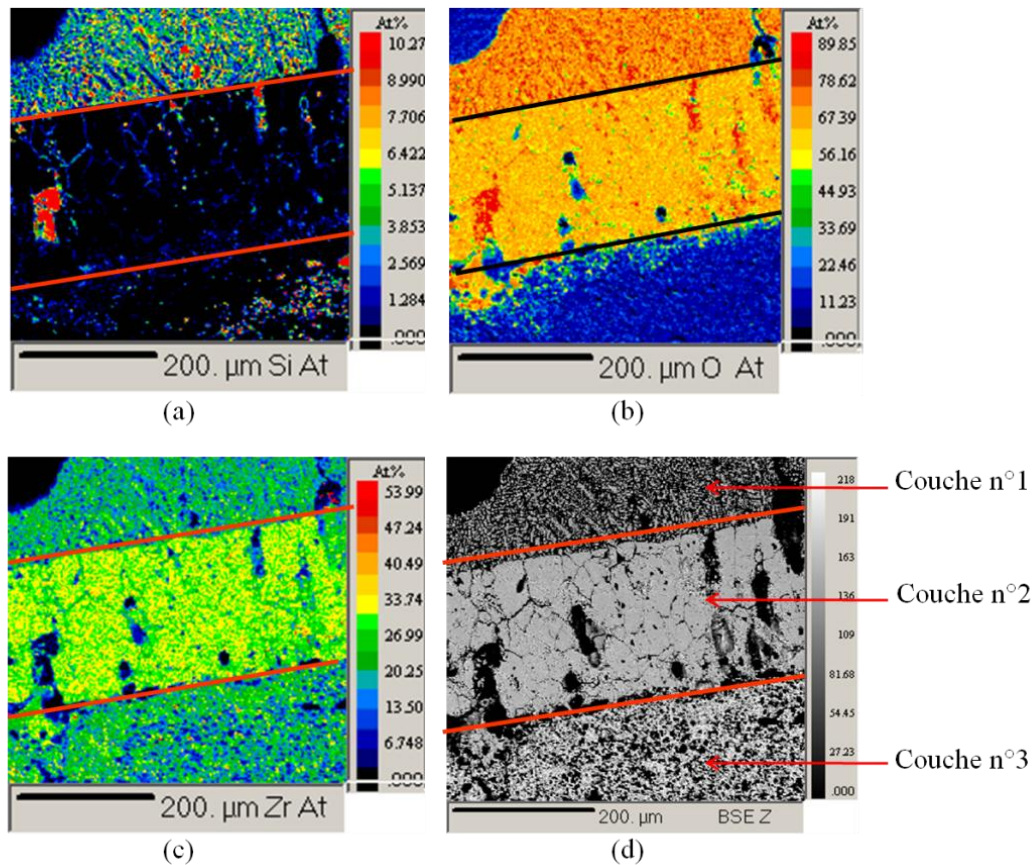
Le matériau de référence (ZS20-2 du tableau 5.2) présente une importante phase vitreuse et poreuse en surface (figure 5.1). La perte en masse de l'échantillon témoigne de la volatilisation sous forme gazeuse d'une part importante des oxydes formés. Environ  $1.2\pm 0.1$  mm de ZS20 a été consommé, soit un cinquième de l'épaisseur initiale de la pastille de ZS20, pendant l'oxydation. D'après la morphologie de cet échantillon oxydé, la mise en solution de  $\text{ZrO}_2$  par réaction avec la silice et la volatilisation de  $\text{B}_2\text{O}_3$  ( $T_{eb}= 2065^{\circ}\text{C}$ ) et de SiO semblent être les principaux phénomènes dans le mécanisme d'oxydation.

L'observation de la section du matériau ZS20-2 révèle une succession de couches d'oxydes (épaisseur totale de  $950\ \mu\text{m}$  à 1 mm) de compositions et de morphologies différentes (figure 5.1).



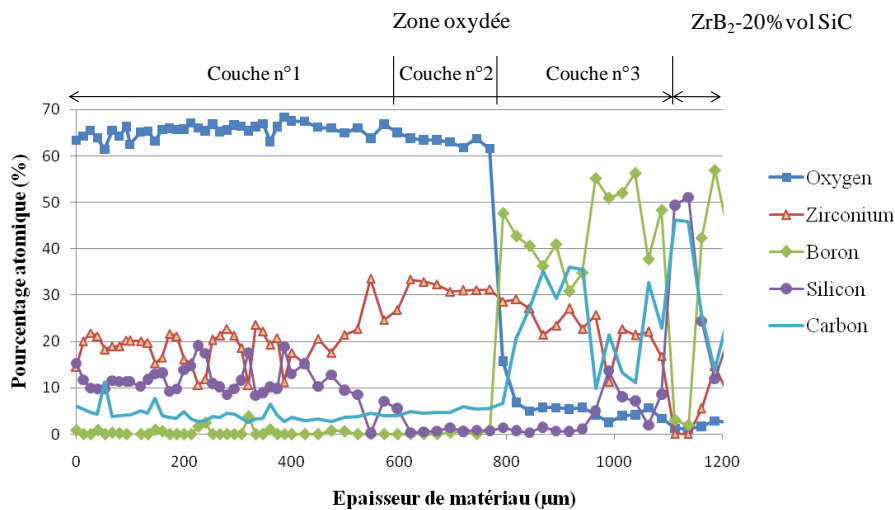
**Figure 5.1.** Photographie optique et image MEB (en rétrodiffusé) de la section de l'échantillon ZS20-2 après oxydation, testé à  $T_{cn}=2250^{\circ}\text{C}$  pendant 5 min, sous air ambiant, soumis à un flux solaire de  $11.7\ \text{MW.m}^{-2}$ .

Les cartographies d'éléments réalisées en microsonde (figure 5.2) permettent d'identifier une phase riche en silice proche de la surface externe et puis, en suivant, des couches constituées majoritairement de  $\text{ZrO}_2$  et de  $\text{ZrB}_2$ .



**Figure 5.2.** Cartographies de microsonde de la répartition, (a) : du silicium, (b) : de l'oxygène, (c) : du zirconium, et (d) : image MEB (en rétrodiffusé) de l'interface oxyde/matériau de l'échantillon ZS20 oxydé à  $T_{cn}=2250^{\circ}\text{C}$  pendant 5 min sous air ambiant, soumis à un flux solaire de  $11.7 \text{ MW.m}^{-2}$ .

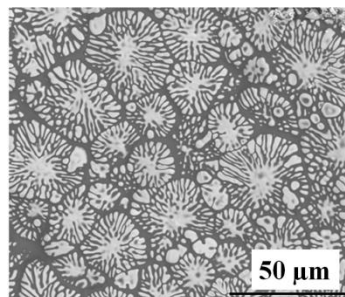
Le profil quantitatif en concentration des éléments réalisé sur une section du matériau témoigne de l'absence de l'élément bore ( $0\pm 0.4\%$  at). Le composé  $\text{B}_2\text{O}_3$  s'est a priori volatilisé à la surface du matériau ( $T_{eb}=2065^{\circ}\text{C}$ , à cause de son instabilité thermique et de sa réactivité chimique avec  $\text{H}_2\text{O}$  pour former des hydroxydes volatils). L'hypothèse de l'existence d'un borosilicate n'est pas vérifiée dans notre cas.



**Figure 5.3.** Profils de concentration atomique déterminés par microsonde des différents éléments dans le matériau ZS20-2 oxydé à  $T_{cn}=2250^{\circ}\text{C}$  pendant 5 min sous air ambiant, soumis à un flux solaire de  $11.7 \text{ MW.m}^{-2}$ .

Chaque couche de la figure 5.1 est ensuite caractérisée séparément :

- La couche externe n°1, le diffractogramme de rayons X de la surface témoigne de la présence des phases  $\text{ZrO}_2$  (83-810 et 37-1484) et  $\text{SiO}_2$  (52-784). Il ne révèle pas la présence du composé  $\text{ZrSiO}_4$  à l'état cristallisé. La figure 5.4 montre la morphologie de cette zone vitreuse refroidie : la zirconie a subi une cristallisation à partir de germes uniformément répartis à la surface (présents à la température d'essai). La couleur grise correspond principalement à de la silice (phase identifiée par EDS).



**Figure 5.4.** Image MEB (en rétrodiffusé) de la phase vitreuse en surface du matériau ZS20-2 oxydé à  $T_{cn}=2250^{\circ}\text{C}$  pendant 5 min sous air ambiant, soumis à un flux solaire de  $11.7 \text{ MW.m}^{-2}$ .

- La couche n°2 d'épaisseur de 250 µm à 300 µm (figure 5.1), est essentiellement formée de  $\text{ZrO}_2$  dans laquelle subsistent des traces de silicium. Ce dernier semble se répartir le long des pores présents dans  $\text{ZrO}_2$  sous forme de canaux. Cette microstructure renforce l'hypothèse de l'évacuation facilitée des gaz, dont  $\text{SiO}$ , à travers la structure colonnaire poreuse de  $\text{ZrO}_2$ .
- La couche n°3 d'épaisseur de  $150 \pm 50$  µm (figure 5.1), est constituée principalement de  $\text{ZrB}_2$ . Le profil de concentration des éléments dans cette sous couche témoigne de la disparition du silicium et de la présence d'une teneur en bore de 66%at attestant la présence



de  $ZrB_2$  et d'une quantité importante de carbone libre. L'oxydation active du carbure de silicium avec la formation des gaz  $SiO$ ,  $CO$  et/ou  $CO_2$  expliquerait cette répartition de concentration.

- A partir de  $950\ \mu m$  à  $1\ mm$  de la surface du matériau (figure 5.1), la composition correspond à la composition initiale sur le profil en concentration des éléments.

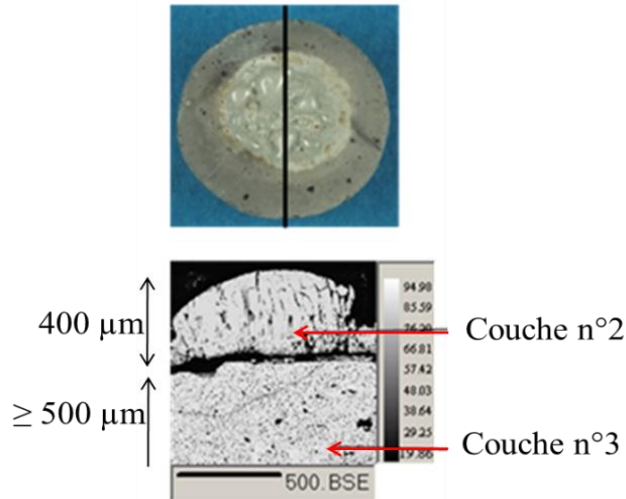
## II. 2. 2. Effet de l'augmentation de température du test sur $ZrB_2$ -SiC

A  $T_{cn}=2400^\circ C$ , une épaisseur de  $3.3\pm 0.1\ mm$  de ZS20 a été consommée pendant l'oxydation (environ le triple de celle à  $T_{cn}=2250^\circ C$ ) et une épaisseur de  $0.2\pm 0.1\ mm$  de couche d'oxydes. Le front d'oxydation est maximum au centre de la surface de la pastille, où la température de test est la plus élevée. En suivant, la succession de couches oxydées à partir de la surface de ZS20 oxydée à  $2400^\circ C$ , peut être décrite en reprenant celle précédemment identifiée sur le matériau ZS20 oxydé à  $2200^\circ C$  (figure 5.1) :

- La couche n°1 se développe uniquement en extrême surface (de l'ordre du  $\mu m$  d'épaisseur). La quantité de silice est très faible : la couche n°1 est constituée principalement de  $ZrO_2$ .
- La couche n°2 est d'épaisseur  $0.2\pm 0.1\ mm$ . Cette couche  $ZrO_2$  est poreuse et fissurée à cause de l'évacuation des gaz  $SiO$ ,  $CO$  et  $CO_2$ .
- La couche n°3 se développe sur environ  $3\ mm$ . L'oxydation préférentielle du SiC de façon active conduit à l'élimination totale de SiC de cette couche, maintenant constituée uniquement de  $ZrB_2$ . Le matériau est très poreux.
- A plus de  $3.3\pm 0.1\ mm$  en profondeur, le matériau brut est retrouvé.

## II. 2. 3. Effet de la diminution de SiC dans $ZrB_2$ -SiC

En comparaison à l'échantillon ZS20 testé à  $T_{cn}=2400^\circ C$  pendant 3 minutes, la pastille ZS7.5 avec seulement 7,5% volumique de SiC (figure 5.5), semble plus résistante à l'oxydation. Elle présente en surface un aspect vitreux comme ZS20 testé à  $2400^\circ C$ .



**Figure 5.5.** Photographie optique vue de dessus et image MEB (en rétrodiffusé) en section de ZS7.5 oxydé à  $T_{cn}=2450^{\circ}\text{C}$ , pendant 3 min, sous air ambiant, soumis à un flux solaire de  $15.5 \text{ MW.m}^{-2}$ .

Une épaisseur de  $1.4\pm 0.1 \text{ mm}$  de ZS7.5 a été consommée pendant l'oxydation (moitié de celle de ZS20). L'épaisseur de la couche d'oxydes est de  $0.4\pm 0.1 \text{ mm}$ . La nature des couches oxydées à partir de la surface de ZS7.5 (figure 5.5) est identique à celle précédemment identifiée pour le matériau ZS20 oxydé à  $2400^{\circ}\text{C}$ . L'épaisseur de la zone appauvrie en SiC (couche n°3 sur la figure 5.5) est de  $1\pm 0.1 \text{ mm}$ .

## II. 3. MECANISME D'OXYDATION DES MATERIAUX $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$

### II. 3. 1. Mécanisme d'oxydation de $\text{ZrB}_2\text{-20\%vol SiC}$ à $1800 < T_{cn} < 2250^{\circ}\text{C}$

D'après cette étude, la représentation schématique du mécanisme d'oxydation de  $\text{ZrB}_2 + 20\% \text{ vol SiC}$  sous air ambiant à  $1800 < T < 2250^{\circ}\text{C}$  est représenté sur la figure 5.6.a.

A l'interface matériau/oxyde, le carbure de silicium s'oxyde de manière active pour former les gaz  $\text{SiO}$ ,  $\text{CO}$  et/ou  $\text{CO}_2$  en raison de la faible pression partielle de dioxygène. Du fait de la pression de ces gaz à l'interface matériau/oxyde, ces gaz remontent vers la surface de la couche oxydée en traversant la zone poreuse de  $\text{ZrO}_2$ . Le mono oxyde de silicium subit une oxydation à l'extrême surface du revêtement où la pression partielle de dioxygène est plus élevée permettant la formation de la silice liquide (figure 5.6.a). Cette dernière phase se combine alors avec l'oxyde de bore gazeux  $\text{B}_2\text{O}_3$  (généralisé par l'oxydation de  $\text{ZrB}_2$ ) pour former un verre borosilicaté. Cependant,  $\text{B}_2\text{O}_3(g)$  s'évapore de la surface de la couche d'oxyde et la phase vitreuse devient essentiellement enrichie en  $\text{SiO}_2(l)$ .

La silice, sous forme liquide, peut alors boucher les fissures et les pores lorsqu'elle s'écoule le long de la phase poreuse  $\text{ZrO}_2$ . D'une part, la présence d'un oxyde liquide est indispensable pour boucher la porosité. De plus, le flux d'oxygène est à la fois limité, mais aussi maintenu à un niveau minimum vers le matériau afin d'entretenir la formation d'oxyde condensé et éviter l'oxydation active du SiC. D'autre part, la présence de cet oxyde liquide

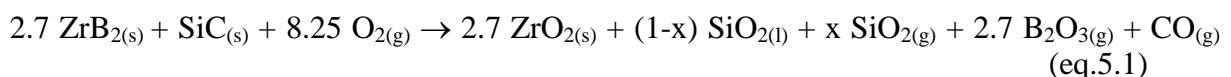
permet le départ des espèces gazeuses produites à l'interface matériau/oxyde (ce qui permet d'éviter une accumulation et une élévation de la pression à l'interface). Par exemple, le composé  $B_2O_3$  se dissout dans la silice, puis s'évapore à l'interface oxyde/milieu oxydant sans entraîner la décohésion de cette couche de silice.

Par ailleurs, la nouvelle formation de silice à partir de  $SiO_{(g)}$  suggère un « cycle d'oxydation active et passive » du SiC assurant la durée de vie du système  $ZrB_2$ -SiC dans cette gamme de température sous air ambiant.

En surface, la réaction de  $SiO_2$  avec  $ZrO_2$  peut aussi former une phase liquide. D'après le diagramme de phases  $ZrO_2$ - $SiO_2$  (cf. Chapitre 1. annexe 1.3. Diagramme de phases  $ZrO_2$ - $SiO_2$  [Foster1967]), à  $T > 1685^\circ C$ , il existe un équilibre eutectique conduisant à la formation d'une solution solide de  $ZrO_2$  et le liquide. Le matériau de surface serait alors constituée de 2 phases : un liquide saturé en  $ZrO_2$  (%mol=15%) et d'une solution solide de  $ZrO_2$  avec 10% mol de  $SiO_2$ . La microstructure de cette couche (figure 5.4), à plus fort grossissement, est en accord avec les équilibres de phases attendues : des grains riche  $ZrO_2$  ( $SiO_2$  non détectée) se développant en aiguilles de 6  $\mu m$  de long autour d'un noyau de 6  $\mu m$  de diamètre, le tout noyé dans une matrice de  $SiO_2$  (qui a dû partiellement cristalliser lors du refroidissement). Par ailleurs, la stabilisation efficace de  $SiO_2$  par  $ZrO_2$  reste à démontrer. En effet, la volatilisation de  $SiO_2$  est certainement plus rapide que la réaction avec  $ZrO_2$ , permettant alors à  $SiO_2$  de n'être que partiellement stabilisée chimiquement (quantité de silice faible vis-à-vis de celle de SiC consommée). Il est donc important de noter que le rapport  $SiO_2/ZrO_2$  est à contrôler pour éviter que la totalité du revêtement ne fonde, en présence d'une trop importante quantité de  $SiO_2$  (une phase liquide étant plus perméable à  $O_2$ ).

Le rôle du bore dans le système ZS20 se résume à contribuer à la formation du composé  $B_2O_3$  qui a comme propriétés : une éventuelle augmentation de capacité de nappage lorsqu'il est dissout dans la silice, l'absence de réaction avec  $ZrO_2$  et une volatilisation sans provoquer de discontinuité de la couche d'oxyde pour  $T \leq 1800^\circ C$ .

La variation de masse ( $\Delta m$ ) globale de l'échantillon ZS20 est négative pour  $1800 < T < 2250^\circ C$ . La réaction globale d'oxydation du matériau ZS20 peut être écrite comme la suivante :



Ainsi, pour que le bilan massique de cette réaction (eq.5.1) soit bien négatif, il faudrait :  $x \geq 1$ . Cette exploitation de la variation de masse de ZS20 témoigne de la volatilisation de l'ensemble de la silice et de la consommation supplémentaire du SiC dans ce matériau. De plus, si expérimentalement une recondensation de la silice est observée en surface de ZS20, cela exige que proportionnellement une partie d'autant plus importante de SiC, s'oxyde préférentiellement dans le matériau.

### II. 3. 2. Effet de l'augmentation de la température de test sur le mécanisme d'oxydation de $ZrB_2$ -20%vol SiC

Lorsque la température de test est supérieure à  $2400^\circ C$ , la silice est thermochimiquement instable et elle se volatilise de façon catastrophique ( $P_{SiO_2} > 50$  Pa, valeur calculée à pression atmosphérique [Zhang 2008]). La silice n'assure plus le rôle de barrière

environnementale (figure 5.6.b). De plus, la barrière thermique constituée de  $ZrO_2$  se détruit progressivement à cause de la réaction entre  $ZrO_2$  et  $SiO_2$  formant une phase liquide à haute température.

À l'interface oxyde/matériau, l'oxydation active du SiC est accélérée. La zone appauvrie en SiC dans le matériau est : (i) plus épaisse que celle formée à plus basse température de test et (ii) plus poreuse due à l'évacuation des gaz SiO, CO/CO<sub>2</sub>. En effet, la silice est instable à une faible pression partielle d'oxygène et se décompose en mono oxyde de silicium gazeux, via la réaction suivante (eq.5.2), à  $P_{O_2} < 500$  Pa et à  $T = 2227^\circ C$  :



Par conséquent, le carbure de silicium n'est plus protégé par la silice et est rapidement consommé à cause de son oxydation active sous faible pression partielle d'oxygène.

La présence de carbone libre est généralement rencontrée lorsque l'oxydation du SiC se produit sous une faible pression partielle d'oxygène [Jorgensen 1960, Narushima 1989, Zheng 1990].

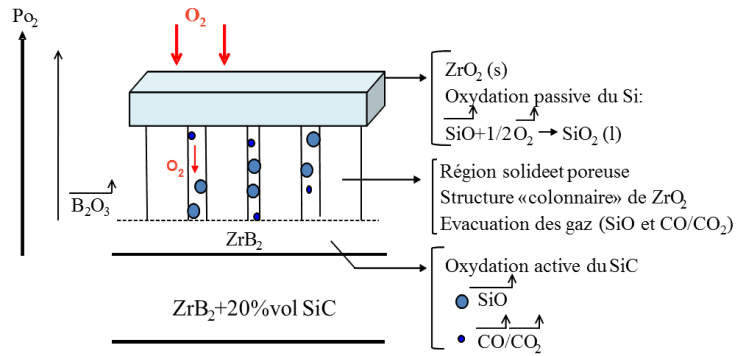
### II. 3. 3. Effet de la diminution de la teneur en SiC sur le mécanisme d'oxydation de ZrB<sub>2</sub>-SiC à ultra haute température

Une diminution de la teneur en SiC dans ZrB<sub>2</sub>-SiC, comme illustré pour le matériau ZrB<sub>2</sub>+7.5% vol SiC sur la figure 5.6.c, permet de conserver la phase réfractaire solide ZrO<sub>2</sub>. En effet, la quantité de silice susceptible de réagir avec ZrO<sub>2</sub> est très faible puisque : (i) à au moins 2400°C, SiO<sub>2</sub> est très instable thermodynamiquement et se volatilise sous forme de SiO et (ii) la quantité de SiC initiale dans le matériau est moindre (respectivement celle de silice formée).

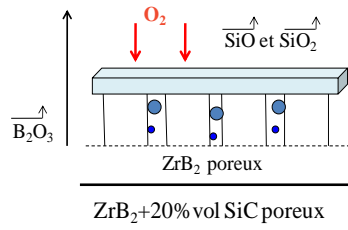
Par ailleurs, à cette température de test, l'oxydation active du SiC est déjà très avancée dans le matériau, le rôle autocicatrisant de la silice n'est plus observé. Respectivement, les vitesses d'oxydation étant thermo-activées, la couche d'oxyde résiduelle ZrO<sub>2</sub> est comparativement très épaisse tout en gardant son rôle de squelette solide réfractaire. Au bilan, à cette température de test, la surface de ZrB<sub>2</sub>+7.5% vol SiC est liée à l'oxydation de la couche formée uniquement de ZrB<sub>2</sub> (appauvrie en SiC). De plus, l'échappement des gaz SiO, CO et CO<sub>2</sub>, provoque une porosité très importante dans ZrB<sub>2</sub>. En diminuant la quantité de SiC (ZS20 comparé ZS7.5) le taux résiduel de porosité dans ZrB<sub>2</sub> est moindre, théoriquement de 20 à 7.5% volumique.

La silice est peu efficace dans la résistance à l'oxydation, mais contribue : (i) vis-à-vis de la consommation d'une grande partie de l'oxygène dans ZrB<sub>2</sub> et (ii) à la création de porosité importante autour des grains de ZrB<sub>2</sub>. Ainsi, à une température  $T > 2400^\circ C$ , la diminution de SiC permet d'accroître la résistance à l'oxydation du système ZrB<sub>2</sub>-SiC.

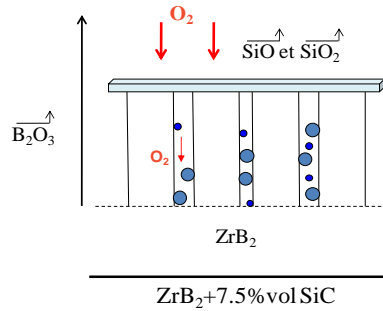
Comparativement, l'échantillon de ZrB<sub>2</sub> testé à une température corps noir de 2450°C (cf. tableau 5.1), présente une épaisseur de matériau consommé plus faible que celle de ZS7.5 :  $0.75 \pm 0.1$  contre  $1.4 \pm 0.1$  mm (due à l'absence de l'oxydation du SiC). Cependant, la présence minimale de la silice en surface de l'échantillon ZS7.5 permet d'obtenir une couche protectrice faiblement poreuse comparée à celle générée par ZrB<sub>2</sub> seul, augmentant la résistance à l'oxydation.



a. Matériau  $ZrB_2-20\% vol SiC$  testé à  $1800 < T < 2250^\circ C$  sous air ambiant



b. Matériau  $ZrB_2-20\% vol SiC$  testé à  $T > 2400^\circ C$  sous air ambiant



c. Matériau  $ZrB_2-7.5\% vol SiC$  testé à  $T > 2400^\circ C$  sous air ambiant

**Figure 5.6.** Représentation schématique du mécanisme d'oxydation pour  $1800 < T < 2250^\circ C$  et  $T > 2400^\circ C$  des matériaux ZS20 et ZS7.5 sous air ambiant et pendant 3 min.

### **III. MATERIAUX A BASE DE TANTALE ((Hf/Zr)/Ta/B/C)**

Les matériaux étudiés en oxydation dans le système ((Hf/Zr)/Ta/B/C) sont les suivants : Hf+Ta, HfC+Ta, (Hf/Zr)B<sub>2</sub>+Ta et Hf+TaB<sub>2</sub>. Dans les matériaux contenant l'hafnium, les rapports atomiques Hf/Ta peuvent varier de 2.7 à 24.3.

#### **III. 1. MATERIAUX METALLIQUES ET A BASE DE CARBURE D'HAFNIUM (Hf/Ta/C)**

Le scénario d'oxydation n°1 (cf. Chapitre 2. I. 2) décrit une couche d'oxydes protectrice constituée de HfO<sub>2</sub> (T<sub>f</sub>=2800°C) et d'une phase oxyde liquide stable thermochimiquement à haute température: l'oxyde de tantale. Il est illustré par les matériaux du système (Hf/Ta/C) : Hf+Ta et HfC+Ta. Plusieurs rapports atomiques de Hf/Ta ont été proposés dans ces matériaux testés au four solaire à plusieurs températures. La morphologie de surface de ces échantillons est présentée dans les tableaux 5.3, 5.4 et 5.5.

##### **III. 1. 1. Morphologie de surface des matériaux oxydés du système (Hf/Ta/C)**

Quelle que soit la température de frittage, 1100°C et 1900°C, lors de l'élaboration par frittage flash (cf. Chapitre 4. Partie 1. V. 1), les matériaux Hf+Ta (2.7) présentent la même morphologie de surface (tableau 5.3). Au centre de la pastille c'est à dire au niveau de la position focale du flux solaire, le matériau est entré en fusion. Sur la périphérie de la pastille, la phase liquide projetée (phénomène d'ébullition) est refroidie et forme des excroissances (tableau 5.3).

Dans le matériau HfC+Ta (2.7), l'introduction de HfC (au lieu de Hf), augmente la réfractarité et le matériau n'entre pas en fusion au cours du test. Cependant, il peut présenter une morphologie en surface similaire à celle des matériaux Hf+Ta (2.7). La quantité importante de phase liquide serait principalement de l'oxyde de tantale (T<sub>f</sub>=1890°C), les excroissances formées à la périphérie sont plus fines dues au dégagement gazeux important de CO/CO<sub>2</sub> et/ou à l'absence de fusion du matériau.




Pour limiter la quantité de phase liquide à haute température, la quantité initiale de tantale dans les matériaux du système (Hf/Ta/C) est réduite : les rapports atomiques de Hf/Ta considérés sont respectivement 8.1, 10.8, 13.5 et 24.3.

Pour les matériaux Hf+Ta (8.1) et HfC+Ta (8.1) testés au four solaire, la morphologie de surface est présentée dans le tableau 5.4. Elle est similaire pour ces deux matériaux. Les excroissances sont très réduites. La couche d'oxyde en surface semble dense et couvrante. Il subsiste une phase liquide au centre de la zone focale en surface du matériau.



Concernant les autres matériaux testés avec un rapport atomique Hf/Ta supérieur à 10, leur morphologie de surface est présentée dans le tableau 5.5. Les matériaux Hf+Ta sont entrés en fusion au cœur de la pastille. La couche d'oxyde observée s'est certainement formée après le test d'oxydation, au cours du refroidissement. Ces matériaux ne semblent pas assez réfractaires aux températures d'exposition supérieures à 2500°C. Par ailleurs, sous le flux solaire, les pastilles HfC+Ta élaborées dans les mêmes rapports atomiques que celle d'Hf+Ta, se sont immédiatement fissurées jusqu'à l'éclatement. Un recuit thermique à 1000°C pendant

5h sous hélium (montée et descente en température de 2°C/min) n'a pas suffi à relaxer les contraintes d'origine thermique générées lors de l'élaboration par frittage flash.



Au vue de ces morphologies de surface présentées pour les matériaux (Hf/Ta/C) testés au four solaire, les comportements en oxydation des matériaux Hf+Ta (8.1) et HfC+Ta (8.1) seront les plus détaillés par la suite.

Matériaux	Hf+Ta (2.7)-1900	Hf+Ta (2.7)-1100	HfC+Ta (2.7)
Photographie optique			
T (°C)	2150	2150	2200
$\Delta m$	$\Delta m > 0$	$\Delta m > 0$	$\Delta m > 0$
Ec (mm)	1.40±0.1	1.40±0.1	1±0.1
Eo (mm)	—	—	0.5±0.1

**Tableau 5.3.** Valeur de la température corps noir d'exposition, indication de la variation de masse et valeur de l'épaisseur de matériau consommé (notée Ec) et de la couche oxydée (notée Eo), des matériaux Hf+Ta (2.7) (respectivement élaborés à la température de frittage 1100 et 1900°C) et HfC+Ta (2.7), après 3 min, sous air, soumis à un flux solaire de 15.5 MW.m<sup>-2</sup>.

Matériaux	Hf+Ta (8.1)	HfC+Ta (8.1)
Photographie optique		
T (°C)	2200	2350
$\Delta m$	$\Delta m > 0$	$\Delta m > 0$
Ec (mm)	1.1±0.1	0.70±0.1
Eo (mm)	1±0.1	0.9±0.1

**Tableau 5.4.** Valeur de la température corps noir d'exposition, indication de la variation de masse et valeur de l'épaisseur de matériau consommé (notée Ec) et de la couche oxydée (notée Eo), des matériaux Hf+Ta (8.1) et HfC+Ta (8.1), après 3 min, sous air, soumis à un flux solaire de 15.5 MW.m<sup>-2</sup>.

Matériaux	Hf+Ta (13.5) Hf+Ta (10.8)	Hf+Ta (24.3)
Photographie optique		
T (°C)	2650	2550
$\Delta m$	$\Delta m > 0$	$\Delta m > 0$
Ec (mm)	$2 \pm 0.2$	$1.8 \pm 0.1$
Eo (mm)	$0.3 \pm 0.1$	$0.2 \pm 0.1$

**Tableau 5.5.** Valeur de la température corps noir d'exposition, indication de la variation de masse et valeur de l'épaisseur de matériau consommé (notée  $E_c$ ) et de la couche oxydée (notée  $E_o$ ), des matériaux Hf+Ta (10.8), (13.5) et (24.3), après 3 min, sous air, soumis à un flux solaire de  $15.5 \text{ MW.m}^{-2}$ .

### III. 1. 2. Analyse microstructurale du test d'oxydation de Hf+Ta (8.1) à $T_{cn}=2200^\circ\text{C}$

L'épaisseur de matériau consommée par oxydation est de  $1.1 \pm 0.1$  mm. La variation de masse est globalement positive après le test d'oxydation.

L'observation en section de la surface oxydée du matériau est réalisée au centre de la pastille, en dehors des excroissances. Sur la figure 5.7, la surface oxydée du matériau révèle une succession de couches d'oxydes de morphologie et de composition différente :

- La couche n°1 a une épaisseur de  $620 \pm 50$   $\mu\text{m}$ . Elle est poreuse. L'analyse DRX en surface indique qu'elle est constituée des phases suivantes :  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (25-922),  $\text{TaO}_2$  (74-2305),  $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$  (44-998) et  $\text{HfO}_2$  monoclinique (43-1017).

La répartition des éléments Hf, Ta et O est homogène sur cette couche. La composition chimique est globalement homogène avec le rapport atomique Hf/Ta de  $8 \pm 1$  proche du rapport initial avant le test d'oxydation. Le pourcentage atomique moyen de l'oxygène est de 60%.

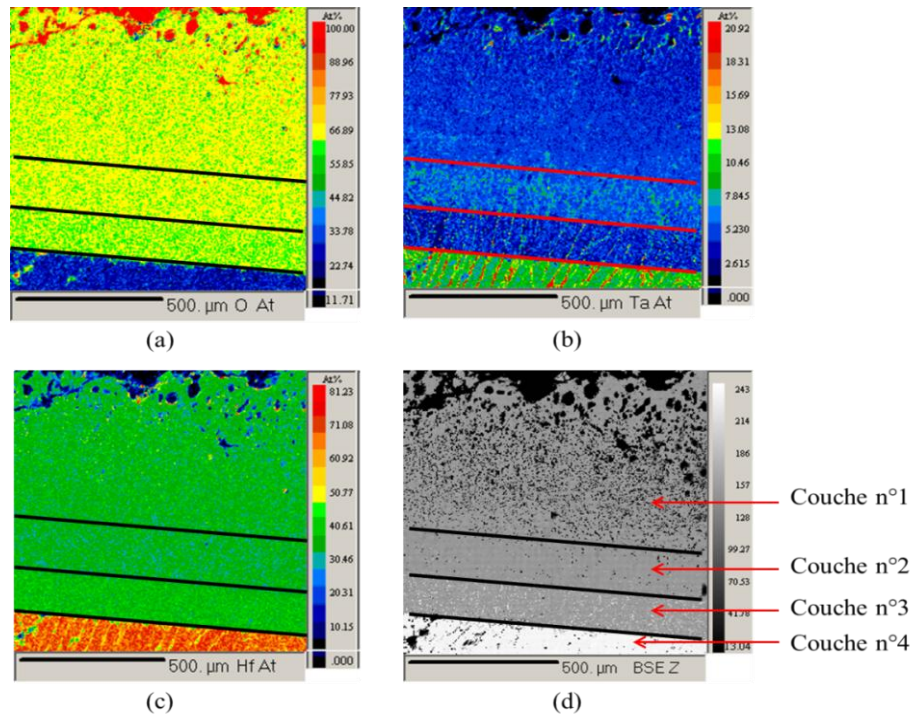
- La couche n°2 a une épaisseur de  $170 \pm 50$   $\mu\text{m}$ . Elle est encore constituée d'oxydes (le pourcentage atomique moyen de l'oxygène est de 60%). La porosité est extrêmement faible. La répartition des éléments Hf et Ta n'est plus homogène, liée à la présence d'un système biphasique. Des lamelles plus riches en Ta apparaissent avec un rapport atomique Hf/Ta de  $4 \pm 1$  (la phase  $\text{Hf}_7\text{Ta}_2\text{O}_{19}$  peut être supposée présente). En dehors de ces lamelles, le rapport atomique reste proche de celui initial.

- La couche n°3 d'épaisseur de  $150 \pm 50$   $\mu\text{m}$ , est dense. Il est observé une diminution du pourcentage moyen atomique de l'oxygène. La concentration de tantale a globalement diminué. Une structure lamellaire est toujours présente avec des lamelles enrichies en tantale



ayant un rapport Hf/Ta restant égal à de  $4\pm 1$ . En dehors des lamelles, la zone est appauvrie en tantale avec un rapport Hf/Ta de  $10\pm 1$ .

- La couche n°4 d'épaisseur de  $200\pm 100\ \mu\text{m}$ , est aussi dense que la couche n°3. La répartition de l'oxygène dans cette couche indique que c'est une zone d'interdiffusion entre la couche d'oxyde et le matériau initial. Comme dans la couche n°3, la répartition de tantale est inhomogène. Dans les lamelles riches en tantale, le rapport Hf/Ta est inférieur à  $5\pm 1$ . Entre ces lamelles, les zones sont plus riches en hafnium puisque le rapport Hf/Ta est supérieur à  $9\pm 1$ .



**Figure 5.7.** Cartographies de microsonde de la répartition, (a) : de l'oxygène, (b) : du tantale, (c) : de l'hafnium, et (d) : image MEB (en rétrodiffusé) de la couche oxydée de l'échantillon Hf+Ta (8.1) oxydé à  $T_{\text{cn}}=2200^{\circ}\text{C}$  pendant 3 min sous air ambiant, soumis à un flux solaire de  $15.5\ \text{MW}\cdot\text{m}^{-2}$ .

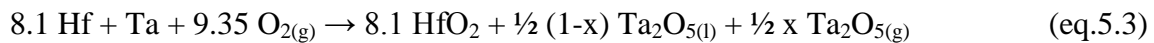
### III. 1. 3. Effet de la teneur initiale de tantale dans le matériau Hf+Ta

Pour la teneur de tantale la plus importante, Hf+Ta (2.7), l'épaisseur de matériau consommé est de  $1.4\pm 0.1\ \text{mm}$ . La variation de masse globale du matériau reste globalement positive après le test (cf. tableau 5.3). Les analyses de DRX indiquent la présence des phases  $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$  (44-998),  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (25-922),  $\text{HfO}_2$  tétragonale majoritairement (89-6225). L'analyse en section est réalisée sur une excroissance proche du centre de la pastille (où le matériau est entré en fusion). Les quatre couches décrites précédemment pour le matériau Hf+Ta (8.1) sont présentes. La couche n°1 a une épaisseur variable jusque 1,5 mm dans le cas d'une excroissance importante. Les autres couches ont une épaisseur proche de celles décrites précédemment pour le matériau Hf+Ta (8.1). Cependant à l'interface de la couche n°1 et n°2, des porosités sont présentes et de diamètre plus importante que pour Hf+Ta (8.1).

A l'opposé, les matériaux avec une faible teneur initiale en tantale, Hf+Ta (10.8 ; 13.5 ; 24.3) sont entrés en fusion lors du test d'oxydation (certainement avant qu'une couche d'oxyde solide réfractaire ne se soit formée). En effet, la température d'apparition d'une phase liquide est de l'ordre de 2200°C pour ces matériaux (cf. annexe 1.2. Diagramme de phase Hf-Ta [Marnoch 1965]) et les températures de tests sont supérieures ou égales à 2500°C. La porosité est très importante dans les couches proches de la surface. Les couches n° 2 à 4 sont remplacées par un mélange intime de phases plus ou moins oxydées. La phase HfO<sub>2</sub> est présente en surface mais elle est certainement formée après refroidissement. Ces tests renseignent sur la température limite d'utilisation de ces matériaux mais aucunement sur le rôle du tantale dans le mécanisme d'oxydation.

### III. 1. 4. Mécanismes d'oxydation des matériaux Hf+Ta à T<sub>cn</sub>=2200°C

La variation de masse (notée Δm) globale des matériaux Hf+Ta (2.7 ; 8.1) est positive. La réaction globale (eq.5.3) d'oxydation de Hf+Ta (8.1) est écrite avec x : le taux de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se volatilisant par rapport à la quantité totale formée. D'après la réaction (eq.5.3) même si l'oxyde de tantale Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> s'évapore totalement, le bilan massique de cette réaction reste positif. La stabilité de cette phase liquide est donc difficile à estimer. Toutefois, l'observation des excroissances à la surface de cet échantillon témoigne qu'une grande partie de cette phase liquide doit toujours être présente.



Dans le cas du matériau Hf+Ta (2.7), la quantité d'oxyde de tantale formée est plus importante (et respectivement celle susceptible de se volatiliser) puisque le rapport atomique initial est Hf/Ta=2.7. En suivant le même raisonnement précédemment décrit, pour que la variation de masse soit positive, il faut qu'au moins 40% de la quantité initiale de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> formée reste à l'état condensé. Cet oxyde liquide est a priori relativement stable à cette température de test (T<sub>cn</sub>=2200°C). De plus, il est bloqué d'une part par capillarité dans la structure colonnaire de HfO<sub>2</sub>, générée par l'oxydation de l'hafnium. D'autre part, il peut être lié à HfO<sub>2</sub>, augmentant sa stabilité chimique à haute température par la formation d'une phase ternaire Hf<sub>6</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>17</sub>. Compte tenu de la présence de porosité probablement liée à une vaporisation partielle de cette phase liquide, un risque de rupture au niveau de l'interface entre les couches n°1 et n°2 peut se produire dans le temps (par effet d'accumulation de gaz en surpression).

En dessous de la couche n°1, la microstructure en lamelle riche en élément tantale est similaire à celle observée par Marnoch à 2200°C pour ces mêmes matériaux Hf+Ta (2.7 ; 8.1) [Marnoch 1965].

D'après Marnoch, en surface de l'échantillon (soit la couche n°1, figure 5.7), la phase HfO<sub>2</sub> tétragonale est majoritaire. La phase Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> présente en surface (due au phénomène partiel d'évaporation) stabilise la phase HfO<sub>2</sub> tétragonale. Cependant, en se rapprochant de l'interface oxyde/matériau, la proportion de HfO<sub>2</sub> monoclinique augmente. La phase Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se concentre dans des espaces lamellaires. Ces espaces sont liés au mode de croissance de HfO<sub>2</sub> à haute température. En effet, HfO<sub>2</sub> a une structure colonnaire poreuse dont les pores sont sous forme de lamelles. Par ailleurs, la phase Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est encore liquide si la température locale est supérieure à la température de fusion de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (T<sub>f</sub>=1890°C). Si la température locale est inférieure à la température de fusion de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, le gradient thermique entre la couche d'oxyde

et la surface serait de plus de 600°C pour une température réelle supérieure à 2500°C. Ceci est improbable sur une épaisseur d'une centaine de micromètre. Cette description par Marnoch de la structure lamellaire conforte l'analyse de microstructure de la couche n°3 sur la figure 5.7. Sur cette même figure, la couche n°2 est une zone de diffusion du tantale sous forme oxydé vers la couche n°1, dans laquelle la structure lamellaire riche en tantale tend à disparaître.

À l'interface oxyde/matériau non oxydé, se trouve une zone de réaction décrite également par Marnoch. Elle présente des aiguilles riches en Hf en phase  $\alpha$  (structure hexagonale) au milieu d'une solution solide ( $\alpha + \beta$ ) riche en Ta. Ce motif appelé motif de Widmanstätten. Il semble similaire à celui de la couche n°4 sur la figure 5.7. Cependant, des analyses de microscopie à transmission électronique manquent pour déterminer les structures exactes des différents constituants dans ces structures intermédiaires de cette couche n°4. La structure de Widmanstätten explique la ténacité de la couche d'oxyde à haute température et son adhérence à l'alliage non oxydé.

Le mécanisme d'oxydation de ces alliages Hf+Ta (2.7 ; 8.1) à la température de test 2200°C, pourrait être décrit comme celui du matériau ZrB<sub>2</sub>+20%vol SiC testé à la même température (cf. II. 3. 1). La phase HfO<sub>2</sub> a une croissance colonnaire dont les interstices entre les grains colonnaires sont remplis par une phase liquide oxyde de tantale. Toutefois, la phase liquide Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est thermodynamiquement plus stable que l'oxyde liquide B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou la silice. En effet, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a une température de fusion de 1890°C alors que celle du B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est de 450°C (et sa température d'ébullition de 2050°C). Par ailleurs, cet oxyde est plus stable que la silice puisque le tantale ne présente pas d'oxydation active à cette température. L'interface oxyde/matériau sain est continue (sans porosité) et, il n'y a pas d'appauvrissement en tantale dans Hf+Ta. De plus, cette couche d'oxyde a une composition avec un rapport Hf/Ta proche du matériau initial. Elle isole le matériau de la diffusion de l'oxygène.

### III. 1. 5. Analyse microstructurale du test d'oxydation de HfC+Ta (8.1) à T<sub>cn</sub>=2350°C

L'épaisseur de matériau consommée est de 0.70±0.1 mm (cette valeur est inférieure à celle du matériau Hf+Ta (8.1) : 1.1±0.1 mm). La variation de masse globale du matériau après oxydation est positive. L'observation en section de la surface oxydée du matériau est réalisée au centre de la pastille, proche d'une excroissance.

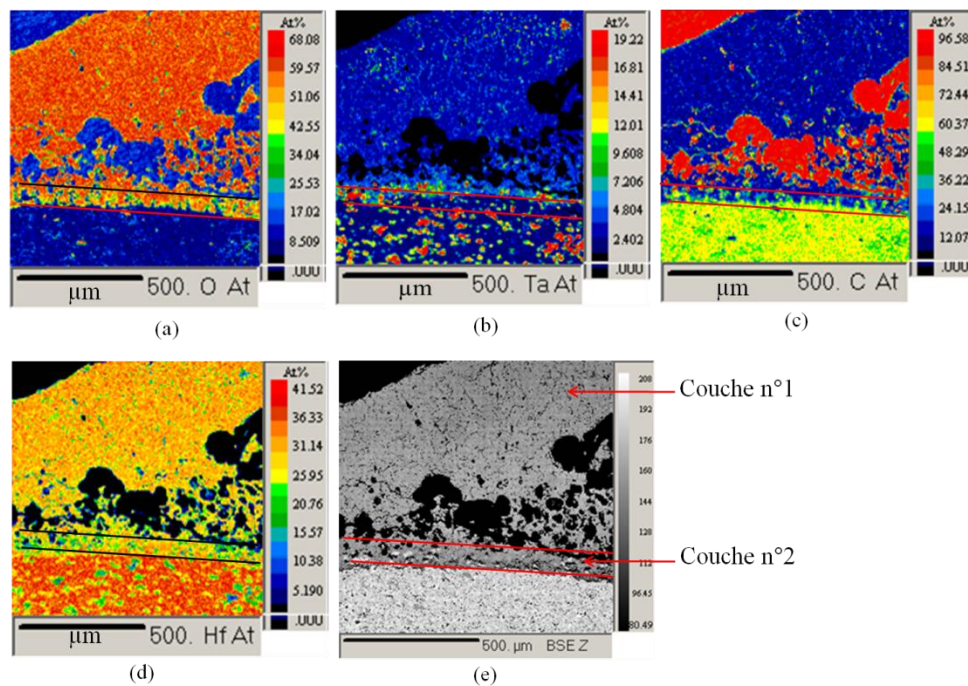
Les analyses de microsonde révèlent une surface oxydée avec une succession de deux couches de composition différentes (figure 5.8) :

- La couche n°1 a une épaisseur variant de 300 µm à 700 µm, selon la proximité des excroissances. Cette couche apparaît fissurée en surface et devient très poreuse en se rapprochant de l'interface oxyde/matériau. A la surface de cette couche, les analyses de diffraction des rayons X révèlent la présence des phases HfO<sub>2</sub> (43-1017), Hf<sub>6</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>17</sub> (44-998) et Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (25-922). La répartition des éléments Hf et Ta est homogène et le rapport atomique de Hf/Ta est proche de celui initialement dans le matériau. Le pourcentage atomique moyen de l'oxygène est de 66,5%.

- La couche n°2 a une épaisseur de 100±50 µm. Cette couche est poreuse : elle n'adhère pratiquement qu'à la couche n° 3. Elle est une zone d'interdiffusion de l'oxygène. Dans la partie supérieure, la composition est identique globalement à celle de la couche n° 1 mais il

existe des zones plus riches en tantale sous forme oxydée dans laquelle le rapport atomique Hf/Ta=2±1.

- Ensuite, les caractéristiques physico-chimiques du matériau non oxydé sont retrouvées. Ce matériau est dense. La répartition des éléments C, Hf et Ta est homogène. Les pourcentages atomiques respectivement de carbone et d'hafnium proche de 50% sur les mêmes zones indiquent la présence de HfC. La dispersion de tantale est homogène et la taille de grain en accord avec la taille des grains initiaux (max 44 µm).



**Figure 5.8.** Cartographies de microsonde de la répartition, (a) : de l'oxygène, (b) : du tantale, (c) : du carbone, (d) : de l'hafnium, et (e) : image MEB (en rétrodiffusé) de la couche oxydée de l'échantillon HfC+Ta (8.1) oxydé à  $T_{cn}=2350^{\circ}\text{C}$  pendant 3 min sous air ambiant, soumis à un flux solaire de  $15.5 \text{ MW.m}^{-2}$ .

### III. 1. 6. Effet de la teneur initiale de tantale dans le matériau HfC+Ta

Lorsque la teneur en tantale augmente, HfC+Ta (2.7), l'épaisseur de matériau consommé est de  $850\pm 100 \mu\text{m}$  (épaisseur supérieure à celle de HfC+Ta (8.1) :  $700\pm 100 \mu\text{m}$ ). La variation globale de masse est positive. Les analyses de DRX indiquent la présence des mêmes phases que celles pour le matériau HfC+Ta (8.1).

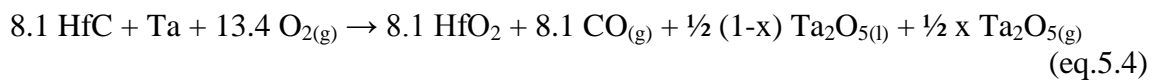
L'analyse par microsonde de la section oxydée est réalisée au centre de la pastille, proche des excroissances. Les trois couches précédemment décrites pour le matériau HfC+Ta (8.1) sont également présentes. Les couches n°1 et n°2 ont respectivement une épaisseur de  $300 \mu\text{m}$  à  $800 \mu\text{m}$  et de  $100\pm 50 \mu\text{m}$ . La couche n°1 apparaît très poreuse.

A l'opposé, lorsque la teneur en tantale diminue dans le matériau, dans le cas de HfC+Ta (13,5 ; 24,3), les pastilles éclatent simultanément sous le flux solaire, avec la présence de fissures radiales.

Cette rupture pourrait être due à une mauvaise relaxation des contraintes d'origine thermique lors du frittage de ces mélanges enrichis en carbure.

### III. 1. 7. Mécanismes d'oxydation des matériaux HfC+Ta à T<sub>cn</sub>=2200°C

La variation de masse (notée  $\Delta m$ ) globale des matériaux HfC+Ta (2.7 ; 8.1) est positive. La réaction globale (eq.5.4) d'oxydation de HfC+Ta (8.1) est écrite avec  $x$  : le taux de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se volatilisant par rapport à la quantité totale formée. La variation de masse globale est positive si plus de 10% de l'oxyde de tantale Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> formé reste à l'état condensé.



L'aspect de surface du matériau oxydé HfC+Ta (8.1) conduit à considérer qu'une quantité très inférieure à 90% de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> formé s'est volatilisée (précédemment évaluée inférieure à 60% pour Hf+Ta (8.1)).

Dans le cas du matériau HfC+Ta (2.7), la quantité d'oxyde de tantale formée est plus importante puisque le rapport atomique initial Hf/Ta=2.7. En suivant le même raisonnement précédemment décrit, il reste au moins 55% de la quantité de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> formée, sous forme liquide, à cette température de test (évaluation confirmant les résultats sur Hf+Ta (8.1)).

Comme décrit pour les matériaux Hf+Ta, l'oxyde de tantale sous forme liquide, est bloqué d'une part par capillarité dans la structure colonnaire de HfO<sub>2</sub>, générée par l'oxydation de l'hafnium. D'autre part, il peut être lié à HfO<sub>2</sub>, augmentant sa stabilité chimique à haute température par la formation d'une phase ternaire Hf<sub>6</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>17</sub>.

Par ailleurs, l'oxydation du carbure d'hafnium dans les matériaux HfC+Ta, s'accompagne d'un dégagement gazeux de CO/CO<sub>2</sub>. Ces gaz sont générés à l'interface oxyde/matériaux, s'y accumulent puis remontent vers la surface du matériau. En plus de celles liées à l'évaporation de Ta<sub>2</sub>O<sub>5(g)</sub>, ils sont à l'origine d'une augmentation de la quantité de pores à l'interface de la couche n°1 et n°2, entraînant le décollement possible de la couche n°1.

La phase liquide, formée d'oxydes à base de tantale est à l'origine des excroissances observées à la surface des matériaux HfC+Ta. Ce phénomène est d'autant plus important que la teneur initiale de tantale dans le matériau initial est élevée, par exemple pour le matériau HfC+Ta (2.7).

Les excroissances observées à la surface de matériau HfC+Ta (2.7) sont plus fines, probablement sous l'effet du dégagement gazeux de CO/CO<sub>2</sub>.

### III. 1. 8. Bilan des tests d'oxydation des matériaux Hf+Ta et HfC+Ta

L'ajout du tantale à l'hafnium ou au carbure d'hafnium permet d'apporter une phase liquide dans le système oxydé. Cette phase liquide peut combler les porosités du squelette réfractaire poreux de HfO<sub>2</sub>. Ainsi, la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde peut être limitée. Par ailleurs, l'oxyde de tantale a une stabilité thermochimique élevée (par regroupement des résultats de perte de masse, plus de 50% du Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> formé reste à l'état condensé). Le tantale ne présente pas d'oxydation active à cette température. L'interface

oxyde/matériau sain est continue (sans porosité) et isole le matériau de la diffusion de l'oxygène. Ainsi, à haute température, les matériaux Hf+Ta et HfC+Ta génèrent une couche d'oxydes s'inscrivant dans le scénario n°1 identifié au chapitre 2. I. 2.

Le matériau Hf+Ta génère par oxydation une couche protectrice adhérente au matériau sain. En effet, la microstructure de Widmanstätten à l'interface oxyde/matériau apporte une bonne ténacité à la couche d'oxydes. Les dégagements gazeux, dus principalement à l'évaporation partielle de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ont lieu à l'extrême surface du matériau oxydé, ne provoquant pas de rupture possible entre les couches oxydées. Cependant, ce système a une température limite d'utilisation à 2200°C (température corps noir, ou température réelle supérieure à 2450°C).

Cependant, d'après Marnoch [**Marnoch 1965**], le système Hf+Ta peut être utilisé à une température supérieure à 2200°C à condition que la phase réfractaire HfO<sub>2</sub> se soit formée le plus rapidement possible à plus basse température pour servir de barrière thermique ou apporter une réfractarité supplémentaire au système Hf+Ta.

Par ailleurs, dans ce matériau, le rapport atomique (Hf/Ta) optimisé est de l'ordre de 8.1. D'après Marnoch [**Marnoch 1965**], ce rapport était de 2.7 (cf. Chapitre 1. IV. 1. 1). Les tests d'oxydation ont été réalisées à la torche oxyacétylène où les pressions partielles d'oxygène sont plus faibles que celles atteintes au four solaire. La formation de la phase d'oxyde liquide générée par l'oxydation du tantale devait donc être limitée à la torche oxyacétylène. Ainsi, la différence dans l'estimation de la teneur initiale de tantale dans le matériau Hf+Ta requise pour générer une couche d'oxyde protectrice à l'oxydation, peut être due à la différence de conditions de test d'oxydation utilisé.

L'apport du carbone dans le système (Hf/C/Ta) lié à l'hafnium, permet d'augmenter le caractère réfractaire du système, à une température d'utilisation supérieure à T<sub>cn</sub>=2200°C. Les épaisseurs de matériau consommé sont plus faibles que celles du matériau (Hf/Ta). Cependant, le dégagement important de CO/CO<sub>2</sub> généré par l'oxydation des carbures implique un temps d'utilisation limité de ce système. En effet, l'évacuation de ces gaz vers la surface du matériau pourrait être empêchée par la couche d'oxyde. Ainsi, il existe un risque de développement de pores continus provoquant le décollement de la couche d'oxyde protectrice, dans le temps.

### III. 2. MATERIAUX A BASE DE BORURES ULTRAREFRACATAIRES ((Hf/Zr)/Ta/B)




Les matériaux  $\text{HfB}_2+\text{Ta}$ ,  $\text{Hf}+\text{TaB}_2$  et  $\text{ZrB}_2+\text{Ta}$  dans le système (Hf/Zr/Ta/B) illustrent le scénario n°2 (cf. Chapitre 2. I. 2) avec la formation par oxydation d'un oxyde réfractaire (Zr/Hf) $\text{O}_2$  et d'une phase d'oxydes liquides. Cette dernière phase est constituée des oxydes de tantale et de  $\text{B}_2\text{O}_3$ . A plus basse température, il existe des composés définis entre le  $\text{B}_2\text{O}_3$  et l'oxyde de tantale stable  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  jusqu'à  $1600^\circ\text{C}$ . A plus haute température, la présence de fortes affinités chimiques entre ces oxydes liquides devraient contribuer à stabiliser la phase  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

#### III. 2. 1. Morphologie de surface des matériaux oxydés du système ((Hf/Zr)/Ta/B)


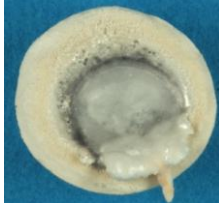

Concernant le matériau  $\text{ZrB}_2+\text{Ta}$  (2.7), dès la température corps noir de  $1850^\circ\text{C}$ , la couche d'oxyde présente une quantité importante de phase liquide due à la présence de tantalite de zirconium dont la température de fusion est inférieure à  $2000^\circ\text{C}$  (présence confirmée par DRX). La barrière thermique constituée par  $\text{ZrO}_2$  est réduite à cause de la réactivité avec  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Par ailleurs, cette phase liquide a une mouillabilité faible ; elle ne recouvre pas toute la surface du matériau et ne constitue donc pas une protection contre l'oxydation efficace vis-à-vis du matériau. Pendant les tests d'oxydation de ce matériau, une température corps noir de surface supérieure à  $1850^\circ\text{C}$  n'a pas été atteinte, certainement due à une diffusivité thermique importante de ce système. Pour le reste de l'étude de ce scénario d'oxydation, les matériaux testés sont dans le système (Hf/B/Ta).

Le matériau  $\text{HfB}_2+\text{Ta}$  (2.7) génère par oxydation une couche d'oxyde liquide couvrante et adhérente au matériau. Des porosités sont présentes. En parallèle, la surface oxydée du  $\text{Hf}+\text{TaB}_2$  (2.7) présente une quantité de phase liquide plus importante que  $\text{HfB}_2+\text{Ta}$  (2.7) qui s'écoule. Lorsque la teneur de tantale est diminuée dans les matériaux,  $\text{HfB}_2+\text{Ta}$  (8.1), la couche d'oxyde liquide semble avoir un aspect dense et recouvre le centre de la surface oxydée. La couche reste poreuse en périphérie. En parallèle, le matériau  $\text{Hf}+\text{TaB}_2$  est testé à très haute température, à  $T_{\text{cn}}=2850^\circ\text{C}$ . Au cœur de la pastille, le matériau non oxyde est entré en fusion et la couche oxydée observée s'est certainement formée au refroidissement. En périphérie de la pastille où les températures sont plus basses, des excroissances se sont formées.

Pour évaluer l'intérêt de la quantité de bore dans la formation d'une couche protectrice à l'oxydation, la section des matériaux  $\text{HfB}_2+\text{Ta}$  (2.7) et  $\text{Hf}+\text{TaB}_2$  (2.7) sera détaillée par la suite : avec un rapport atomique B/Ta respectivement de 5.4 et 2. De plus, les températures corps noir de test sont assez proches pour ces deux matériaux.

Matériaux	HfB <sub>2</sub> +Ta (2.7)	Hf+TaB <sub>2</sub> (2.7)	ZrB <sub>2</sub> +Ta (2.7)
Rapport atomique B/Ta	5.4	2	5.4
Photographie optique			
T (°C)	2200	2100	1850
Δm	Δm>0	Δm>0	Δm>0
Ec (mm)	0.35±0.1	1.20±0.1	0.55±0.1
Eo (mm)	0.9±0.1	0.75±0.1	—

**Tableau 5.6.** Valeur de la température corps noir d'exposition, indication de la variation de masse et valeur de l'épaisseur de matériau consommé (notée Ec) et de la couche oxydée (notée Eo), des matériaux HfB<sub>2</sub>+Ta (2.7), Hf+TaB<sub>2</sub> (2.7) et ZrB<sub>2</sub>+Ta (2.7) après 3 min, sous air, soumis à un flux solaire de 15.5 MW.m<sup>-2</sup>.

Matériaux	HfB <sub>2</sub> +Ta (8.1)	Hf+TaB <sub>2</sub> (8.1)	HfB <sub>2</sub> +Ta (24.3)
Rapport atomique B/Ta	16.2	2	48.6
Photographie optique			
T (°C)	2100	2850	2600
Δm	Δm>0	Δm<0	Δm>0
Ec (mm)	0.4±0.05	2.5±0.1	0.45±0.1
Eo (mm)	0.3±0.1	0.15±0.1	—

**Tableau 5.7.** Valeur de la température corps noir d'exposition, indication de la variation de masse et valeur de l'épaisseur de matériau consommé (notée Ec) et de la couche oxydée (notée Eo), des matériaux HfB<sub>2</sub>+Ta (8.1), Hf+TaB<sub>2</sub> (8.1) et HfB<sub>2</sub>+Ta (24.3) après 3 min, sous air, soumis à un flux solaire de 15.5 MW.m<sup>-2</sup>.



### III. 2. 2. Analyse microstructurale du test d'oxydation de $\text{HfB}_2+\text{Ta}$ (2.7) à $T_{\text{cn}}=2200^\circ\text{C}$

L'épaisseur de matériau consommé par oxydation est de  $350\pm 100\ \mu\text{m}$ . La variation de masse est globalement positive après le test d'oxydation. L'observation en section de la surface oxydée du matériau est réalisée au centre de la pastille (où la phase liquide en surface est observée, tableau 5.6).

Les analyses de microsonde (figure 5.9) révèlent une surface oxydée constituée d'une succession de couches d'oxydes de microstructure et de composition différente :

- La couche n°1 a une épaisseur de  $380\pm 100\ \mu\text{m}$ . Les analyses de DRX indiquent la présence en surface des phases oxydes :  $\text{HfO}_2$  (43-1017),  $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$  (44-998) et  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (21-1198). Cette couche est poreuse en extrême surface.

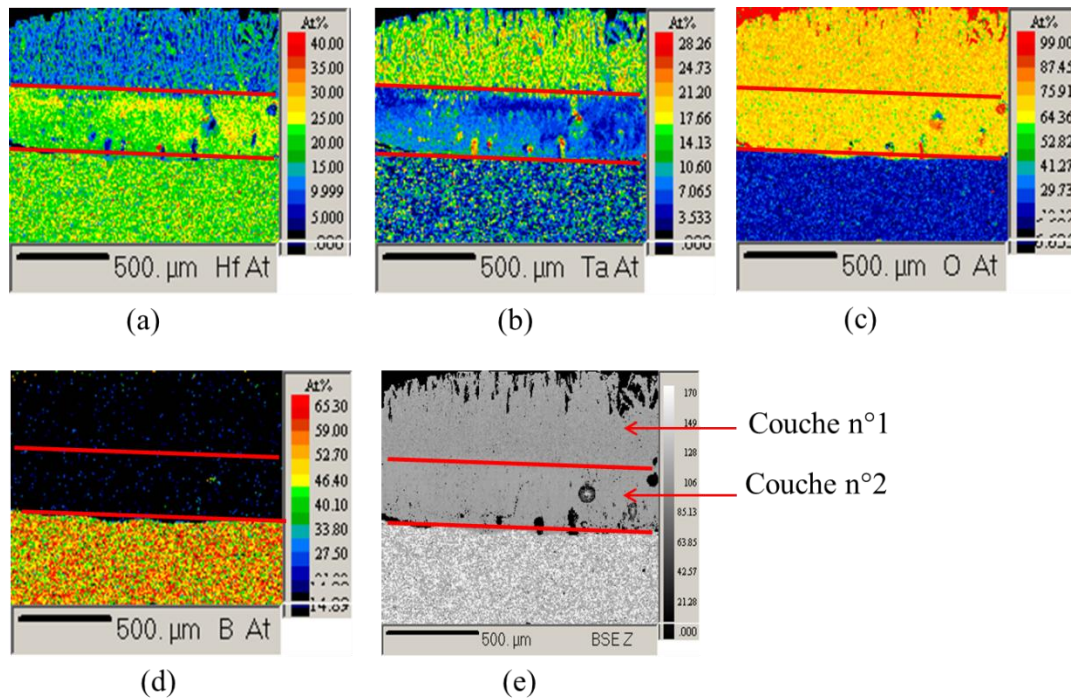
En extrême surface, la répartition des éléments Hf et Ta est homogène et le rapport atomique Hf/Ta est celui initialement dans le matériau. Le pourcentage atomique moyen de l'oxygène est proche de 70%.

Plus en profondeur dans cette couche, cette répartition est homogène. La couche s'enrichit globalement en tantale (avec un rapport atomique moyen Hf/Ta= $1.6\pm 1$ ). Il existe aussi des phases sous forme d'aiguilles très enrichies en tantale avec un rapport atomique moyen Hf/Ta= $1\pm 1$ .

- La couche n°2 a une épaisseur de  $500\pm 50\ \mu\text{m}$ . La couche est dense mais des pores cylindriques sont présents à l'interface de la couche n°2 avec la couche n°3. La couche est constituée d'oxydes mais le pourcentage atomique moyen de l'oxygène diminue à 65% environ. La répartition des éléments Hf et Ta n'est pas homogène sur toute la couche :

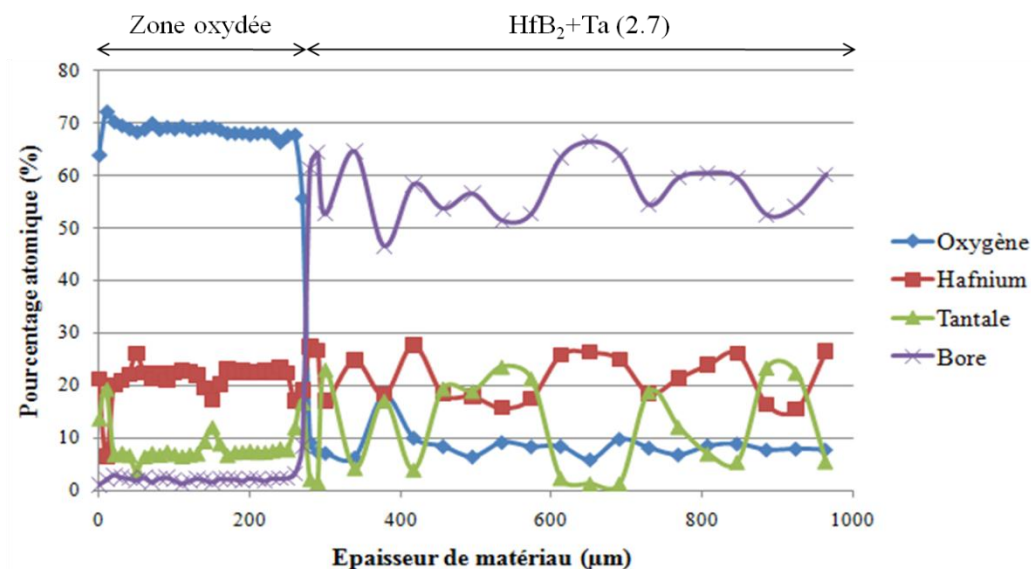
- Sur la partie supérieure de la couche, le rapport atomique moyen Hf/Ta est de  $6\pm 1$ , cette zone est enrichie en hafnium.
- Sur la partie inférieure de la couche, le rapport atomique moyen Hf/Ta est proche de celui initial dans le matériau.

Ensuite, le matériau brut est retrouvé. Il faut noter que proche de l'interface oxyde/matériau, le pourcentage atomique moyen de l'oxygène est de l'ordre de 15%. La répartition des éléments Hf, B et Ta est homogène. Le rapport atomique moyen Hf/Ta sur cette zone est celui du matériau initial. Le pourcentage atomique moyen du bore est de l'ordre de 66%, lorsque celui de l'hafnium est d'environ 30%. La phase  $\text{HfB}_2$  semble bien présente. Par ailleurs, le bore est aussi lié au tantale indiquant la présence de borure de tantale.



**Figure 5.9.** Cartographies de microsonde de la répartition, (a) : de l'hafnium, (b) : du tantale, (c) : de l'oxygène, (d) : du bore et (e) : image MEB (en rétrodiffusé) de la couche oxydée de l'échantillon  $\text{HfB}_2+\text{Ta}$  (2.7) oxydé à  $T_{\text{cn}}=2200^\circ\text{C}$  pendant 3 min sous air ambiant, soumis à un flux solaire de  $15.5 \text{ MW.m}^{-2}$ .

Le profil quantitatif en concentration des éléments réalisé sur une section du matériau (figure 5.10) témoigne de la présence de l'élément bore en très faible quantité dans la couche oxydée. Le composé  $\text{B}_2\text{O}_3$  s'est volatilisé ( $T_{\text{eb}}=2065^\circ\text{C}$ , instabilité thermique et réactivité chimique avec  $\text{H}_2\text{O}$  pour former des hydroxydes volatils) à la surface du matériau.



**Figure 5.10.** Profils de concentration atomique déterminés par microsonde des différents éléments dans le matériau  $\text{HfB}_2+\text{Ta}$  (2.7) oxydé à  $T_{\text{cn}}=2200^\circ\text{C}$  pendant 3 min sous air ambiant, soumis à un flux solaire de  $15.5 \text{ MW.m}^{-2}$ .

### III. 2. 3. Effet de la teneur initiale de tantale dans le matériau HfB<sub>2</sub>+Ta

Lorsque la teneur de tantale diminue dans le matériau HfB<sub>2</sub>+Ta (8.1), l'épaisseur de matériau consommée est de 400±50 µm (cette épaisseur est similaire à celle du matériau HfB<sub>2</sub>+Ta (2.7)). La variation globale de masse reste positive. En surface de l'échantillon oxydé, les analyses de DRX révèlent la présence des mêmes phases que celles sur HfB<sub>2</sub>+Ta (2.7) oxydé. L'analyse de microsonde en section est réalisée au centre de la pastille. La description en deux couches n'est plus valide. Une seule couche est visible. La couche n°1 a une épaisseur de 400±50 µm, elle est poreuse et non adhérente. Elle est constituée principalement de HfO<sub>2</sub>. Cependant, des zones enrichies en tantale subsistent dans cette couche.

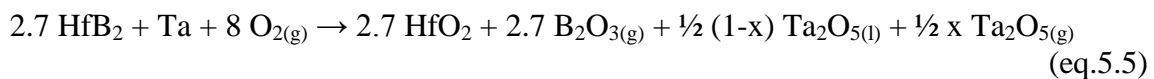
Le matériau HfB<sub>2</sub>+Ta (24,3) a été testé à T<sub>cn</sub>=2600°C. L'épaisseur de matériau consommée est de 500±50 µm (valeur similaire pour les précédents matériaux). La variation globale de masse est positive. La quantité de tantale est trop faible pour que les phases contenant l'élément Ta soient vraiment identifiables sur le diffractogramme de rayons X. Par ailleurs, si l'émissivité de ce matériau est considérée égale à 0.73 [Jayaseelan 2010], la température réelle de test en surface de l'échantillon est donc proche de 2835°C : la température de fusion de HfO<sub>2</sub> étant de 2800°C, il y a fusion de la couche d'oxyde pendant le test d'oxydation au cœur de la pastille.

### III. 2. 4. Mécanismes d'oxydation des matériaux HfB<sub>2</sub>+Ta à T<sub>cn</sub>=2200°C

La variation de masse (notée Δm) globale des matériaux HfB<sub>2</sub>+Ta (2.7 ; 8.1 ; 24.3) est positive.

Cependant, la température corps noir de surface durant le test d'oxydation est de 2200°C. Si l'émissivité est de 0.73 pour ces matériaux à base de borures (cf. Chapitre 3. Partie I. II. 1), la température réelle serait de 2400°C. La température d'ébullition de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> étant de 2050°C, la volatilisation du composé B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peut être considérée comme totale, en accord avec les analyses chimiques.

Pour le matériau HfB<sub>2</sub>+Ta (2.7), la réaction globale d'oxydation (eq.5.5) peut être écrite avec x : le taux de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se volatilisant par rapport à la quantité totale formée. Le bilan massique de cette réaction est positif si seulement si moins de 30% du composé Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> formé se volatilise.



Dans le cas du matériau HfB<sub>2</sub>+Ta (8.1), la quantité d'oxyde de tantale formée est plus faible. En suivant le même raisonnement précédemment décrit, il doit rester au moins 45% de la quantité totale de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> formée.

Compte tenu d'une répartition uniforme du tantale dans la couche d'oxyde, l'évaporation de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> doit se produire principalement à la surface de la couche d'oxyde. Cette volatilisation doit rester faible puisqu'elle ne provoque pas d'appauvrissement notable en Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en surface.

Comme décrit précédemment pour les matériaux à base de tantale, à la surface du matériau  $\text{HfB}_2+\text{Ta}$  (2.7) (couche n°1, figure 5.9), le composé  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (l) est présent en grande quantité. De plus, il est bloqué par capillarité dans la structure colonnaire de  $\text{HfO}_2$  et peut se lier à  $\text{HfO}_2$ , augmentant sa stabilité thermochimique à haute température. L'extrême surface de la couche oxydée est poreuse due principalement à l'évaporation de  $\text{B}_2\text{O}_3$  et dans une moindre mesure à celle de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .

Dans la couche n°2 (figure 5.9),  $\text{HfO}_2$  générée par l'oxydation de  $\text{HfB}_2$  est la phase majoritaire.  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ (l) diffuse le long de la structure colonnaire de  $\text{HfO}_2$  vers la surface. Il permet de combler les pores de  $\text{HfO}_2$  et de limiter la diffusion de l'oxygène vers le matériau brut. A l'interface oxyde/matériau, des porosités cylindriques sont présentes et sont certainement dues à l'ébullition et à la volatilisation complète du  $\text{B}_2\text{O}_3$ (l) générée par l'oxydation de  $\text{HfB}_2$ . Il est à noter qu'une accumulation importante de  $\text{B}_2\text{O}_3$ (g) à cette interface, peut entraîner la rupture de la couche d'oxydes supérieure par une création continue de porosité à cette interface (contenant des gaz sous pression).

Par ailleurs, les composés  $\text{B}_2\text{O}_3$  et  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  possèdent des composés définis à plus basse température, jusqu'à  $1600^\circ\text{C}$ . A plus haute température, ces 2 composés pourraient conserver une affinité chimique importante, leur apportant une stabilité thermochimique plus importante que celle de ces éléments pris séparément.

Au final, à très haute température,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ (l) reste stable en surface du matériau  $\text{HfB}_2+\text{Ta}$  permettant de jouer le rôle de barrière à la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde. Cependant, la formation de borate de tantale peut abaisser la température de fusion des composés de tantale et accroître la quantité de phase liquide dans le système. Cette stabilisation de  $\text{B}_2\text{O}_3$  par affinité chimique apparaît très peu efficace.

Lorsque le taux de tantale dans le matériau  $\text{HfB}_2+\text{Ta}$  (8.1) diminue, la quantité de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  formée diminue proportionnellement. La couche d'oxyde générée par oxydation de  $\text{HfB}_2+\text{Ta}$  (8.1) est donc plus riche en  $\text{HfO}_2$  et donc plus réfractaire que celle de  $\text{HfB}_2+\text{Ta}$  (2.7).

Par ailleurs, la quantité de  $\text{B}_2\text{O}_3$ (g) formée à l'interface oxyde/matériau augmente provoquant une augmentation de la porosité à cette interface. Il existe un risque plus important de décohésion de la couche d'oxyde du matériau.

Concernant un rapport très élevé Hf/Ta, pour le matériau  $\text{HfB}_2+\text{Ta}$  (24.3), il est difficile de conclure sur le rôle du tantale. Cependant, la température réelle de surface de test proche de  $2835^\circ\text{C}$  (cf. III. 2. 3), peut être une température limite d'utilisation de ce système puisqu'il y a fusion de la couche d'oxyde durant le test d'oxydation.

Le mécanisme d'oxydation du système  $\text{HfB}_2+\text{Ta}$  peut également être décrit comme celui de  $\text{ZrB}_2-20\% \text{vol SiC}$ . Cette description est similaire à celle effectuée pour le système  $\text{Hf}+\text{Ta}$  (cf. III. 1. 4).

Ici, une partie du  $\text{B}_2\text{O}_3$  généré par oxydation de  $\text{HfB}_2$ , peut réagir avec le composé  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  pour former des borates de tantale, jusqu'à  $1600^\circ\text{C}$ . De cette façon, l'oxyde de tantale pourrait accroître la stabilité thermochimique de  $\text{B}_2\text{O}_3$  à haute température. L'oxyde de bore procurerait au composé  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ (l) une capacité d'oxyde nappant en surface. Ce processus de stabilisation ne semble plus efficace pour des températures très élevées (supérieures ou égales à  $2200^\circ\text{C}$ ). Par contre, dans ce domaine de températures, une phase liquide est toujours présente,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ (l), pour napper la surface des matériaux. Comparativement dans le système  $\text{ZrB}_2-\text{SiC}$ , la silice est trop instable thermochimiquement pour remplir ce rôle.

### III. 2. 5. Analyse microstructurale du test d'oxydation de Hf+TaB<sub>2</sub> (2.7) à T<sub>cn</sub>=2100°C

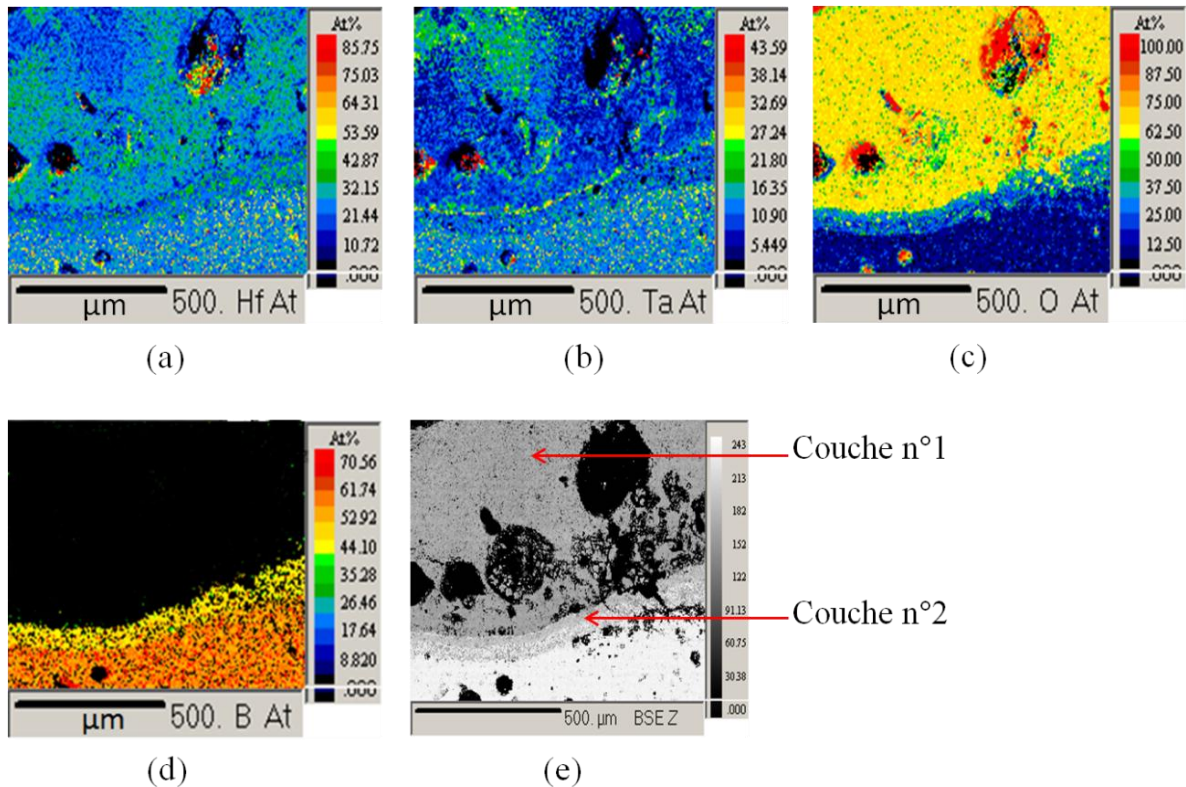
L'épaisseur de matériau consommé par oxydation est de  $1.2\pm 0,1$  mm (cette épaisseur est égale à deux fois celle du matériau HfB<sub>2</sub>+Ta (2.7)). La variation de masse est globalement positive après le test. L'observation en section de la surface oxydée du matériau est réalisée au centre de la pastille, en dehors des excroissances.

Les analyses de microsonde (figure 5.11) révèlent une surface oxydée constituée d'une succession de couches d'oxydes de composition différente :

- La couche n°1 a une épaisseur de  $700\pm 50$   $\mu\text{m}$ . La couche présente des pores cylindriques de grande taille. La partie inférieure de cette couche est très poreuse. Les analyses de DRX effectuées en surface de cette couche montrent la présence des phases oxydes : Hf<sub>6</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>17</sub> (44-998), HfO<sub>2</sub> (43-1017 et 70-2831) et Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (21-1198). La répartition des éléments Hf et Ta n'est pas homogène. Le pourcentage atomique moyen de l'oxygène est proche de 70 %. Il existe des zones dans la partie supérieure de la couche enrichies en tantale dans lesquelles le rapport atomique Hf/Ta= $1\pm 1$ . En dehors de ces zones, le rapport atomique initial Hf/Ta est conservé.

- La couche n°2 a une épaisseur de  $75\pm 25$   $\mu\text{m}$ . Des pores sont présents de part et d'autre des délimitations de cette couche. Cette couche est une zone d'interdiffusion de l'oxygène. L'extrême surface de cette couche est très enrichie en tantale (rapport atomique Hf/Ta= $1,2\pm 1$ ). Ensuite, la couche est globalement homogène en répartition des éléments Hf, Ta et B. Le rapport atomique initial Hf/Ta égal à 2.7 est conservé. Le pourcentage atomique moyen du bore est de 45%.

Ensuite, le matériau brut est retrouvé. Il présente quelques porosités, notamment à l'interface avec la couche n°2. La répartition des éléments Hf, B et Ta est homogène et uniforme. Le rapport atomique initial Hf/Ta est conservé. Le pourcentage atomique moyen du bore est de 65% attestant la présence des borures d'hafnium et de tantale (due au frittage réactif). Le matériau sain est retrouvé.



**Figure 5.11.** Cartographies de microsonde de la répartition, (a) : de l'hafnium, (b) : du tantale, (c) : de l'oxygène, (d) : du bore et (e) : image MEB (en rétrodiffusé) de la couche oxydée de l'échantillon Hf+TaB<sub>2</sub> (2.7) oxydé à T<sub>cn</sub>=2200°C pendant 3 min sous air ambiant, soumis à un flux solaire de 15.5 MW.m<sup>-2</sup>.

### III. 2. 6. Effet de la teneur initiale de tantale dans le matériau Hf+TaB<sub>2</sub>

Le matériau Hf+TaB<sub>2</sub> (8.1) présentant une diminution de la teneur initiale en tantale, est testé à T<sub>cn</sub>=2850°C. L'épaisseur consommée est de 2,6 mm. La variation globale de masse est négative. Le matériau est entré en fusion au centre de la pastille, en accord avec les températures de fusion des différents constituants. Ainsi, aucune conclusion ne peut être donnée sur l'influence du rapport atomique Hf/Ta. Il est clair que la température limite d'utilisation de ce matériau devra rester strictement inférieure à T<sub>cn</sub>=2850°C (température réelle supérieure à 3000°C).

### III. 2. 7. Mécanismes d'oxydation des matériaux Hf+TaB<sub>2</sub> à T<sub>cn</sub>=2100°C

L'introduction de l'hafnium en quantité majoritaire sous forme métallique implique une baisse de la réfractarité du système. L'épaisseur de matériau consommé est donc plus élevée.

La variation globale de masse du matériau est positive. En suivant les mêmes raisonnements précédents (cf. III. 2. 3) il faut que 50% de la quantité totale de Ta<sub>2</sub>O<sub>5 (l)</sub> formée reste à l'état condensé, (proportion en accord avec celles précédemment estimées).

Le mécanisme d'oxydation est similaire à celui de  $\text{HfB}_2+\text{Ta}$  (2.7) (cf.III. 2. 3). Cependant, compte tenu de la quantité faible de bore introduit dans le système, tout le composé  $\text{B}_2\text{O}_3$  s'évapore complètement avant de réagir avec  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . L'oxyde de bore peut aussi, même en faible quantité, baisser de façon importante la température de fusion de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  ( $T_f=1890^\circ\text{C}$ ) en effet, il existe un mélange intime de ces deux oxydes lors de l'oxydation des borures de tantale (dont la présence est liée à l'élaboration par frittage flash développée dans le chapitre 4. Partie 1. V. 2).

Ainsi, l'écoulement de la phase liquide est important. Par ailleurs, sa très grande quantité en surface est due également à un manque de réfractarité du système.

### III. 2. 8. Bilan des tests d'oxydation des matériaux $\text{HfB}_2+\text{Ta}$ et $\text{Hf}+\text{TaB}_2$

L'ajout du tantale et de bore au système ( $(\text{Zr}/\text{Hf})/\text{B}/\text{Ta}$ ) permet d'apporter une phase liquide dans le système oxydé. Cette phase liquide peut combler les porosités du squelette réfractaire poreux de  $(\text{Hf}/\text{Zr})\text{O}_2$ . Ainsi, à haute température, les matériaux appartenant au  $(\text{Zr}/\text{Hf}/\text{B}/\text{Ta})$  génèrent une couche d'oxydes s'inscrivant dans le scénario n°2 identifié au chapitre 2. I. 2. Cependant, selon la teneur de bore initialement introduite dans le matériau, l'efficacité de la phase d'oxyde liquide en tant que barrière de diffusion à l'oxygène peut évoluer.

L'étude de ces deux matériaux  $\text{HfB}_2+\text{Ta}$  et  $\text{Hf}+\text{TaB}_2$  permet d'évaluer la quantité de bore à introduire dans le système ( $\text{Hf}/\text{B}/\text{Ta}$ ) pour former une couche protectrice à l'oxydation (avec le rapport  $\text{Hf}/\text{Ta}$  maintenu constant). Par ailleurs, l'intérêt de lier le bore au tantale ou à l'hafnium est considéré

Lorsque le rapport atomique  $\text{B}/\text{Ta}$  est élevé, dans le cas de  $\text{HfB}_2+\text{Ta}$ , le bore est lié à l'hafnium majoritairement ( $\text{HfB}_2$  très stable lors de l'élaboration par frittage réactif). Il permet d'accroître la réfractarité du système. De plus, à la température de test, la quantité de phase d'oxydes liquides (principalement  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  puisque  $\text{B}_2\text{O}_3$  s'évapore) est limitée. La phase liquide générée par oxydation de ce système a une capacité de nappage importante de la surface. La diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde est donc limitée. Elle joue le rôle de barrière environnementale.

Lorsque le rapport atomique  $\text{B}/\text{Ta}$  est faible, dans le cas de  $\text{Hf}+\text{TaB}_2$ , la quantité de bore lié à l'hafnium (due à l'élaboration par frittage) est réduite : très peu de phase réfractaire  $\text{HfB}_2$  formée. Ainsi la phase majoritaire reste l'hafnium sous forme métallique provoquant un abaissement de la réfractarité du système.

La quantité de phase liquide formée à haute température, lors du test d'oxydation, est en quantité très importante. Elle est liée à la formation d'oxyde liquide de tantale et à la faible réfractarité du système. Une faible réaction avec  $\text{B}_2\text{O}_3$  peut augmenter la fluidité de la phase liquide (température de l'apparition du liquide d'abaisser d'au moins  $300^\circ\text{C}$ ). Ce phénomène est certainement à l'origine du manque de nappage de la surface et de l'écoulement le long du matériau de cette phase liquide. Cette couche d'oxyde ne constitue pas une barrière de diffusion à l'oxygène.

A l'opposé, dans le cas de l'absence de tantale (le matériau de référence  $\text{HfB}_2$ ), l'oxydation ne génère qu'une couche d'oxyde  $\text{HfO}_2$  non protectrice (cas du I).

### III. 3. BILAN DU SYSTEME ((Hf/Zr)/Ta/B/C)

Par l'apport du tantale, le matériau Hf+Ta (8.1) a une capacité d'autocicatrisation pour une température d'utilisation au plus de 2200°C. La couche d'oxyde générée par ce matériau est relativement dense et adhérente au matériau. L'ensemble des résultats montre que Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> liquide est très stable thermiquement : moins de 50%, voire 70%, du Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> formé reste à l'état condensé à T<sub>cn</sub>= 2250°C. La formation en surface de phase liquide est limitée favorisant l'accroissement de la réfractarité de la couche d'oxyde. L'apport de carbone à ce matériau, lié à l'hafnium, permet d'accroître la réfractarité du système et donc sa température corps noir d'utilisation à 2350°C.

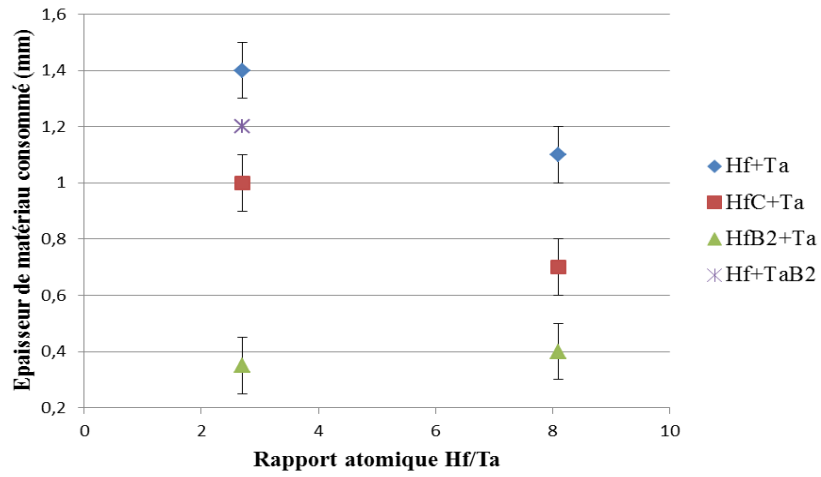
Cependant, à ultra haute température, l'utilisation de HfC+Ta (8.1) est certainement limitée en temps. Une décohésion de la couche d'oxyde peut survenir à cause des dégagements CO/CO<sub>2</sub> à l'interface oxyde/revêtement ; elle n'est pas intervenue après 3 min à T<sub>cn</sub>=2350°C sous air.

L'ajout de bore lié à l'hafnium dans le système (Hf/Ta/B) avec un rapport atomique B/Ta élevé (supérieur ou égal à 5,4) permet d'augmenter aussi la réfractarité du système et donc sa température d'utilisation. La phase d'oxyde liquide a une capacité de nappage de la surface et s'apparente à une barrière environnementale à haute température. Cependant, cet ajout de bore au système amène la formation de B<sub>2</sub>O<sub>3(g)</sub> à l'interface oxyde/matériau. Un temps d'utilisation prolongé de ce système provoquerait la formation de porosités à cette interface conduisant au décollement de la couche d'oxyde.

L'oxyde de bore B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peut être considéré globalement comme un oxyde toujours gazeux dans ce domaine de très haute température et ne participant pas directement à la constitution de la couche d'oxyde protectrice. Il faut noter que sa présence dans le système (Hf/Ta/B) provoque certainement une fluidification de l'oxyde liquide Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ainsi, pour augmenter la réfractarité initiale du système, il apparaît préférable de travailler avec des matériaux appartenant au système (Hf/Ta/C).

Le test de d'oxydation du matériau ZrB<sub>2</sub>+Ta (2.7) ne permet pas de conclure sur le mécanisme d'oxydation à une température supérieure ou égale à 2000°C. Cependant, il semble que le matériau HfB<sub>2</sub>+Ta génère une couche d'oxyde plus réfractaire et donc plus adaptée comme couche protectrice à l'oxydation à ultra haute température. En effet, les tantalates de zirconium sont moins réfractaires que ceux d'hafnium.





**Figure 5.12.** Epaisseur de matériau consommé en fonction de la teneur initiale en tantale dans les matériaux du système (Hf/B/Ta/C) oxydés à  $2250 \pm 100^\circ\text{C}$ , pendant 3 min sous air ambiant, soumis à un flux solaire de  $15.5 \text{ MW.m}^{-2}$ .

## **IV. MATERIAUX A BASE DE TERRES RARES ((Hf/Zr)/B/N/C/Ln)**

Les terres rares (Ln) envisagées dans le système ((Hf/Zr)/B/N/C/Ln) sont le gadolinium, le dysprosium et l'ytterbium. Le gadolinium et le dysprosium sont introduits sous forme de borure :  $GdB_6$  et  $DyB_4$ , et l'ytterbium sous forme de nitrure :  $YbN$ . Les matériaux à base de borures de terres rares illustrent le scénario d'oxydation n°3 (cf. Chapitre 2. I. 2), avec la présence d'une phase liquide constituée de  $B_2O_3$ . Le mélange entre le nitrure d'ytterbium et un borure illustre également le scénario n°3, en revanche celui entre le nitrure d'ytterbium et un carbure illustre le scénario n°6 (cf. Chapitre 2. I. 2), avec l'absence de phase liquide.




### **IV. 1. INTRODUCTION DE BORURE DE TERRE RARE DANS LE SYSTEME ((Hf/Zr)/Ln/B/N/C)**

#### **IV. 1. 1. Introduction du borure de gadolinium dans le système ((Hf/Zr)/Gd/B/C)**

Les matériaux  $Hf+GdB_6$  (2.7),  $HfC+GdB_6$  (2.7) et  $ZrC+GdB_6$  (2.7) dans le système ((Hf/Zr)/Gd/B/C) illustrent le scénario d'oxydation n°3 (cf. Chapitre 2. I. 2). Dans celui-ci, la phase liquide  $B_2O_3$  est conservée, et l'oxyde de gadolinium est solide à une température supérieure à  $2000^\circ C$ . Il possède aussi des composés définis à basse température avec  $B_2O_3$ .

##### ***IV. 1. 1. 1. Morphologie de surface des matériaux dans le système ((Hf/Zr)/Gd/B/C)***

Au vue de la morphologie de surface des échantillons dans le système ((Hf/Zr)/Gd/B/C), la couche d'oxyde générée par oxydation est poreuse. Cette couche d'oxyde n'est plus adhérente au matériau  $ZrC+GdB_6$  (2.7). Une phase liquide est présente en surface des échantillons oxydés, elle n'est pas uniformément répartie sur la zone insolée. Elle apparaît relativement dense sur les échantillons  $Hf+GdB_6$  (2.7) et  $HfC+GdB_6$  (2.7) mais elle a une faible capacité de nappage de la surface. La valeur de l'épaisseur consommée par oxydation des matériaux  $Hf+GdB_6$  (2.7),  $HfC+GdB_6$  (2.7) et  $ZrC+GdB_6$  (2.7) dans le tableau 5.8, indique que l'épaisseur de matériau consommé par oxydation est d'autant plus réduite que le matériau est réfractaire. Pour expliquer les phénomènes observés, l'analyse des sections oxydées des matériaux  $Hf+GdB_6$  (2.7),  $HfC+GdB_6$  (2.7) sera détaillée par la suite.

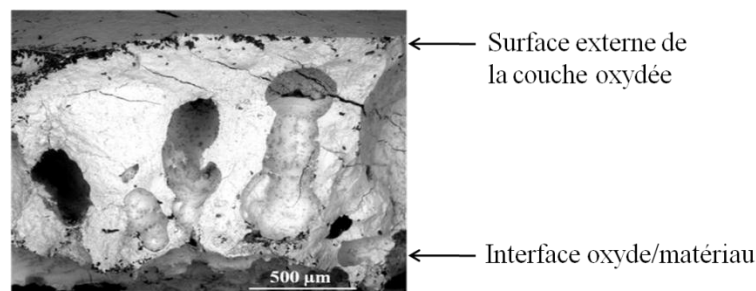
Matériaux	Hf+GdB <sub>6</sub> (2.7)	HfC+GdB <sub>6</sub> (2.7)	ZrC+GdB <sub>6</sub> (2.7)
Photographie optique			
T (°C)	2150	2150	2050
Δm	Δm>0	Δm<0	Δm<0
Ec (mm)	0.8±0.1	0.65±0.05	0.7±0.1
Eo (mm)	1.5±0.2	0.85±0.1	0.5±0.1

**Tableau 5.8.** Valeur de la température corps noir d'exposition, indication de la variation de masse et valeur de l'épaisseur de matériau consommé (notée  $E_c$ ) et de la couche oxydée (notée  $E_o$ ), des matériaux Hf+GdB<sub>6</sub> (2.7), HfC+GdB<sub>6</sub> (2.7) et ZrC+GdB<sub>6</sub> (2.7) après 3 min, sous air, soumis à un flux solaire de 15.5 MW.m<sup>-2</sup>.

#### IV. 1. 1. 2. Analyse microstructurale du test d'oxydation de Hf+GdB<sub>6</sub> (2.7) à T<sub>cn</sub>=2150°C

L'épaisseur de matériau consommée par oxydation est de 0.8±0.1 mm. La variation de masse globale est positive après le test d'oxydation.

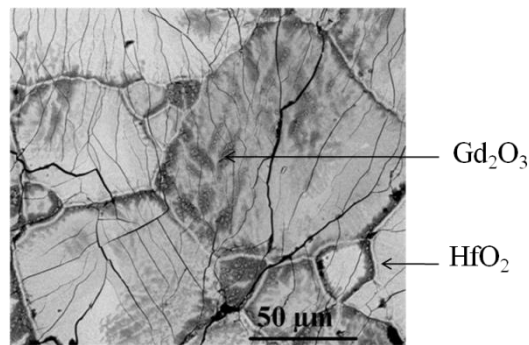
La couche d'oxydes du matériau Hf+GdB<sub>6</sub> (2.7) après le test d'oxydation, s'est rompue lors de la coupe transverse de l'échantillon malgré un enrobage partiel au préalable. La section de la couche d'oxyde rompue de ce matériau est montrée sur la figure 5.13. De gros pores sont présents à la base et au centre de cette couche et sont probablement à l'origine de la décohésion aisée de cette couche d'oxydes à l'interface oxyde/matériau.



**Figure 5.13.** Image MEB (en rétrodiffusé) de la section de la couche oxydée de l'échantillon Hf+GdB<sub>6</sub> (2.7) testé à T<sub>cn</sub>=2150°C pendant 3 min sous air ambiant, soumis à un flux solaire de 15.5 MW.m<sup>-2</sup>.

Sur la surface oxydée de l'échantillon Hf+GdB<sub>6</sub> (2.7), il existe une phase liquide solidifiée au cours du refroidissement du test. La morphologie de cette phase est observée sur la figure 5.14. Le matériau est polycristallin et de nombreuses microfissures sont présentes, certainement formées lors du refroidissement. L'analyse EDX réalisée sur cette zone montre la présence d'oxyde de gadolinium (en gris foncé sur la figure 5.14) et la présence de HfO<sub>2</sub> (en gris clair sur la figure 5.14) : la surface est constituée de grains de HfO<sub>2</sub> où l'oxyde de gadolinium est soit présent aux joints de grains, soit dans les grains de HfO<sub>2</sub>. Les analyses de

diffraction des rayons X réalisées sur l'extrême surface de l'échantillon indiquent la présence des phases suivantes :  $Gd_2O_3$  (1-6802) et  $HfO_2$  (89-6226, 70-2831, 43-1017). La phase  $Gd_2B_4O_9$  (11-9443) n'est pas clairement identifiée.

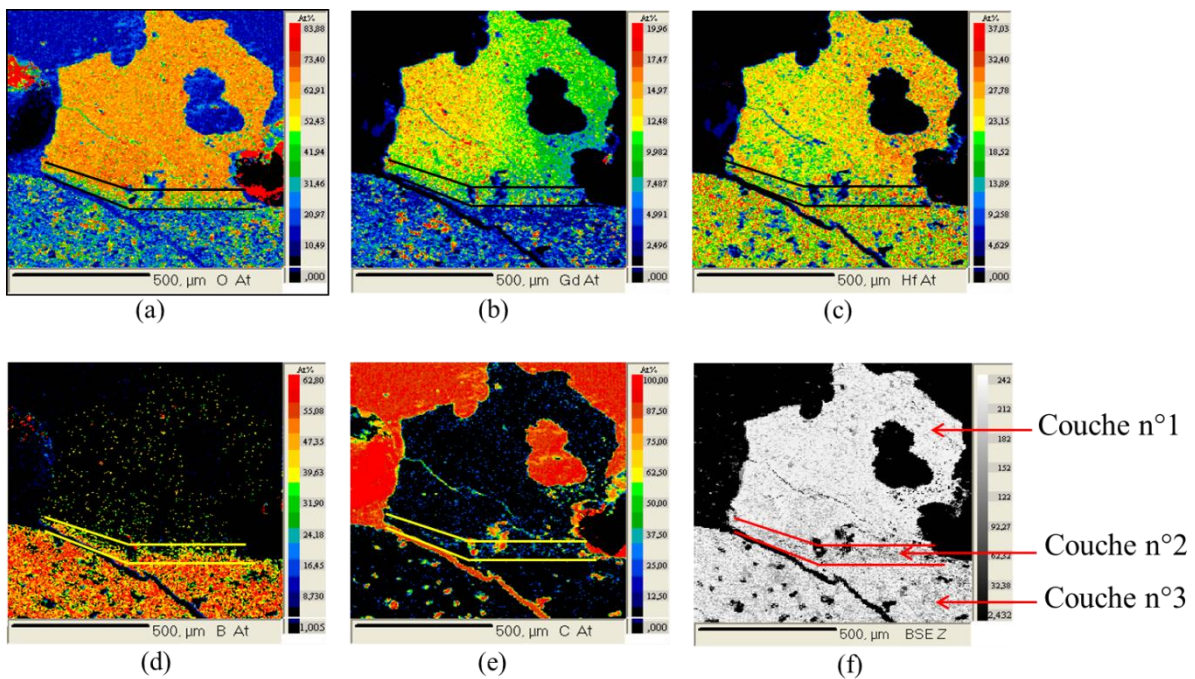


**Figure 5.14.** Image MEB (en rétrodiffusé) de l'extrême surface oxydée de l'échantillon  $Hf+GdB_6$  (2.7) testé à  $T_{cn}=2150^\circ C$  pendant 3 min sous air ambiant, soumis à un flux solaire de  $15.5 MW.m^{-2}$ .

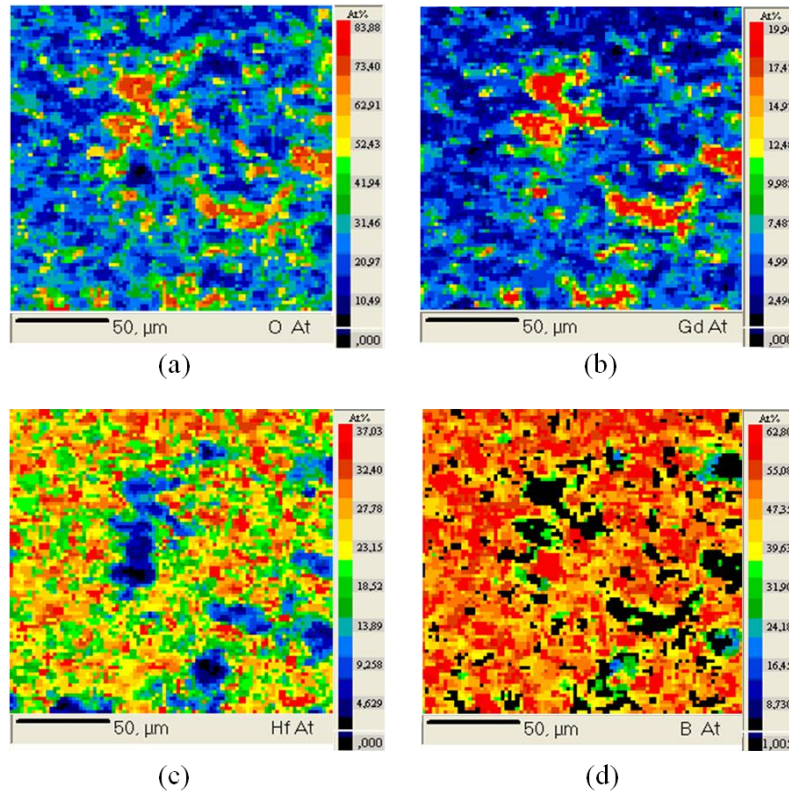
L'analyse par microsonde de la section de la surface oxydée du matériau est réalisée une zone proche du centre de la pastille (figure 5.15). L'extrême surface du matériau n'est pas présente sur cette figure. Cependant, une partie de la couche n°1 sur la figure 5.15 doit appartenir à la couche de surface détachée qui est montrée sur la figure 5.13. Les analyses de microsonde révèlent une succession de couches d'oxydes de morphologie et de composition différentes :

- La couche n°1 a une épaisseur de  $2\pm 0.5$  mm au maximum. La couche est fissurée et des pores cylindriques sont présents. Elle est constituée d'oxydes (le pourcentage atomique moyen de l'oxygène est de 60%). La répartition des éléments Hf et Gd est uniforme sur cette couche :
  - Sur la partie plus dense de la couche (côté droit sur la figure 5.15.b), le rapport atomique moyen de Hf/Gd est de  $3\pm 1$  et proche de celui initialement dans le matériau.
  - Sur la partie plus poreuse de la couche (côté gauche de la figure 5.15.b), le rapport atomique de Hf/Gd est de  $1\pm 1$ . Cette partie est globalement enrichie en gadolinium.
- La couche n°2 a une épaisseur de  $100\pm 50$   $\mu m$ . La couche est fissurée et poreuse. Elle est une zone d'interdiffusion de l'oxygène et du bore. La répartition des éléments Hf et Gd n'est pas uniforme sur l'ensemble de la couche.
- La couche n°3 a une épaisseur de  $200\pm 50$   $\mu m$ . La couche est poreuse et fissurée. Sur la partie supérieure de cette couche, il est observé un appauvrissement en gadolinium avec un rapport atomique moyen  $Hf/Gd=9\pm 1$ . Ensuite, la répartition des éléments Hf, B et Gd est homogène sur cette couche. Un agrandissement de cette zone permet de déterminer la présence de certaines phases (figure 5.15).

- Sur les zones riches en gadolinium (figure 5.16. a et b), les pourcentages atomiques moyens du gadolinium et de l'oxygène sont respectivement  $18.5\pm 1\%$  et  $73\pm 3\%$ . Le gadolinium est donc sous forme d'oxyde. Autour de ces phases d'oxydes de gadolinium, les pourcentages atomiques moyens du bore, du gadolinium et de l'oxygène sont respectivement de  $30\pm 3\%$ ,  $15\pm 3\%$  et de  $48\pm 5\%$  (figure 5.16. a, b et d). Des borates de gadolinium tels que  $GdBO_3$  et  $Gd_2B_4O_9$  sont supposés présents autour des phases d'oxydes de gadolinium.
- Sur les zones riches en hafnium (figure 5.16. c et d), les pourcentages atomiques moyen de l'hafnium et du bore sont respectivement  $33\pm 3\%$  et  $63\pm 3\%$ . La phase  $HfB_2$  est présente dans cette couche.



**Figure 5.15.** Cartographies de microsonde de la répartition, (a) : de l'oxygène, (b) : du gadolinium, (c) : de l'hafnium, (d) : du bore, (e) : du carbone et (f) : image MEB (en rétrodiffusé) de la couche oxydée de l'échantillon  $Hf+GdB_6$  (2.7) oxydé à  $T_{cn}=2150^\circ C$  pendant 3 min sous air ambiant, soumis à un flux solaire de  $15.5 MW.m^{-2}$ .

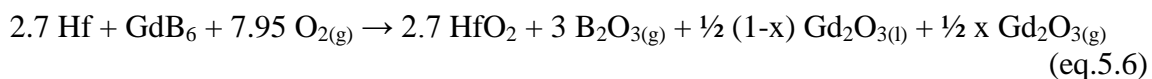


**Figure 5.16.** Agrandissement de cartographies de microsonde de la répartition, (a) : de l'oxygène, (b) : du gadolinium, (c) : de l'hafnium, (d) : du bore, de la couche n°3 (figure 5.14) de l'échantillon Hf+GdB<sub>6</sub> (2.7) oxydé à T<sub>cn</sub>=2150°C pendant 3 min sous air ambiant, soumis à un flux solaire de 15.5 MW.m<sup>-2</sup>.

#### IV. 1. 1. 3. Mécanisme d'oxydation des matériaux Hf+GdB<sub>6</sub> (2.7) à T<sub>cn</sub>=2150°C

La température corps noir de test est de 2150°C. Si une émissivité de 0.65 est considérée pour le matériau HfB<sub>2</sub>-20% vol SiC [Johnson 2004], la température réelle serait de 2425°C. La température de fusion de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> étant de 2350°C, celui-ci serait donc liquide lors de ce test. La présence de la quantité importante de phase liquide en surface de l'échantillon Hf+GdB<sub>6</sub> (2.7) confirme que l'oxyde de gadolinium Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est sous forme liquide lors de ce test.

En considérant que la plus grande partie du B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formé se volatilise, la réaction globale (eq.5.6) d'oxydation de Hf+GdB<sub>6</sub> (2.7) est écrite avec x : le taux de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se volatilisant par rapport à la quantité totale formée. Par ailleurs, la quantité de borate de gadolinium résiduelle est certainement négligeable, (ainsi que la quantité de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> restant à l'état condensé).



Pour que le bilan massique de cette réaction soit positif (en accord avec la variation globale de masse positive mesurée expérimentalement), il faut qu'au plus 25% de la quantité totale de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formée lors de l'oxydation du gadolinium, s'évapore à la surface du matériau Hf+GdB<sub>6</sub> (2.7) oxydé. Même si GdB<sub>6</sub> s'oxyde préférentiellement, il ne peut contribuer que

négativement à la variation de masse (avec la volatilisation de  $B_2O_3$ ) et ne conduit aucunement à surestimer cette valeur de 25%.

Les composés  $B_2O_3$  et  $Gd_2O_3$  possèdent des composés définis à plus basse température, jusqu'à  $1590^\circ C$ . Compte tenu de la quantité importante de bore introduit dans le système, une partie du  $B_2O_3$  généré par oxydation de  $HfB_2$  et des borures de gadolinium, peut réagir avec le composé  $Gd_2O_3$  pour former des borates de gadolinium solides jusqu'à  $1590^\circ C$ . Cet ajout de  $B_2O_3$  contribue : (i) à abaisser la température de fusion du  $Gd_2O_3$ , d'après les équilibres eutectiques présents dans le diagramme de phases ( $Gd_2O_3$ - $B_2O_3$ ) et (ii) à appauvrir la couche d'oxyde en gadolinium due à une évaporation accrue de borate de gadolinium à très haute température. Ce phénomène contribue à augmenter la volatilisation de  $Gd_2O_3$  dans ce domaine de température.

En accord avec un enrichissement de la surface de la couche d'oxydes et un appauvrissement de sa base en gadolinium, le mécanisme d'oxydation du matériau  $Hf+GdB_6$  (2.7) peut être décrit comme ci-dessous.

Dans le matériau, les borures de gadolinium s'oxydent préférentiellement. La couche n°3 (figure 5.15) est alors constituée des composés d'Hf, d' $HfB_2$  (liée à l'élaboration par frittage flash cf. chapitre IV. Partie 1. VI. 2. 1) et d'oxydes de gadolinium. L'oxyde de bore est formé par l'oxydation des sous borures de gadolinium. Sous forme gazeuse, il remonte vers la surface en provoquant la porosité dans la couche n°3, du fait des phénomènes de surpression. Simultanément, sous la couche d'oxydes, cette zone est appauvrie en gadolinium due à une probable instabilité thermochimique de certains oxydes de gadolinium sous la faible pression partielle d'oxygène.

A l'interface oxyde/matériau (couche n°2 sur la figure 5.15), l'hafnium et le borure d'hafnium s'oxydent générant le squelette réfractaire  $HfO_2$ . Les oxydes gazeux de gadolinium diffusent le long de la structure colonnaire de  $HfO_2$ . En se rapprochant de la surface du matériau oxydé (couche n°1 sur la figure 5.15), l'oxyde de gadolinium  $Gd_2O_3$  se condense lorsque la pression partielle d'oxygène augmente et respectivement, sa pression de vapeur saturante diminue [**Adachi 1998, Chandrasekharaiah 1989**].

Dans ce domaine de température, le composé  $Gd_2O_3$  est sous forme liquide et se recondense donnant une quantité de phase liquide importante en surface du matériau oxydé. Une grande partie de cet oxyde est bloquée par capillarité dans la structure colonnaire de  $HfO_2$  (son évaporation reste faible). De plus, lors du refroidissement, des cristaux de  $HfO_2$  recristallisent dans une matrice riche en  $Gd_2O_3$ . Cependant, l'aspect de surface de la couche d'oxydes peut être lié à un équilibre eutectique (80% mol de  $Gd_2O_3$  dans le diagramme de phases  $HfO_2$ - $Gd_2O_3$  [**Andrievskaya 2008**]) à  $2300^\circ C$ . Une partie de  $HfO_2$  peut alors passer en phase liquide, augmentant d'autant plus la quantité de liquide en surface du matériau oxydé.

L'importante porosité proche de l'interface matériau/oxyde liée à la volatilisation des oxydes de gadolinium et de bore contribue à augmenter le risque de décohésion de la couche d'oxyde du matériau lors du test d'oxydation.

Le mécanisme d'oxydation du système  $Hf+GdB_6$  (2.7) est très similaire à celui de  $ZrB_2$ -20% vol SiC.

Il existe un gradient de concentration en gadolinium croissant jusque l'extrême surface oxydée du matériau, due à une instabilité thermochimique des oxydes de gadolinium. La zone proche de l'interface matériau/oxyde est appauvrie en gadolinium. En se rapprochant de la surface, l'augmentation de la pression partielle d'oxygène conduit à un enrichissement

progressif de la couche d'oxydes, en gadolinium sous la forme de  $Gd_2O_3$ . A la surface, cet enrichissement est maximum avec l'apparition d'une phase liquide majoritairement constituée de  $Gd_2O_3$ . Une analogie est ainsi faite avec le gradient en concentration du silicium à travers l'interface matériau/oxyde et la couche d'oxyde générée par le matériau  $ZrB_2$ -20% vol SiC. Ce gradient serait donc lié à l'instabilité thermochimique de  $Gd_2O_3$  à ultra haute température sous une faible pression partielle d'oxygène (comme celle de la silice, cf. II. 3. 1).

#### ***IV. 1. 1. 4. Analyse microstructurale du test d'oxydation de HfC+GdB<sub>6</sub> (2.7) à T<sub>cn</sub>=2150°C***

L'épaisseur de matériau consommé par oxydation est de  $0,65 \pm 0,05$  mm. La variation de masse est globalement négative après le test d'oxydation.

L'observation de la section de la surface oxydée du matériau est réalisée au centre de la pastille, sur la phase liquide solidifiée (figure 5.17).

La section oxydée du matériau révèle une succession de couches d'oxydes de morphologie et de composition différente (figure 5.18) :

- La couche n°1 a une épaisseur de  $350 \mu m$  au maximum. La couche est fissurée mais apparaît relativement dense. Elle présente à l'interface avec la couche n°2 de grosses porosités cylindriques. L'analyse de DRX en extrême surface indique la présence des phases d'oxydes :  $Gd_2O_3$  (86-2477),  $HfO_2$  (70-2831 et 89-6226),  $GdBO_3$  (74-1932).

Sur l'ensemble de la couche, la répartition des éléments Hf, Gd, et O est homogène. Le pourcentage atomique moyen de l'oxygène est de 66%. Le rapport atomique moyen  $Hf/Gd=1 \pm 0,5$ , cette couche est enrichie en gadolinium.

- La couche n°2 a une épaisseur de  $350 \pm 25 \mu m$ . Elle présente des porosités sous forme colonnaire et elle est aussi fissurée dans le sens vertical.

La couche est constituée d'oxyde (pas de changement du pourcentage atomique moyen d'oxygène). La répartition des éléments Gd et Hf n'est pas homogène sur l'ensemble de la couche à cause notamment d'un gradient de concentration en gadolinium élevé :

- Sur la partie supérieure de la couche, le rapport atomique moyen  $Hf/Gd$  est de  $1,5 \pm 1$ . Cette zone est enrichie en Gd.
- Sur la partie inférieure, le rapport atomique moyen  $Hf/Gd$  est de  $4 \pm 0,5$ . Cette zone est appauvrie en Gd.

- La couche n°3 a une épaisseur de  $425 \pm 50 \mu m$  au maximum. La couche est poreuse. De plus, de nombreuses porosités apparaissent à l'interface de la couche n°2 et de la couche n°3. C'est une zone d'interdiffusion de l'oxygène.

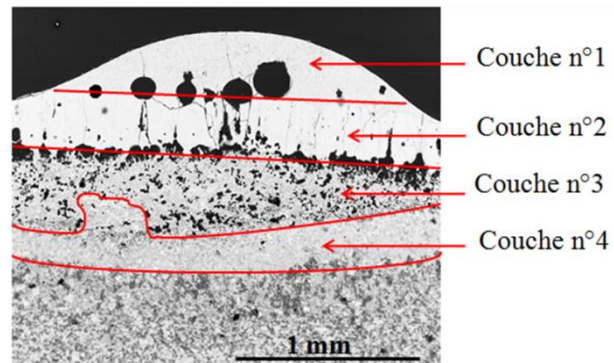
La répartition des éléments B, Hf et Gd est inhomogène. Le rapport atomique moyen  $Hf/Gd$  est de  $5 \pm 1$ , la couche est globalement appauvrie en gadolinium. Par ailleurs, il existe des zones où les pourcentages atomiques moyens du bore et de l'hafnium sont respectivement de 66% et de 30%, la phase  $HfB_2$  semble bien présente.

- La couche n°4 a une épaisseur variant de  $275 \pm 25$  à  $425 \pm 50 \mu m$ . La couche apparaît poreuse. C'est aussi une zone d'interdiffusion de l'oxygène.

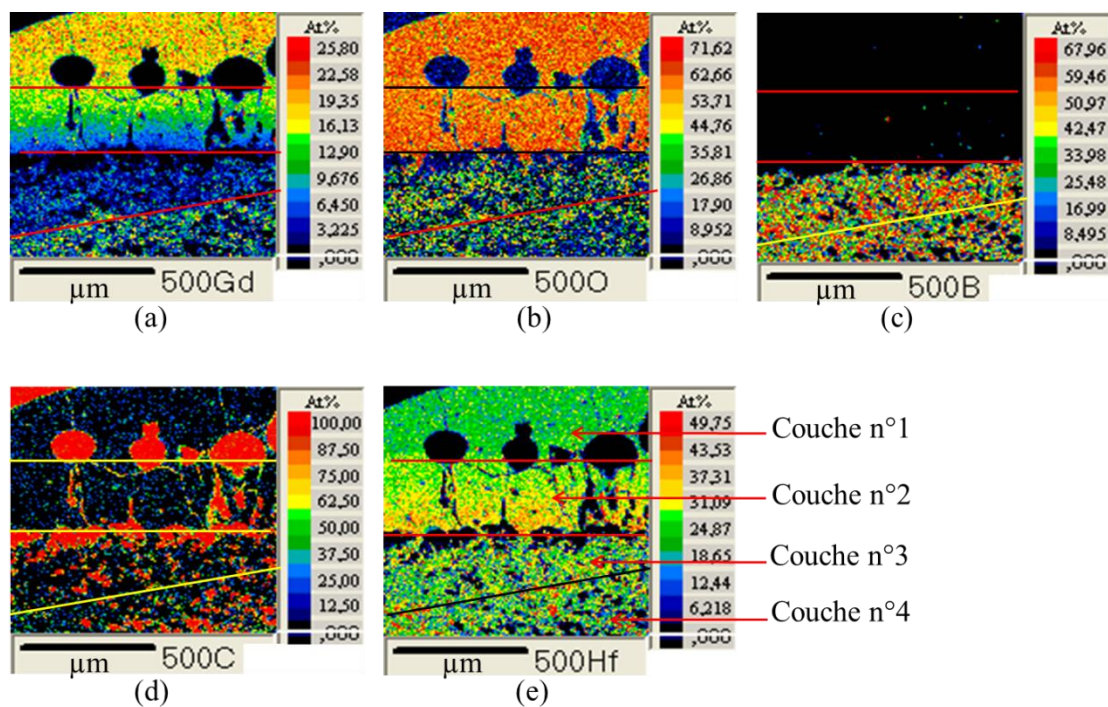
La répartition des éléments B, Hf, C et Gd est inhomogène. Le rapport atomique moyen  $Hf/Gd$  est proche de celui initial dans le matériau sain. Par ailleurs, il existe des zones où les pourcentages atomiques moyens du bore et de l'hafnium sont respectivement de 66% et de



30%. Des zones sont aussi présentes où les pourcentages atomiques moyens du carbone et de l'hafnium sont proche de 50%. La répartition des éléments sur les images de microsonde montre le déplacement du bore sur l'hafnium et celui de l'oxygène sur le Gd. Ensuite, la composition initiale du matériau  $\text{HfC}+\text{GdB}_6$  (2.7) est retrouvée.



**Figure 5.17.** Image MEB (en rétrodiffusé) de la section de l'échantillon  $\text{HfC}+\text{GdB}_6$  (2.7) testé à  $T_{cn}=2150^\circ\text{C}$  pendant 3 min sous air ambiant, soumis à un flux solaire de  $15.5 \text{ MW.m}^{-2}$ .

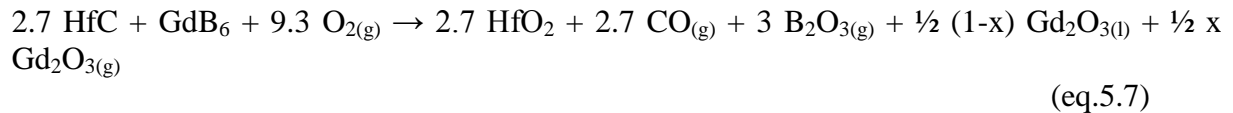


**Figure 5.18.** Cartographies de microsonde de la répartition, déterminés par microsonde, (a) : du gadolinium, (b) : de l'oxygène, (c) : du bore, (d) : du carbone et (e) : de l'hafnium de la couche oxydée de l'échantillon  $\text{HfC}+\text{GdB}_6$  (2.7) oxydé à  $T_{cn}=2150^\circ\text{C}$  pendant 3 min sous air ambiant, soumis à un flux solaire de  $15.5 \text{ MW.m}^{-2}$ .

#### **IV. 1. 1. 5. Mécanisme d'oxydation des matériaux HfC+GdB<sub>6</sub> (2.7) à T<sub>en</sub>=2150°C**

L'oxyde de gadolinium Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est sous forme liquide lors de ce test de HfC+GdB<sub>6</sub> (2.7) (cf. IV. 1. 3). La variation de masse (notée Δm) globale du matériau HfC+GdB<sub>6</sub> (2.7) est négative.

En considérant que le composé B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> passe totalement à l'état gazeux dès sa formation, la réaction globale (eq.5.7) peut être écrite pour l'oxydation de HfC+GdB<sub>6</sub> (2.7). Par ailleurs, la quantité de borate de gadolinium résiduelle est certainement négligeable.



En accord avec la variation de masse expérimentalement négative lors de l'oxydation de ce matériau, le bilan massique de la réaction (eq.5.7) est négatif si la quantité de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> volatilisé est supérieure à 7% de la quantité totale formée.

Si le départ des gaz CO et CO<sub>2</sub> due à l'utilisation de carbures dans le matériau, ne facilite pas la volatilisation de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par un effet de brassage de l'oxyde liquide, le taux de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> passant en phase gazeuse serait environ entre 7 et 25% (cf. IV. 1. 1. 3, la réaction (eq.5.6) du matériau Hf+GdB<sub>6</sub> (2.7)).

Le mécanisme d'oxydation de HfC+GdB<sub>6</sub> (2.7) est très similaire à celui de Hf+GdB<sub>6</sub> (2.7) (cf. IV. 1. 3). Cependant, l'utilisation de HfC au lieu de Hf permet d'accroître la réfractarité du système. Ainsi, en surface de l'échantillon HfC+GdB<sub>6</sub> (2.7), la phase liquide est très réduite et l'épaisseur de matériau consommé est plus faible.

Par ailleurs, la forte porosité présente dans les couches n°1, n°2 et n°3 est liée à la formation des gaz CO et CO<sub>2</sub>. Ces gaz s'ajoutent à l'évaporation de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, à l'instabilité thermochimique de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sous faible pression partielle d'oxygène et à l'évaporation de borate de gadolinium (qui lors du refroidissement peuvent cristalliser et être détectés en extrême surface par DRX).

De la même manière que le matériau Hf+GdB<sub>6</sub> (2.7), le mécanisme d'oxydation du système HfC+GdB<sub>6</sub> (2.7) est très proche de celui de ZrB<sub>2</sub>-20%vol SiC (cf. IV. 1. 3), en considérant le comportement des oxydes Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub> similaire (mais une stabilité thermique de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> très supérieure à celle de SiO<sub>2</sub>). La figure 5.16 témoigne de cette architecture de la couche d'oxyde en plusieurs sous couches de morphologie et de composition semblable à celle du matériau ZrB<sub>2</sub>-20%vol SiC (cf. figure 5.1).

#### **IV. 1. 1. 6. Bilan des tests d'oxydation des matériaux dans le système ((Hf/Zr)/Gd/B/C)**

A très haute température, l'ajout du gadolinium sous forme de borure dans le système (Hf/B/Gd) permet d'apporter une phase liquide dans le système oxydé. Cette phase liquide peut combler les porosités en extrême surface du squelette réfractaire poreux de HfO<sub>2</sub> à une température corps noir au moins égale à 2150°C ou réelle supérieure à 2300°C. Ainsi, la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde peut être limitée.

Cependant, l'oxyde de gadolinium présenterait une instabilité thermochimique sous faible pression d'oxygène à haute température. Les dégagements gazeux issus de l'oxydation du bore et des oxydes de gadolinium volatils à travers la couche d'oxyde créent de nombreuses porosités à l'interface oxyde/matériau et dans le squelette réfractaire de  $\text{HfO}_2$ . Ainsi, une utilisation prolongée de ce système à haute température peut entraîner une décohésion de la couche d'oxydes due à une accumulation trop élevée de ces gaz à l'interface oxyde/matériau. Il est également important de noter que l'oxyde  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  présente une stabilité thermochimique supérieure à celle de la silice, par comparaison au matériau  $\text{ZrB}_2$ -20% vol SiC.

L'apport du carbone avec le matériau  $\text{HfC}+\text{GdB}_6$  (2.7), permet d'augmenter le caractère réfractaire du système et donc d'augmenter la température d'utilisation de ce matériau. Les épaisseurs de matériau consommé sont plus faibles que celles du matériau  $\text{Hf}+\text{GdB}_6$  (2.7) ( $0.65\pm 0.05$  contre  $0.8\pm 0.1$  mm, tableau 5.8) et respectivement la phase liquide est réduite en surface du matériau oxydé ( $0.85\pm 0.1$  contre  $1.5\pm 0.2$  mm, tableau 5.8). Cependant, les dégagements importants générés par l'oxydation des carbures et borures implique un temps d'utilisation limité de ce système. En effet, l'évacuation de ces gaz vers la surface du matériau est limitée par la croissance de la couche d'oxyde. Ainsi, il existe un risque de développement de pores continus provoquant le décollement de la couche d'oxyde protectrice.

Initialement, si le test est réalisé à une température réelle inférieure à  $2350^\circ\text{C}$  (température de fusion de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ), ces matériaux s'inscrivent dans le scénario n°3 (cf. Chapitre 2. I. 2) dans lequel l'oxyde de l'élément ajouté doit être sous forme solide. Cependant, du fait des très hautes températures réelles de test (proches de  $2450^\circ\text{C}$ ), l'oxyde de gadolinium est sous forme liquide. Les tests de ces matériaux, réalisés au four solaire, à une température supérieure à  $2350^\circ\text{C}$ , n'illustrent donc pas le scénario n°3, mais se replacent dans le scénario n°2.

## **IV. 1. 2. Introduction du borure de dysprosium dans le système ((Hf/Zr)/Dy/B/C)**

Les matériaux Hf+DyB<sub>4</sub>, HfC+DyB<sub>4</sub> et ZrC+DyB<sub>4</sub> dans le système (Hf/Zr/Dy/B/C) illustrent le scénario d'oxydation n°3 (cf. Chapitre 2. I. 2). Dans celui-ci, la phase liquide B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est conservée, et l'oxyde de dysprosium est solide à une température supérieure à 2000°C. Il possède aussi des composés définis à basse température avec B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.


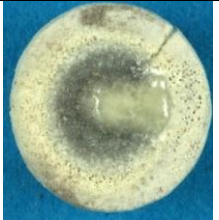
### ***IV. 1. 2. 1. Morphologie de surface des matériaux dans le système ((Hf/Zr)/Dy/B/C)***

Le matériau Hf+DyB<sub>4</sub> (2.7) testé à 2250°C (Cf. tableau 5.9) présente une couche d'oxydes recouvrante mais globalement poreuse sur l'ensemble de la surface du matériau. Pour une température corps noir atteinte de 2700°C, une phase liquide apparaît au centre de la surface du matériau. Elle est certainement due à la fusion du matériau.


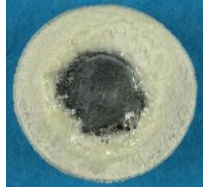
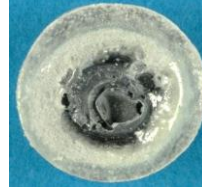
Lorsque le rapport atomique Hf/Dy augmente, dans le cas des matériaux Hf+DyB<sub>4</sub> (8.1) et (24.3) (cf. tableau 5.10), le matériau entre en fusion pour une température corps noir de l'ordre de 2300°C. En revanche, lorsque ce rapport diminue, dans le cas de Hf+DyB<sub>4</sub> (1.35) (cf. tableau 5.10), la pastille est détruite.

Le matériau oxydé HfC+DyB<sub>4</sub> (2.7) à T<sub>cn</sub>=2200°C (cf. tableau 5.11) présente une couche d'oxyde poreuse sur l'ensemble de la surface de l'échantillon. Une phase liquide apparaît au centre de la pastille. Le matériau HfC+DyB<sub>4</sub> (1.35) est testé à ultra haute température (T<sub>cn</sub>=2900°C). Au centre de la pastille, il apparaît une quantité importante de phase liquide solidifiée lors du refroidissement. La couche d'oxyde est certainement entrée en fusion à la très haute température de ce test (les températures de fusion de HfO<sub>2</sub> et de Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> étant de 2800°C et 2340°C).




Le matériau ZrC+DyB<sub>4</sub> (2.7) est testé à une température proche de celle de HfC+DyB<sub>4</sub> (2.7). D'après la morphologie de surface de cet échantillon (tableau 5.11), l'oxyde semble avoir été soit rejeté sur la périphérie de la pastille à cause de sa fluidité et des dégagements gazeux, ou soit complètement volatilisé mettant alors le matériau brut directement en contact avec la phase gazeuse oxydante et le flux thermique incident.

Matériaux	Hf+DyB <sub>4</sub> (2.7)	Hf+DyB <sub>4</sub> (2.7)
Photographie optique		
T (°C)	2250	2700
Δm	Δm>0	Δm>0
Ec (mm)	0.75±0.10	1.5±0.2
Eo (mm)	1.5±0.2	0.5±0.1

**Tableau 5.9.** Valeur de la température corps noir d'exposition, indication de la variation de masse et valeur de l'épaisseur de matériau consommé (notée Ec) et de la couche oxydée (notée Eo), des matériaux Hf+DyB<sub>4</sub> (2.7), après 3 min, sous air, soumis à un flux solaire de 15.5 MW.m<sup>-2</sup>.

Matériaux	Hf+DyB <sub>4</sub> (1.35)	Hf+DyB <sub>4</sub> (8.1)	Hf+DyB <sub>4</sub> (24.3)
Photographie optique			
T (°C)	2550	2250	2350
Δm	Δm<0	Δm>0	Δm>0
Ec (mm)	—	1.5±0.2	3±0.2
Eo (mm)	0.5±0.1	—	—

**Tableau 5.10.** Valeur de la température corps noir d'exposition, indication de la variation de masse et valeur de l'épaisseur de matériau consommé (notée Ec) et de la couche oxydée (notée Eo), des matériaux Hf+DyB<sub>4</sub> (1.35), Hf+DyB<sub>4</sub> (8.1), Hf+DyB<sub>4</sub> (24.3), après 3 min, sous air, soumis à un flux solaire de 15.5 MW.m<sup>-2</sup>.

Matériaux	HfC+DyB <sub>4</sub> (1.35)	HfC+DyB <sub>4</sub> (2.7)	ZrC+DyB <sub>4</sub> (2.7)
Photographie optique			
T (°C)	2900	2200	2250
Δm	Δm=0	Δm>0	Δm>0
Ec (mm)	2.7±0.3	0.60±0.05	0.90±0.10
Eo (mm)	1.3±0.2	1.3±0.1	—

**Tableau 5.11.** Valeur de la température corps noir d'exposition, indication de la variation de masse et valeur de l'épaisseur de matériau consommé (notée  $E_c$ ) et de la couche oxydée (notée  $E_o$ ), des matériaux HfC+DyB<sub>4</sub> (1.35), HfC+DyB<sub>4</sub> (2.7) et ZrC+DyB<sub>4</sub> (2.7) après 3 min, sous air, soumis à un flux solaire de 15.5 MW.m<sup>-2</sup>.

#### IV. 1. 2. 2. Analyse microstructurale du test d'oxydation de Hf+DyB<sub>4</sub> (2.7) à T<sub>cn</sub>=2250°C

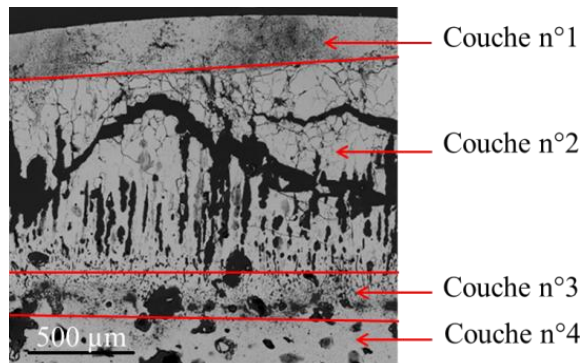
L'épaisseur de matériau consommé est de 0.75±0.10 mm. La variation de masse globale est positive après le test d'oxydation.

Sur la figure 5.19, l'observation en section de la couche oxydée du matériau est réalisée au centre de la pastille (là où la température de surface est la plus élevée). Plusieurs sous couches d'oxydes de morphologie et de compositions sont présentes. Les analyses de microsonde illustrées sur la figure 5.20, permettent de déterminer de manière plus qualitative la composition des couches du n°2 au n°4 :

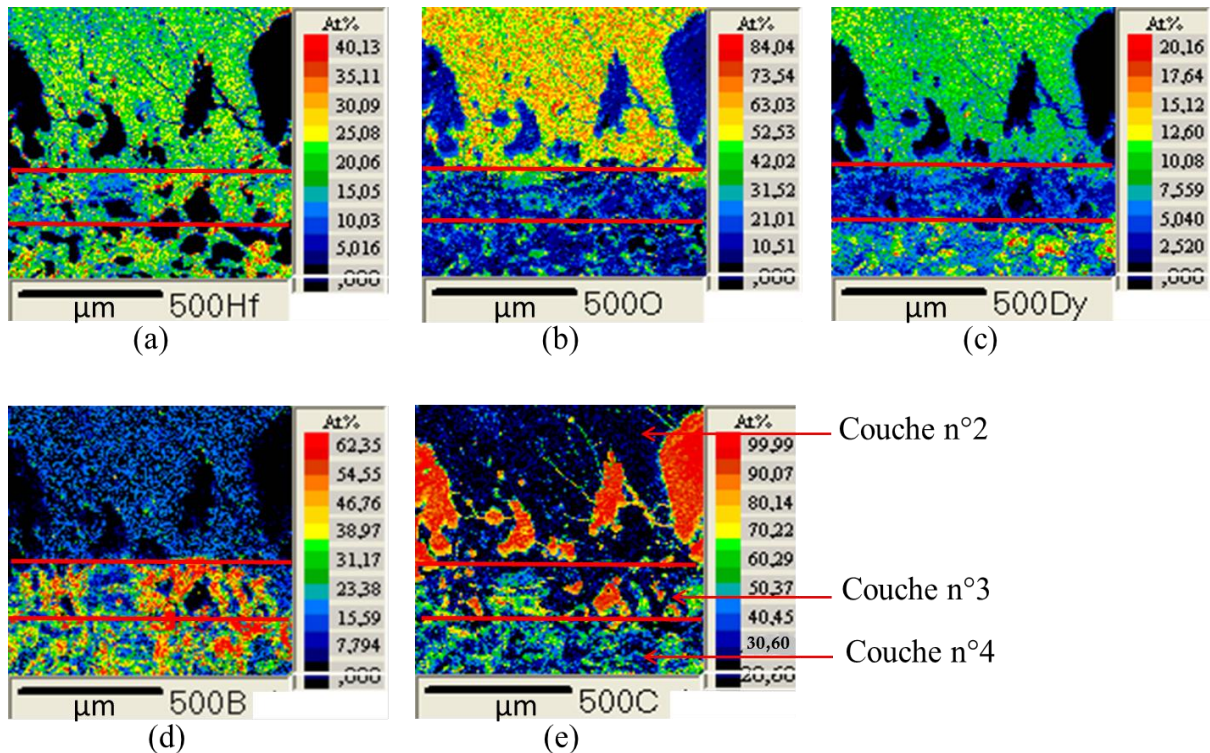
- La couche n°1 a une épaisseur de 250±50 μm. En extrême surface, l'analyse de DRX révèle les phases d'oxydes suivantes : HfO<sub>2</sub> (70-2831), Dy<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (24-360) Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1-8739) et DyBO<sub>3</sub> (74-1933). Les analyses EDX effectuées sur cette section mettent en évidence l'enrichissement en dysprosium de la couche n°1. La figure 5.21 montre la morphologie de la surface de cette couche : la phase HfO<sub>2</sub> a subi une recristallisation sous forme dendritique, répartie uniformément dans une matrice riche en oxyde de dysprosium (la différence de composition est clairement mise en évidence à plus fort grandissement). La couleur blanche correspond principalement à la phase HfO<sub>2</sub> (phase identifiée par EDS).

- La couche n°2 a une épaisseur de 1±0.1 mm. La couche est poreuse et fissurée. Les porosités cylindriques sont dirigées perpendiculairement à la surface. La couche est constituée d'oxydes (le pourcentage atomique moyen de l'oxygène est de 66 %). La répartition du bore est uniforme sur la couche (le pourcentage atomique du bore moyen est de 15±5%). La répartition des éléments Hf et Dy est inhomogène sur la couche :

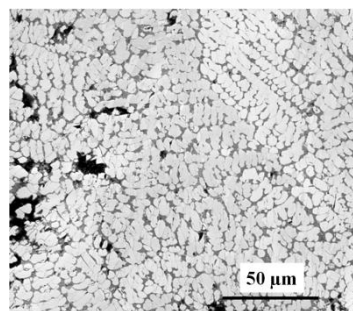
- Sur la partie supérieure, le rapport atomique Hf/Dy est de  $2 \pm 0.5$ . Cette zone est enrichie en dysprosium.
- Sur la partie inférieure, le rapport atomique Hf/Dy est égal à celui initial dans le matériau sain.
- La couche n°3 a une épaisseur de  $220 \pm 50 \mu\text{m}$ . La couche est poreuse, les pores cylindriques sont de taille inférieure à celle des pores de la couche n°2. C'est une zone de diffusion de l'oxygène. La répartition des éléments Hf, B et Dy n'est pas homogène. Cette couche est très appauvrie en dysprosium avec un rapport atomique de Hf/Dy de  $7 \pm 1$ .
- La couche n°4 a une épaisseur de  $300 \pm 50 \mu\text{m}$ . La couche est faiblement poreuse. La répartition des éléments Hf et Dy est homogène, contrairement aux éléments B et O. Le rapport atomique Hf/Dy est de  $2,7 \pm 0,5$ , celui du matériau sain. Les zones où le pourcentage atomique du bore avoisine 66 % sont celles où le pourcentage de Hf est proche de 30% : la phase  $\text{HfB}_2$  est présente. Il existe une oxydation différentielle des composés de dysprosium.



**Figure 5.19.** Image MEB (en rétrodiffusé) de la section de l'échantillon  $\text{Hf}+\text{DyB}_4$  (2.7) testé à  $T_{\text{cn}}=2150^\circ\text{C}$  pendant 3 min sous air ambiant, soumis à un flux solaire de  $15.5 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}$ .



**Figure 5.20.** Cartographies de microsonde de la répartition, déterminés par microsonde, (a) : de l'hafnium, (b) : de l'oxygène, (c) : du dysprosium, (d) : du bore et (e) : du carbone de la couche oxydée de l'échantillon Hf+DyB<sub>4</sub> (2.7) oxydé à T<sub>cn</sub>=2250°C pendant 3 min sous air ambiant, soumis à un flux solaire de 15.5 MW.m<sup>-2</sup>.



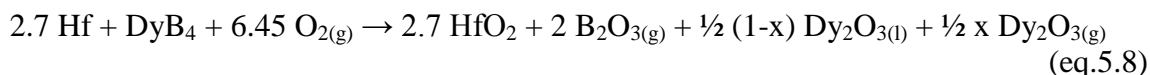
**Figure 5.21.** Image MEB (en rétrodiffusé) de la phase liquide solidifiée en surface du matériau Hf+DyB<sub>4</sub> (2.7), testé à T<sub>cn</sub>=2250°C pendant 3 min sous air ambiant, soumis à un flux solaire de 15.5 MW.m<sup>-2</sup>.

#### IV. 1. 2. 3. Mécanisme d'oxydation des matériaux Hf+DyB<sub>4</sub> (2.7) à T<sub>cn</sub>=2250°C

L'oxyde de dysprosium Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (T<sub>f</sub>=2340°C) est sous forme liquide lors de ce test de Hf+DyB<sub>4</sub> (2.7) (cf. IV. 1. 3). La variation de masse (notée Δm) globale du matériau Hf+DyB<sub>4</sub> (2.7) est positive.

Si, le composé B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est considéré à l'état gazeux, la réaction globale (eq.5.8) d'oxydation de Hf+DyB<sub>4</sub> (2.7) peut être écrite. Par ailleurs, la quantité de borate de dysprosium résiduelle est certainement négligeable et la stabilisation de Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans le composé Hf<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ne modifie pas le bilan massique de la réaction (eq.5.8).





En accord avec la variation de masse positive mesurée expérimentalement lors de l'oxydation de Hf+DyB<sub>4</sub> (2.7), le bilan massique de la réaction (eq.5.8) ne peut être positif que si le taux de Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> volatilisé reste inférieur à 36% de la quantité totale formée

Le mécanisme d'oxydation de Hf+DyB<sub>4</sub> (2.7) est très similaire à celui de Hf+GdB<sub>6</sub> (2.7) (cf. IV. 1. 3). Il existe un appauvrissement en dysprosium dans la zone située en dessous de l'interface oxyde/matériau (couche n°3 sur la figure 5.20), puis un enrichissement progressif en dysprosium qui est maximal à la surface de la couche oxydée du matériau (couche n°1 sur la figure 5.21). Ce gradient de concentration en dysprosium est certainement lié à l'instabilité thermochimique de Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à ultra haute température sous une faible pression partielle d'oxygène, comme montré pour l'oxyde de gadolinium Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Adachi 1998, Chandrasekharaiah 1989]. En effet, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, comme Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se volatilise sous faible pression partielle d'oxygène à l'interface matériau/oxyde et se recondense lorsque la pression partielle d'oxygène augmente (et sa pression de vapeur saturante diminue), proche de la surface de la couche d'oxyde.

Par ailleurs, dès que le squelette réfractaire constitué principalement de HfO<sub>2</sub> est généré par l'oxydation des composés d'hafnium, une partie de l'oxyde de dysprosium est stabilisé dans le composé Hf<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Ce dernier composé présente une température d'apparition de la phase liquide de 2700°C. Cette surstructure renforce le caractère réfractaire de la couche d'oxyde du matériau Hf+DyB<sub>4</sub>.

Cependant, cette zone est très poreuse due aux dégagements gazeux des oxydes de dysprosium volatils n'ayant pas réagi avec HfO<sub>2</sub>, de B<sub>2</sub>O<sub>3(g)</sub> et des borates de dysprosium. En effet, la présence de DyBO<sub>3</sub> (T<sub>f</sub>=1585°C) recondensé lors du refroidissement, en extrême surface de la phase liquide solidifiée peut attester d'une réaction entre les oxydes de bore et de dysprosium. Cette réaction provoque l'abaissement de la température d'apparition de la phase liquide par rapport à la température de fusion de Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (T<sub>f</sub>=2340°C).

Lorsque le rapport atomique Hf/Dy augmente, dans le cas des matériaux Hf+DyB<sub>4</sub> (8.1) et (24.3), la quantité de DyB<sub>4</sub> introduite initialement dans le mélange est réduite. Ainsi, la formation de HfB<sub>2</sub> (lors du frittage et perdurant lors de la montée en température du test d'oxydation) est réduite. L'hafnium est la phase principale du matériau et ce dernier perd son caractère réfractaire.

Lorsque ce rapport diminue, dans le cas de Hf+DyB<sub>4</sub> (1.35), la quantité de bore initialement introduite dans le matériau via le composé DyB<sub>4</sub>, est très importante. L'oxydation préférentielle dans un premier temps des borures de dysprosium et dans un deuxième temps de la phase HfB<sub>2</sub> (formé lors du frittage flash) amène la formation sous forme gazeuse de l'oxyde de bore et de borate de dysprosium. Leur dégagement lié à une surpression des gaz dans le matériau provoque la détérioration de la pastille.

#### **IV. 1. 2. 4. Analyse microstructurale du test d'oxydation de HfC+DyB<sub>4</sub> (2.7) à T<sub>cn</sub>=2200°C**

L'épaisseur de matériau consommé par oxydation est de 0,60±0,05 mm. Cette valeur est proche de celle mesurée pour le matériau Hf+DyB<sub>4</sub> (2.7) : 0.75±0.1 mm. Le front

d'oxydation est parallèle à la surface du matériau. La variation de masse globale est positive après le test.

Sur la figure 5.22, l'observation en section de la surface oxydée du matériau est réalisée au centre de la pastille, où la température de chauffage est la plus élevée.

Les analyses de microsonde réalisées sur la section de la surface oxydée du matériau (figure 5.23) révèlent une succession de couches oxydées de composition et de morphologies différentes :

- La couche n°1 a une épaisseur de  $0.9 \pm 0.15$  mm. Elle est très poreuse et discontinue en surface. La couche est constituée d'oxyde. Les analyses de DRX montrent la présence des phases oxydes cristallisées :  $\text{HfO}_2$  (70-2831),  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  (22-612) et  $\text{Dy}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  (76-3658). Dans cette couche, le pourcentage atomique moyen de l'oxygène est proche de 66%. La répartition des éléments Hf et Dy est inhomogène. Le rapport atomique de Hf/Dy global sur la couche est d'environ  $2,5 \pm 0,5$ . En revanche, l'extrême surface de la couche est très enrichie en dysprosium avec un rapport atomique Hf/Dy égal à  $1.2 \pm 0.5$ .

A l'interface de la couche n°1 et n°2, les porosités sont très nombreuses.

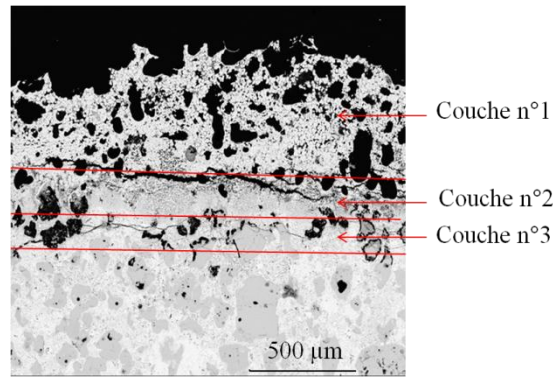
- La couche n°2 a une épaisseur de  $380 \pm 100$   $\mu\text{m}$ . Elle est également poreuse. C'est une zone de diffusion de l'oxygène et du bore. La répartition des éléments Hf et Dy est non uniforme. La couche est globalement appauvrie en dysprosium avec un rapport Hf/Dy au maximum égal à  $3,5 \pm 0,5$  localement.

Il existe des zones où les pourcentages atomiques du carbone et de l'hafnium sont respectivement proches de 50 %. La phase carbure d'hafnium est présente dans la couche. De plus, il existe des zones où les pourcentages atomiques du bore et de l'hafnium sont respectivement proches de 66 % et de 33%. La phase  $\text{HfB}_2$  est supposée présente (phase initialement présente dans le matériau liée à un frittage réactif, cf Chapitre 4. Partie 1. VI. 2. 2).

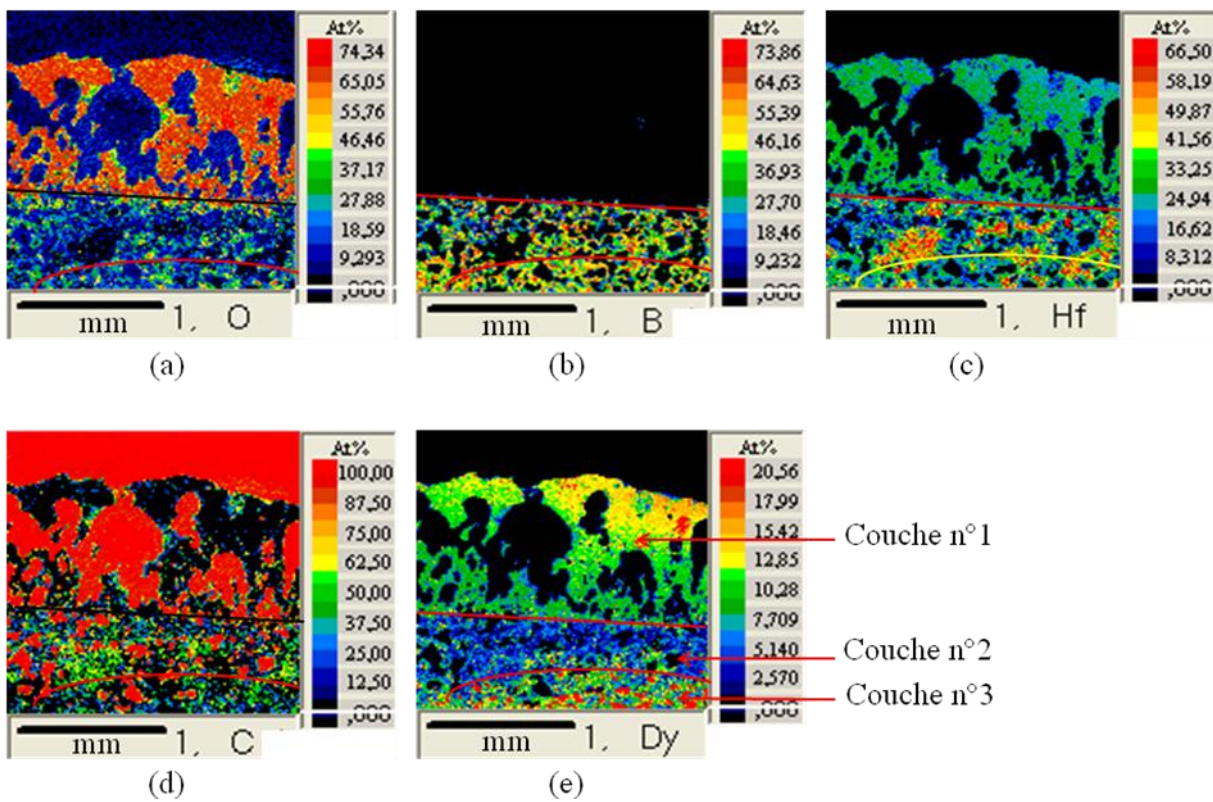
- La couche n°3 a une épaisseur de  $250 \pm 50$   $\mu\text{m}$ . Des pores sont présents dans la couche proche de l'interface avec la couche n°3. La répartition des éléments Hf, Dy, C et B est non homogène. Le rapport atomique moyen sur cette couche est celui du matériau sain.

Sur les zones enrichies en dysprosium (sans présence d'hafnium), le pourcentage atomique moyen de l'oxygène atteint 50% et sur d'autres zones, celui de bore atteint 40%. Des borures de dysprosium sont présents. Les phases de  $\text{HfC}$  et  $\text{HfB}_2$  semblent également présentes.

Ensuite, la composition initiale du matériau brut  $\text{HfC} + \text{DyB}_4$  (2.7) est retrouvée. La répartition des éléments Hf, Dy, B et C est homogène (confirmée par analyse EDX). La dispersion de dysprosium est homogène et la taille de grain en accord avec la taille des grains initiaux (maximum 250  $\mu\text{m}$ ).



**Figure 5.22.** Image MEB (en rétrodiffusé) de la section de l'échantillon  $HfC+DyB_4$  (2.7) testé à  $T_{cn}=2200^{\circ}C$  pendant 3 min sous air ambiant, soumis à un flux solaire de  $15.5 MW.m^{-2}$ .



**Figure 5.23.** Cartographies de microsonde de la répartition, déterminés par microsonde, (a) : de l'oxygène, (b) : du bore, (c) : de l'hafnium, (d) : du carbone et (e) : du dysprosium de la couche oxydée de l'échantillon  $HfC+DyB_4$  (2.7) oxydé à  $T_{cn}=2200^{\circ}C$  pendant 3 min sous air ambiant, soumis à un flux solaire de  $15.5 MW.m^{-2}$ .

#### IV. 1. 2. 5. Effet de la teneur initiale de dysprosium dans le matériau $HfC+DyB_4$ .

Le matériau  $HfC+DyB_4$  (1,35) a été testé à ultra haute température ( $T_{cn}=2900^{\circ}C$ ). L'épaisseur de matériau consommé par oxydation est de  $2.7\pm 0.3$  mm pour une épaisseur de couche d'oxyde formée de  $1.3\pm 0.2$  mm. La variation de masse globale du matériau est nulle après le test d'oxydation.

L'observation de la section du matériau révèle les trois couches dont les couches n°2 et n°3 sont celles précédemment décrites (même épaisseur). Ces couches présentent une porosité plus importante que celle présente dans le matériau HfC+DyB<sub>4</sub> (2,7).

Ce matériau HfC+DyB<sub>4</sub> (1,35) testé à T<sub>cn</sub>=2900°C, présente une couche supplémentaire à la surface. Cette couche est la phase liquide présente à la température de test, solidifiée au cours du refroidissement. La couche apparaît dense. L'analyse de DRX réalisée à la surface oxydée du matériau révèle la présence des phases HfO<sub>2</sub> (21-904), Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub>Dy<sub>2</sub> (24-360), Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (65-9075). Etant donné la température de test de ce matériau, la surface de la couche d'oxyde est entrée en fusion.

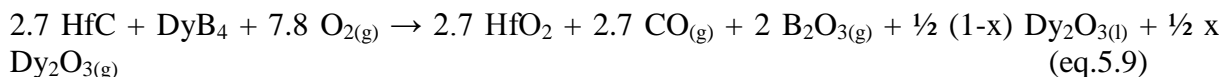
Il est à noter que le front d'oxydation témoigne d'une oxydation préférentielle des composés de dysprosium plus importante que celui observé sur le matériau HfC+DyB<sub>4</sub> (2,7) testé à T<sub>cn</sub>=2200°C.

Au contraire, lorsque la teneur en borure de dysprosium diminue dans le matériau, dans le cas de HfC+DyB<sub>4</sub> (8.1), les pastilles éclatent instantanément sous le flux solaire, avec la présence de fissures radiales.

Cette rupture pourrait être due à une mauvaise relaxation des contraintes d'origine thermique lors du frittage, généralement rencontrée dans les mélanges enrichis en carbure.

#### ***IV. 1. 2. 6. Mécanisme d'oxydation des matériaux HfC+DyB<sub>4</sub> (2.7) à T<sub>cn</sub>=2200°C***

L'oxyde de dysprosium Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (T<sub>f</sub>=2340°C) est sous forme liquide lors de ce test sur HfC+DyB<sub>4</sub> (2.7) (cf. IV. 1. 3). Si, le composé B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est considéré à l'état gazeux, la réaction globale (eq.5.9) d'oxydation de HfC+DyB<sub>4</sub> (2.7) peut être écrite. Par ailleurs, la quantité de borate de dysprosium résiduelle est certainement négligeable et la stabilisation de Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans le composé Hf<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ne modifie pas le bilan massique de la réaction (eq.5.9).



En accord, avec la variation de masse globale du matériau HfC+DyB<sub>4</sub> (2.7) positive mesurée expérimentale lors du test d'oxydation, le bilan massique de cette réaction est positif si et seulement si la quantité résiduelle de Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> représente plus de 82% de la quantité totale formée.

Dans le cas du matériau HfC+DyB<sub>4</sub> (1.35), en suivant le même raisonnement précédemment décrit, au plus de 4% de la quantité initiale de Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formée s'évaporerait. Cet oxyde liquide présenterait une importante stabilité thermique sous une pression partielle d'oxygène élevée, proche de la surface du matériau.

Le mécanisme d'oxydation de HfC+DyB<sub>4</sub> (2,7) est le même que celui décrit pour Hf+DyB<sub>4</sub> (cf. IV. 1. 2. 3).

Toutefois, le squelette réfractaire solide apparaît très poreux et non adhérent à l'interface oxyde/matériau. La phase liquide solidifiée au cours du refroidissement est absente de la surface oxydée du matériau HfC+DyB<sub>4</sub> (2.7). La retenue de cette phase liquide en surface doit être empêchée voire éjectée partiellement par un dégagement gazeux très important, due à une accumulation de gaz dans la couche d'oxydes réfractaires. En effet, en plus du dégagement gazeux lié à la formation de B<sub>2</sub>O<sub>3(g)</sub>, des borates de dysprosium (cf. IV. 1. 2. 3), et dans une

moindre mesure des oxydes de dysprosium volatils n'ayant pas réagi avec  $\text{HfO}_2$ , il s'ajoute celui de CO et  $\text{CO}_2$ , due à l'oxydation de carbures introduits dans le matériau.

#### ***IV. 1. 2. 7. Bilan des tests d'oxydation des matériaux dans le système ((Hf/Zr)/Dy/B/C)***

A très haute température, l'ajout du dysprosium sous forme de borure dans le système (Hf/B/Dy) permet d'apporter une phase liquide dans le système oxydé. Cette phase liquide peut combler les porosités en extrême surface du squelette réfractaire poreux de  $\text{HfO}_2$  à  $T_{\text{cn}}=2200^\circ\text{C}$  ou  $T_{\text{réelle}}>2400^\circ\text{C}$ . Ainsi, la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde peut être limitée. De plus, la présence de la surstructure  $\text{Hf}_2\text{Dy}_2\text{O}_{17}$  permet de stabiliser l'oxyde de dysprosium dans le squelette réfractaire  $\text{HfO}_2$ . Cependant, l'oxyde de dysprosium présente une instabilité thermo-chimique sous faible pression d'oxygène à haute température. Une recondensation d'une grande partie du  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  se produirait en surface du matériau oxydé avec l'augmentation de la pression partielle d'oxygène. Les dégagements gazeux issus de l'oxydation du bore et des oxydes de dysprosium volatils à travers la couche d'oxyde créent de nombreuses porosités à l'interface oxyde/matériau et dans le squelette réfractaire. Par la suite, une utilisation prolongée de ce système à haute température peut entraîner une décohésion de la couche d'oxydes due à une accumulation trop élevée de ces gaz à l'interface oxyde/matériau.

L'apport du carbone avec le matériau  $\text{HfC}+\text{DyB}_4$  (2.7), permet d'augmenter le caractère réfractaire du système et donc d'augmenter la température d'utilisation de ce matériau. Les épaisseurs de matériau consommé sont plus faibles que celles du matériau  $\text{Hf}+\text{DyB}_4$  (2.7). En effet, lors de la montée en température du test d'oxydation, le mécanisme de frittage du matériau  $\text{HfC}+\text{DyB}_4$  (2.7) se poursuit (cf. Chapitre 4. Partie 1. VI. 2. 2), avec la formation de la phase réfractaire  $\text{HfB}_2$ , de borure et de carbure de dysprosium. Le dysprosium comme l'hafnium reste stabilisé sous forme de composés réfractaires. Cependant, les dégagements importants générés par l'oxydation des carbures et borures implique un temps d'utilisation limité de ce système.

Initialement, si le test est réalisé à une température réelle inférieure à  $2340^\circ\text{C}$  (température de fusion de  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ), les matériaux  $\text{Hf}+\text{DyB}_4$  (2.7) et  $\text{HfC}+\text{DyB}_4$  (2.7), s'inscrivent dans le scénario n°3 (cf. Chapitre 2. I. 2) dans lequel l'oxyde de l'élément ajouté doit être sous forme solide. Cependant, du fait des très hautes températures réelles de test (proches de  $2480^\circ\text{C}$ ), l'oxyde de dysprosium est sous forme liquide. Les tests de ces matériaux, réalisés au four solaire, à une température supérieure à  $2340^\circ\text{C}$ , n'illustrent donc pas le scénario n°3. Ils se replacent ainsi dans le scénario n°2.

Par analogie au système (Hf/Gd/B/C), l'oxyde de dysprosium  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  (comme  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ) présente une stabilité thermique très supérieure à celle de la silice : la quantité restante à l'état condensé représente au moins 74% de la quantité totale formée de  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ .

## IV. 2. INTRODUCTION DE NITRURE DE TERRE RARE DANS LE SYSTEME ((Zr/Hf)/Yb/B/N/C)


### IV. 2. 1. Conservation du bore dans le système ((Zr/Hf)/Yb/B/N/C)

Le matériau  $ZrB_2+YbN$  (2.7) dans le système (Zr/Yb/B/N/C) illustre le scénario d'oxydation n°3 (cf. Chapitre 2. I. 2). Dans celui-ci, la phase liquide  $B_2O_3$  est conservée, et l'oxyde d'ytterbium est solide à une température supérieure à  $2000^\circ C$ . Il possède aussi des composés définis à basse température avec  $B_2O_3$ .

#### IV. 2. 1. 1. Morphologie de surface des matériaux dans le système ((Zr/Hf)/Yb/B/N/C)

Après le test d'oxydation du matériau  $ZrB_2+YbN$  (2.7), la couche d'oxyde, très poreuse, est recouvrante et reste solidaire de l'échantillon. Cependant, après quelques jours, l'oxyde de surface s'est écaillé. La couche d'accrochage au matériau s'est rapidement dégradée avec le temps. Cette dégradation s'accompagne d'un dégagement gazeux odorant. En revanche, la couche d'oxyde en surface après s'être détachée, conserve son intégrité. Aucune observation en section de ces surfaces oxydées liées au matériau n'est possible.

Le matériau  $HfB_2+YbN$  est difficile à élaborer par frittage flash à cause de l'instabilité du nitrure d'ytterbium vis-à-vis des composés d'hafnium (cf. Chapitre 4. Partie 1. VI. 1. 2). L'étude n'a pas été approfondie.

Matériaux	$ZrB_2+YbN$ (2.7)
Photographie optique	
Flux ( $MW.m^{-2}$ )	12
Palier en T (min)	4
T ( $^\circ C$ )	2200
$\Delta m$	$\Delta m < 0$
Ec (mm)	$1.5 \pm 0.1$
Eo (mm)	$1.5 \pm 0.1$

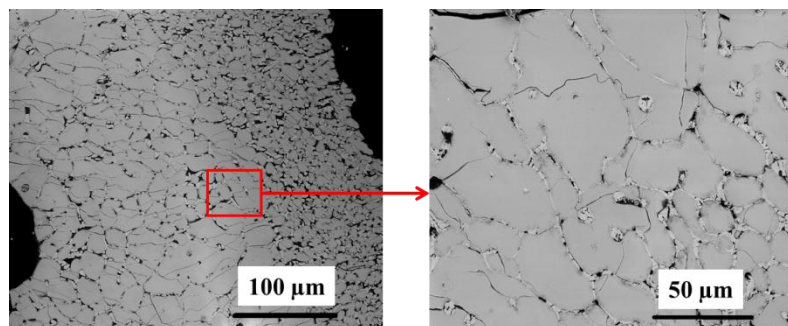
**Tableau 5.12.** Conditions de flux, de température corps noir et de palier en température lors du test d'oxydation, indication de la variation de masse et valeur de l'épaisseur de matériau consommé (notée  $E_c$ ) et de la couche oxydée (notée  $E_o$ ), du matériau  $ZrB_2+YbN$  (2.7) après test d'oxydation.

#### IV. 2. 1. 2. Analyse microstructurale du test d'oxydation de $ZrB_2+YbN$ (2.7) à $T_{cn}=2200^\circ C$

L'épaisseur de matériau consommé par oxydation ( $1.2\pm 0.3$  mm) est importante comparativement aux autres matériaux à base de composés ultra réfractaire tels que  $(Hf/Zr)C$  et  $(Hf/Zr)B_2$ .

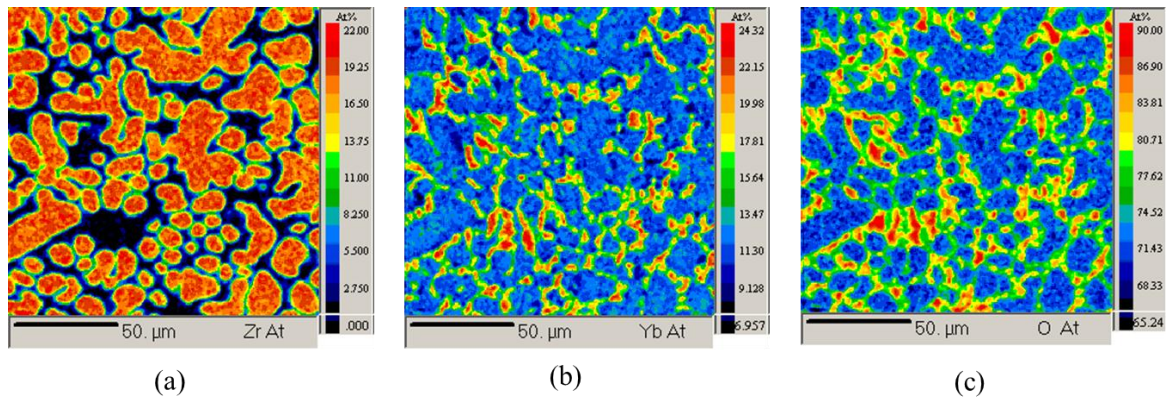
L'épaisseur de la couche oxydée et celle du matériau consommé sont similaires alors que l'épaisseur de la couche oxydée devrait être supérieure. Ainsi, il est possible qu'une partie des oxydes formés se soit volatilisée. Cependant, la variation de masse théorique de ce matériau reste positive malgré la volatilisation complète de l'oxyde  $B_2O_3$ , généré par l'oxydation de  $ZrB_2$ . L'oxyde d'ytterbium peut aussi se volatiliser, puisque la température réelle de test (proche de  $2480^\circ C$ ) est supérieure à sa température de fusion ( $T_f=2400^\circ C$ ).

L'observation sur la figure 5.24, de l'extrême surface révèle la présence de phases plus moins riche en oxyde d'ytterbium. L'analyse EDX montre que les phases de couleur gris clair, sont très riches en oxyde d'ytterbium. L'agrandissement de la zone de couleur gris foncé fait apparaitre un système biphasique, lié à un processus de solidification d'un liquide avec formation d'une phase cristallisée. Cette phase liquide solidifiée au cours du refroidissement entoure une deuxième phase d'aspect dense et fissurée. Parallèlement, l'analyse de DRX révèle la présence des phases  $YbBO_3$  (74-1937) et  $ZrO_2$  (02-8314). Cette dernière phase serait d'après les intensités relatives et les largeurs des pics la phase la mieux cristallisée et/ou la phase majoritaire formée. Cependant, la présence de la phase  $Zr_3Yb_4O_{12}$  (43-544) est difficile à évaluer puisque ses pics de diffraction se situent dans des angles trop proches de  $ZrO_2$ .



**Figure 5.24.** Image MEB (en rétrodiffusé) de la surface du matériau  $ZrB_2+YbN$  (2.7) oxydé et identification des phases par EDS après oxydation (testé à  $T_{cn}=2200^\circ C$  pendant 4 min sous air ambiant, soumis à un flux solaire de  $12 MW.m^{-2}$ ).

Les analyses par microsonde illustrées sur la figure 5.25, sont réalisées sur une zone de cette surface oxydée. La répartition des éléments Yb, Zr et O est homogène et non uniforme. Le pourcentage atomique de l'oxygène proche de 75% confirme l'état oxydé de la surface. Il apparait des zones constituées très enrichies en oxydes d'ytterbium entourant des zones plus riches en zirconium. Sur ces dernières zones, le rapport atomique de Zr/Yb est proche de 1.5. En considérant les phases détectées par DRX, ces zones seraient constituées d'un mélange de  $Zr_3Yb_4O_{12}$  et de  $ZrO_2$ , dont leur quantité probable respective serait de 1 mole et de 3 moles dans ce mélange.



**Figure 5.25.** Cartographies de microsonde de la répartition (a) : de l'ytterbium, (b) : du zirconium, (c) : de l'oxygène, en surface de la couche oxydée de l'échantillon  $ZrB_2+YbN$  (2.7) oxydé à  $T_{cn}=2200^\circ C$  pendant 4 min sous air ambiant, soumis à un flux solaire de  $12 MW.m^{-2}$ .

#### IV. 2. 1. 3. Mécanisme d'oxydation des matériaux $ZrB_2+YbN$ (2.7) à $T_{cn}=2200^\circ C$

L'explication du mécanisme du matériau  $ZrB_2+YbN$  (2.7) est difficile étant donné qu'il n'a pas été possible d'effectuer des analyses quantitatives de la composition chimique sur la section de la surface oxydée lié au matériau.

La présence d'une phase liquide sur la surface oxydée de l'échantillon, est liée à la présence de l'oxyde de bore  $B_2O_3$ . En effet, sa présence contribue à abaisser la température de fusion de l'oxyde d'ytterbium  $Yb_2O_3$ , d'après les équilibres eutectiques présents dans le diagramme de phases ( $Yb_2O_3-B_2O_3$ ). Par ailleurs, le composé défini  $YbBO_3$  a une température de fusion très faible ( $T_f=1590^\circ C$ ) vis-à-vis de l'oxyde d'ytterbium seul ( $T_f=2400^\circ C$ ). Lors du refroidissement du liquide formé, le composé  $Yb_2O_3$  se solidifierait préférentiellement, en accord avec les équilibres eutectiques dans ce diagramme de phases.

Malgré une stabilisation partielle de l'oxyde de bore par l'oxyde d'ytterbium due à la présence des composés définis entre ces deux oxydes à basse température, une grande partie de  $B_2O_3$  devrait se volatiliser et pourrait contribuer à une volatilisation prématurée de  $Yb_2O_3$  en phase liquide (liée à la formation de borate d'ytterbium). Ce processus de volatilisation expliquerait que la variation de masse de  $ZrB_2+YbN$  soit négative après le test d'oxydation.

D'autre part, il existe un équilibre eutectique dans le diagramme de phase  $ZrO_2$  et  $Yb_2O_3$  à  $2400^\circ C$  (80% mol de  $Yb_2O_3$ ) qui peut accroître la quantité de liquide en surface oxydée de l'échantillon. Toutefois, une partie de l'oxyde d'ytterbium est stabilisée car il est lié au sein du composé  $Zr_3Yb_4O_{17}$  qui a une température d'apparition de phase liquide de  $2750^\circ C$ .

Cette phase liquide en surface de l'échantillon oxydé doit favoriser l'évacuation importante des gaz. Ce dégagement gazeux est à l'origine d'une porosité répartie sur toute l'épaisseur de la couche d'oxydes. Cependant, cette porosité importante atténue l'efficacité protectrice de la couche d'oxyde à l'oxydation. Ceci expliquerait que l'épaisseur de matériau consommé soit élevée comparativement aux autres matériaux à base de composés ultra réfractaires de zirconium ou d'hafnium.





## IV. 2. 2. Absence du bore dans le système ((Zr/Hf)/Yb/N/C)

Le matériau ZrC+YbN (2.7) dans le système (Zr/Yb/N/C) illustre le scénario d'oxydation n°6 (cf. Chapitre 2. I. 2) avec l'élimination de la phase liquide de la couche d'oxyde.

### IV. 2. 2. 1. Morphologie de surface des matériaux dans le système ((Zr/Hf)/Yb/N/C)

Après le test d'oxydation du matériau ZrC+YbN (2.7), la couche d'oxyde est recouvrante et reste solidaire de l'échantillon. La porosité en surface de cette couche est relativement faible comparé aux autres échantillons, notamment ZrB<sub>2</sub>+YbN (2.7). Cependant, aucune observation en section de la couche d'oxyde adhérente au matériau n'est possible, puisque ZrC+YbN (2.7) se dégrade rapidement dans le temps après le test d'oxydation. Le test de l'échantillon Hf+YbN (2.7) a été accompagné de projections importantes et de dégagements très importants. Le chauffage de cet échantillon a été baissé plusieurs fois pour éviter des projections sur le miroir parabolique du four. Cet échantillon a éclaté en plusieurs morceaux à la fin de la montée en température. Les caractéristiques de cet échantillon après oxydation sont présentées dans le tableau 5.13 mais son mécanisme d'oxydation n'est pas étudié dans cette thèse.

Matériaux	ZrC+YbN (2.7)	Hf+YbN (2.7)
Photographie optique		
Flux (MW.m <sup>-2</sup> )	13.6	15.5
Palier en T (min)	6	3
T (°C)	2150	2250
Δm	Δm>0	Δm<0
Ec (mm)	1±0.1	0.5±0.1
Eo (mm)	1.5±0.2	0.5±0.1

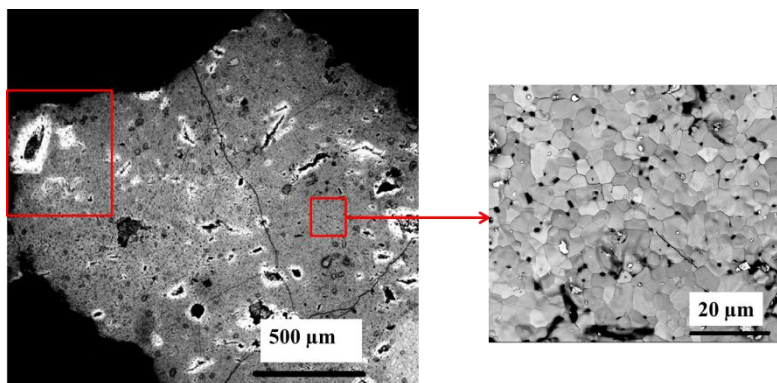
**Tableau 5.13.** Conditions de flux, de température corps noir et de palier en température lors du test d'oxydation, indication de la variation de masse et valeur de l'épaisseur de matériau consommé (notée Ec) et de la couche oxydée (notée Eo), des matériaux ZrC+YbN (2.7) et Hf+YbN (2.7) après test d'oxydation.

### IV. 2. 2. 2. Analyse microstructurale du test d'oxydation de ZrC+YbN (2.7) à Tcn=2200°C

Par analogies aux autres échantillons testés dans cette étude, l'épaisseur de matériau consommée est d'en moyenne de 750 μm sur 3min. La variation globale de masse est positive après le test d'oxydation.

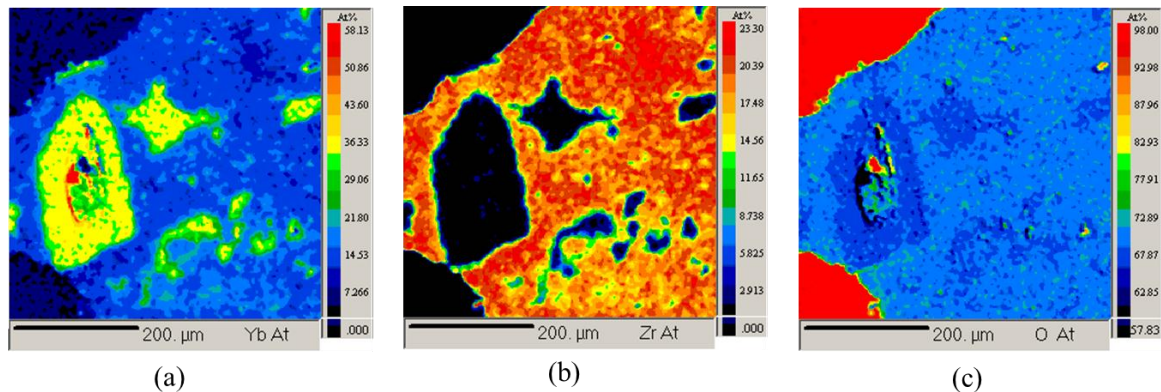
L'analyse de DRX réalisée sur la surface oxydée de cet échantillon révèle la présence des phases :  $ZrO_2$  (79-1796),  $Zr_3Yb_4O_{12}$  (43-544). La présence des phases  $Yb_2O_3$  (41-1106) et  $Yb_3O_4$  (34-1197) n'est pas confirmée.

Sur la figure 5.26, l'extrême surface de la couche oxydée apparaît globalement dense. Cependant, son écaillage quelques jours après le test d'oxydation, laisse à penser que la zone de cette couche située à l'interface oxyde/matériau est très poreuse. L'observation de l'extrême surface de la couche oxydée révèle la présence de phases plus ou moins riche en oxyde d'ytterbium. L'analyse EDX montre que les phases de couleur blanche, sont quasiment constituées d'oxyde d'ytterbium. L'agrandissement de la zone de couleur gris foncé fait apparaître une surface constituée de grains de quelques micromètres de taille et plutôt de forme hexagonale ; typiques de poudres frittées. Des porosités sont présentes aux joints triples. Il apparaît plusieurs niveaux de gris sur la photographie de cette zone.



**Figure 5.26.** Image MEB (en rétrodiffusé) de la surface du matériau  $ZrC+YbN$  (2.7) oxydé et identification des phases par EDS après oxydation (testé à  $T_{cn}=2150^{\circ}C$  pendant 6 min sous air ambiant, soumis à un flux solaire de  $13.6 MW.m^{-2}$ ).

Les analyses de microsonde illustrées sur la figure 5.27, sont réalisées sur la plus grande zone encadrée de la figure 5.26. La répartition des éléments Hf, Yb et O est inhomogène. Le pourcentage atomique de l'oxygène proche de 60% confirme l'état oxydé de la surface. Il apparaît des zones (diamètre maximum de 200 µm) constituées uniquement d'oxydes d'ytterbium. Il apparaît d'autres zones plus étendues et plus riches en zirconium : la composition moyenne sur ces surfaces révèle un mélange de  $ZrO_2$  et de  $Zr_3Yb_4O_{17}$ .



**Figure 5.27.** Cartographies de microsonde de la répartition (a) : de l'ytterbium, (b) : du zirconium, (c) : de l'oxygène, en surface de la couche oxydée de l'échantillon ZrC+YbN (2.7) oxydé à  $T_{cn}=2150^{\circ}\text{C}$  pendant 6 min sous air ambiant, soumis à un flux solaire de  $13.6 \text{ MW.m}^{-2}$ .

#### IV. 2. 2. 3. Mécanisme d'oxydation des matériaux ZrC+YbN (2.7) à $T_{cn}=2150^{\circ}\text{C}$

Comme pour le matériau ZrB<sub>2</sub>+YbN (2.7), l'explication du mécanisme d'oxydation du matériau ZrC+YbN (2.7) est difficile étant donné le manque d'analyses quantitatives de la composition chimique sur la section de la surface oxydée lié au matériau.

Par analogie aux autres échantillons étudiés dans cette thèse, aucune phase liquide n'est présente en surface. La couche d'oxyde formée en surface du matériau est constituée de grains de taille uniforme avec des joints de grains nettement définis. Cet aspect de surface semble bien en accord avec la couche d'oxyde attendue dans le scénario n°6 (cf. Chapitre 2. I. 2).

Il est important de noter que la température corps noir de test est de  $2150^{\circ}\text{C}$ , si une valeur d'émissivité de 0.65 est considérée comme pour le matériau HfB<sub>2</sub>-20% vol SiC [Johnson 2004], la température réelle serait de  $2425^{\circ}\text{C}$ . La température de fusion de Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> étant de  $2400^{\circ}\text{C}$ , celui-ci serait donc liquide lors de ce test. Cependant, d'après les analyses chimiques réalisées sur la surface, il est soit lié à ZrO<sub>2</sub> dans le composé Zr<sub>3</sub>Yb<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ayant une température d'apparition d'une phase liquide de  $2750^{\circ}\text{C}$ , soit il est seul. La quantité résiduelle d'oxyde d'ytterbium est supposée limitée puisque la couche d'oxyde complète n'est pas entrée en fusion.

Par ailleurs, si l'aspect dense de la surface oxydée est conservé à haute température, peu d'espaces seraient ouverts aux dégagements des gaz CO/CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> formées par oxydation du matériau à l'interface oxyde/matériau. Ainsi, ces gaz participeraient certainement à la formation d'une couche oxyde poreuse intermédiaire et à une surpression sous cette couche. La décomposition du nitrure d'ytterbium déjà mentionné lors de l'élaboration participe à cette accumulation de gaz (avec la formation d'espèces azotées supplémentaires). Il est à noter que cette décomposition de YbN se poursuit à travers toute la pastille après le test provoquant un retour à l'état pulvérulent du matériau non oxydé.

#### ***IV. 2. 2. 4. Bilan des tests d'oxydation des matériaux ZrC+YbN (2.7) et ZrB<sub>2</sub>+YbN (2.7)***

A ultra haute température, les matériaux ZrC+YbN (2.7) et ZrB<sub>2</sub>+YbN (2.7) génèrent par oxydation une couche d'oxyde recouvrante et adhérente au matériau sain. Cependant, après quelques jours ce matériau sain se détériore et revient à l'état pulvérulent. Ce processus de détérioration du matériau est déjà présent après l'élaboration par frittage flash due à l'instabilité du nitrure d'ytterbium.

Dans le cas du matériau ZrC+YbN (2.7), en l'absence de bore dans le système (Zr/Yb/N/C), l'aspect de surface de la couche d'oxyde ne révèle pas la présence de liquide comparativement aux autres échantillons de cette étude. En effet, malgré une température réelle de test supérieure à la température de fusion de l'oxyde d'ytterbium seul, la couche d'oxyde reste à l'état solide puisque Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est majoritairement stabilisé dans le composé ultra réfractaire Zr<sub>3</sub>Yb<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (ayant une température d'apparition de la phase liquide 2750°C). La couche d'oxyde générée par ce matériau s'inscrirait donc dans le scénario n°6 (cf. Chapitre 2. I. 2). De plus, la température d'utilisation de ce système pourrait être très supérieure à celle de test de cet échantillon puisque sa couche d'oxyde est très réfractaire et reste adhérente au matériau au cours du test.

Dans le cas du matériau ZrB<sub>2</sub>+YbN (2.7), en présence de bore dans le système (Zr/N/C/Yb/B), l'aspect de surface de la couche d'oxyde révèle la présence importante de porosité et de liquide. La présence d'oxyde de bore facilite le passage en phase liquide de Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par la formation de borate d'ytterbium dont la température de fusion est au maximum de 1590°C. Ainsi, une partie de Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'est pas stabilisée dans le composé ultra réfractaire Zr<sub>3</sub>Yb<sub>4</sub>O<sub>12</sub> et se volatilise de la couche d'oxyde. La cinétique de cette réaction semblerait donc plus rapide que celle de la formation du composé Zr<sub>3</sub>Yb<sub>4</sub>O<sub>12</sub>. La création de la porosité dans cette couche d'oxyde limite le temps d'utilisation de ce système à haute température. En effet, cette couche d'oxyde deviendrait inefficace comme barrière à l'oxygène à cause de la présence de chemins privilégiés menant jusqu'au matériau brut, avec en plus un risque de décohésion de la couche d'oxyde.

## V. DISCUSSION

Dans cette étude, plusieurs éléments : le tantale, le gadolinium, le dysprosium et l'ytterbium ont été respectivement ajoutés sous forme soit métallique, soit de borure ou soit de nitrure, aux composés d'hafnium et de zirconium. L'efficacité protectrice de la couche d'oxyde générée par ces matériaux est à relier à la stabilité thermochimique des espèces oxydées présentes dans cette couche oxydée. Il est important de noter que pour tous ces éléments ajoutés, leurs oxydes sont généralement sous forme liquide lors des tests d'oxydation à ultra haute température.

### V. 1. STABILITE THERMOCHIMIQUE DE L'OXYDE DE L'ELEMENT AJOUTE

L'oxyde de tantale  $Ta_2O_5$  a une stabilité thermochimique élevée. En effet, l'oxyde de tantale gazeux  $TaO_2$  a une faible pression de vapeur saturante à  $2227^\circ C$  témoignant de sa stabilité chimique à cette température (cf. Chapitre 1. tableau 1.2).

Dans le cas du système ((Hf/Zr)/Ta/B/C), le tantale ne présente pas d'oxydation active à cette température. L'interface oxyde/matériau sain est continue (sans porosité) et isole le matériau de la diffusion de l'oxygène.

Les oxydes respectivement de silicium, de gadolinium et de dysprosium présentent une instabilité thermochimique sous faible pression d'oxygène à haute température [Adachi 1998, Chandrasekharaiah 1989].

Il existe un gradient de concentration de ces éléments croissant jusque l'extrême surface oxydée du matériau. La zone en dessous de l'interface matériau/oxyde est appauvrie. En se rapprochant de la surface, la couche d'oxyde s'enrichit progressivement respectivement en ces éléments. A la surface, cet enrichissement est maximum avec l'apparition d'une phase liquide majoritairement constituée respectivement de  $SiO_2$ ,  $Gd_2O_3$  et  $Dy_2O_3$ .

A  $2227^\circ C$ , la pression de vapeur saturante de l'espèce gazeux  $SiO$  est de  $10^{4.5}$  Pa alors que celle de l'yttrium est de  $10^{2.6}$  Pa (cf. Chapitre 1. tableau 1.2). Les oxydes de gadolinium et de dysprosium ont aussi une stabilité thermochimique plus importante que la silice à ultra haute température. Malgré le manque de données expérimentales sur les tests menés sur le système ((Zr/Hf)/Yb/B/N/C), il est supposé (par analogie des propriétés des oxydes de terres rares) que l'oxyde d'ytterbium présente également une instabilité thermochimique à ultra haute température sous une faible pression partielle d'oxygène [Adachi 1998, Chandrasekharaiah 1989, Courcot 2010a].

Par ailleurs, à haute température, les oxydes  $Ta_2O_5$ ,  $SiO_2$ ,  $(Dy/Gd/Yb)_2O_3$  peuvent être stabilisés par  $(Hf/Zr)O_2$  dans des composés définis ou des surstructures réfractaires tels que  $Hf_6Ta_2O_{17}$ ,  $Hf_2Dy_2O_7$  et  $Zr_3Yb_4O_{12}$  dont les températures d'apparition de phase liquide sont supérieures à  $2500^\circ C$ . La présence de ces composés réfractaires permet d'accroître le caractère réfractaire de la couche d'oxydes générée par ces systèmes. Cependant, dans le cas de l'oxyde de gadolinium, aucun composé entre  $(Zr/Hf)O_2$  et  $Gd_2O_3$  n'a été détecté par les analyses de DRX.

Dans le cas du matériau de référence  $ZrB_2$ -20% vol  $SiC$ , le composé défini  $(Hf/Zr)SiO_4$  entre  $(Hf/Zr)O_2$  et  $SiO_2$  a une température de fusion inférieure à  $2000^\circ C$ . La silice n'est donc pas

stabilisée de manière significative par  $ZrO_2$  à ultra haute température par l'intermédiaire de ce composé.

## V. 2. APPORT DU BORE DANS LE SYSTEME D'OXYDE

À basse température, il n'existe pas de composé défini entre la silice et l'oxyde de bore  $B_2O_3$  (la dissolution de  $SiO_2$  apporte une augmentation de la viscosité). Lors du test d'oxydation du matériau de référence  $ZrB_2$ -20%vol  $SiC$  à ultra haute température, l'évaporation de  $B_2O_{3(g)}$  peut se produire : suite à sa dissolution dans la silice et son élimination de la surface (cf. II. 3. 1).

Dans cette étude, la formation d'un borosilicate permettant de diminuer la vitesse de volatilisation de l'oxyde de bore à haute température n'est pas vérifiée.

En revanche, concernant les oxydes respectivement de tantale, de gadolinium, de dysprosium et d'ytterbium, il existe des composés définis entre l'oxyde de l'élément ajouté et celui de bore à basse température (cf. Chapitre 2. II. 2.). Par analogie, la volatilisation de l'oxyde de bore à plus haute température pourrait être diminuée puisque à l'état liquide, une affinité chimique très forte peut se conserver entre les oxydes.

Cependant, dans le cas des terres rares, un abaissement de la température de l'apparition de liquide se produit par la formation de borate de terre rare dont la température de fusion (proche de  $1600^\circ C$ ) est plus basse que celles des oxydes seul de terres rares (proches de  $2350^\circ C$ ). Par ailleurs, comme dans les matériaux à base de  $GdB_6$ , au plus la teneur initiale en bore est importante, au plus la quantité de borate formé dans la couche d'oxyde sera importante et/ou la teneur en bore dans les borates formée est élevée. Ainsi, à ultra haute température, la volatilisation des borates de terres rares provoque aussi une baisse de la teneur en oxyde de terre rare dans la couche oxydée. Dans le cas contraire, lorsque que la teneur initiale en bore est faible, une quantité réduite de borate est formée. Dans ce cas, les oxydes résiduels de terres rares peuvent réagir avec  $(Hf/Zr)O_2$  et être stabilisés dans des composés définis ou dans des surstructures réfractaires formés par réaction avec  $(Hf/Zr)O_2$ . Ainsi, pour accroître la réfractarité de la couche d'oxyde, il faut limiter l'apport de bore dans le matériau initial, au profit d'une réaction entre les oxydes de terres rares et  $(Hf/Zr)O_2$ .

## V. 3. APPORT DU CARBONE ET DE BORE DANS LE MATERIAU

L'apport du carbone ou de bore dans le matériau, permet d'augmenter le caractère réfractaire du système non oxyde initial et donc d'augmenter la température d'utilisation de ce matériau de revêtement. Les épaisseurs de matériau consommé sont plus faibles que celles du matériau principalement à base d'hafnium métallique et la phase liquide est réduite en surface du matériau oxydé (proportionnelle à la moindre épaisseur consommée). Cependant, les dégagements importants générés par l'oxydation des carbures et borures, et leur accumulation dans la couche d'oxyde impliquent un temps d'utilisation limité de ce système puisqu'il existe le risque de décollement de la couche d'oxyde protectrice.

## V. 4. EVALUATION DES MATERIAUX

Plusieurs critères sont appliqués afin de classer les matériaux non oxydes envisagés au chapitre 2. II. 2, selon leur capacité à jouer le rôle de barrière thermique et/ou de barrière environnementale à ultra haute température sous atmosphère oxydante :

- La réfractarité du matériau brut : le matériau ne doit pas entrer en fusion lors du test d'oxydation.
- L'épaisseur de matériau consommé par oxydation.
- La stabilisation de la phase oxydée liquide (et son faible taux de volatilisation).
- La facilitée de frittage. En effet, des difficultés peuvent apparaître lors du frittage des matériaux et peuvent être répercutées lors des tests d'oxydation. Par exemple, les matériaux formés de composés instables vis-à-vis des autres constituants tels que les matériaux à base de nitrures de terres rares, se dégradent dès la température ambiante. De plus, les matériaux également constitués majoritairement de carbures (lorsque le rapport atomique Hf/X est supérieur à 8.1), la relaxation des contraintes d'origine thermique est difficile lors du refroidissement du frittage. Ceci peut entraîner une rupture de l'échantillon placé simultanément sous le flux solaire lors du test d'oxydation.

Ces critères ne sont pas uniques, d'autres peuvent être proposés pour classer ces matériaux tels que la compatibilité thermomécanique et chimique avec le substrat devant être protégé. Finalement, ceux présentés dans le tableau 5.14 permettent de prendre en compte un maximum de paramètres lors de l'élaboration jusqu'au test en oxydation des matériaux. Ils peuvent donc mettre en évidence rapidement une évolution de composition en vue de la construction d'une protection efficace générée par ces matériaux lors des tests d'oxydation à ultra haute température. Dans cet esprit, le tableau 5.14 ne présente que la composition optimisée des matériaux étudiés.

En résumé, d'après le tableau 5.14, les matériaux à base des éléments de tantale, de gadolinium, de dysprosium et d'ytterbium ne présentent pas de phénomène d'oxydation active à très haute température, comparé au matériau  $ZrB_2$ -SiC. Les oxydes respectivement de tantale, de gadolinium, de dysprosium et d'ytterbium ont une stabilité thermochimique plus élevée que la silice [Adachi 1998, Chandrasekharaiah 1989, Courcot 2010a]. L'ensemble des résultats des variations de masse permet de dire qu'au moins 70% de la quantité de ces oxydes formés reste à l'état condensé à  $T_{cn} > 2200^\circ C$  (là où  $SiO_2$  se volatilise en grande partie). Il n'est pas possible de différencier la stabilité relative de ces oxydes de terres rares.

Le matériau Hf+Ta (8.1) a une capacité d'autocicatrisation pour une température d'utilisation au plus de  $2200^\circ C$ . Compte tenu de sa nature métallique, ce matériau se fritte à plus basse température et il possède certainement une meilleure ténacité que les systèmes céramiques. Son aptitude à réagir avec un substrat carbone permettra de renforcer son adhérence.

Les matériaux  $HfB_2$ +Ta sont suffisamment réfractaires pour être utilisés jusqu'à  $2600^\circ C$ . Ce système présente ainsi le meilleur compromis entre les différents critères énoncés ci-dessus et il serait le meilleur matériau de revêtement à ultra haute température.

L'apport de carbone dans le matériau HfC+Ta (8.1) permet également d'augmenter la température d'utilisation mais il existe des difficultés de frittage liées à une mauvaise relaxation des contraintes d'origine thermique lors du refroidissement du frittage.

Pour l'ensemble des matériaux à base des terres rares, le matériau  $ZrC$ +YbN (2.7), bien qu'il présente des difficultés à être élaboré, permet de générer une couche d'oxydes

réfractaires protectrice liée d'une part à l'absence de phase liquide dans la couche d'oxydes et d'autre part, à la stabilité thermochimique élevée de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  à haute température [Courcot 2010b]. Une autre méthode d'élaboration pour ce type de système est à rechercher pour sa mise en forme comme revêtement protecteur, à haut potentiel.

La substitution de Hf par Zr conduit systématiquement à un abaissement de la réfractarité de la couche d'oxyde formée. Il faut toutefois retenir l'excellent comportement en oxydation du composé ZS7.5 à  $T_{cn}=2400^\circ\text{C}$ .

Scénarii prévus	Matériaux	Critères de sélection envisagés			
		Réfractarité du matériau sain	Epaisseur consommée	Stabilisation de la phase oxydée liquide	Facilité de frittage
réfèrent	ZS20	+	-	-	+
	ZS7.5	+	+	-	+
n°1	Hf+Ta (8.1)	-	-	<b>0</b>	+
	HfC+Ta (8.1)	+	+	+	-
n°2	Hf+TaB <sub>2</sub> (2.7)	-	-	<b>0</b>	+
	HfB <sub>2</sub> +Ta (2.7)	+	+	+	+
n°3	Hf+GdB <sub>6</sub> (2.7)	-	+	<b>0</b>	+
	HfC+GdB <sub>6</sub> (2.7)	+	+	<b>0</b>	+
	ZrC+GdB <sub>6</sub> (2.7)	+	+	-	+
	Hf+DyB <sub>4</sub> (2.7)	<b>0</b>	+	<b>0</b>	+
	HfC+DyB <sub>4</sub> (2.7)	+	+	-	+
	ZrC+DyB <sub>4</sub> (2.7)	-	+	-	+
	ZrB <sub>2</sub> +YbN (2.7)	+	-	-	-
n°5	ZrC+YbN (2.7)	+	+	+	-

**Tableau 5.14.** Evaluation des matériaux testés à haute température sous air ambiant pour chaque scénario d'oxydation étudié, selon les principaux critères de sélection envisagés.



## CONCLUSION

Les revêtements protecteurs proposés dans la thèse (cf. Chapitre 2. III) sont testés à ultra haute température sous air.

Concernant le matériau de référence de  $ZrB_2$ -SiC, la composition et la microstructure du matériau testé au four solaire sont en accord avec le mécanisme d'oxydation présenté dans la littérature scientifique pour une température supérieure à 2000°C. L'architecture de la couche d'oxyde en plusieurs sous couches de compositions et de microstructures différentes met en évidence le principe d'oxydation cyclique passive/active du SiC à travers le squelette solide réfractaire de  $ZrO_2$  poreux. La microstructure de l'échantillon testé à une température corps noir supérieure à 2250°C présente une moindre quantité de  $SiO_2$  protectrice associée à  $ZrO_2$  et également un appauvrissement en SiC dans  $ZrB_2$ , dans une zone proche de l'interface oxyde/revêtement. Ceci témoigne d'une consommation accélérée de SiC dans le revêtement. Ainsi, à une température supérieure à 2400°C, ce cycle d'oxydation active/passive du SiC qui assure la durée de vie du système est menacé, lorsque l'oxydation du SiC est uniquement active. La diminution de la teneur en SiC dans le matériau  $ZrB_2$ -SiC (7.5% vol) permet d'améliorer la résistance à l'oxydation pour une température supérieure à 2400°C.

Dans tous les cas de systèmes de revêtements testés, l'apport du carbone ou de bore dans le matériau, permet d'augmenter le caractère réfractaire du système et donc d'augmenter la température d'utilisation de ce matériau. Les épaisseurs de matériau consommé sont plus faibles que celles du matériau principalement à base d'hafnium et la phase liquide est réduite en surface du matériau oxydé. Cependant, les dégagements importants générés par l'oxydation des carbures et borures, et leur accumulation dans la couche d'oxyde impliquent un temps d'utilisation limité de ce système puisqu'il existe le risque de décollement de la couche d'oxyde protectrice.

Dans le système (Hf/Zr/B/Ta/C), le matériau Hf+Ta (8.1) a une capacité d'autocicatrisation pour une température d'utilisation au plus de 2200°C. L'oxyde de tantale a une stabilité thermochimique élevée.

L'ajout de bore lié à l'hafnium dans le système (Hf/Ta/B) avec un rapport atomique B/Ta élevé (supérieur ou égal à 5,4) mène à la formation d'une phase d'oxydes liquides ayant une capacité de nappage de la surface et pouvant s'apparenter à une barrière environnementale à haute température.

Dans le système (Hf/B/Ln/C/N), l'ajout de terres rares permet d'apporter une phase liquide plus stable que  $SiO_2$  dans le système oxydé. Cette phase liquide peut combler les porosités en extrême surface du squelette réfractaire poreux de  $HfO_2$ . Ainsi, la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde peut être limitée.

Cependant, ces oxydes de terres rares présentent une instabilité thermochimique sous faible pression d'oxygène à haute température. Les dégagements gazeux issus de l'oxydation du bore et des oxydes de terres rares volatils à travers la couche d'oxyde créent de nombreux pores à l'interface oxyde/matériau et dans le squelette réfractaire de  $HfO_2$ . Ainsi, une utilisation prolongée de ce système à haute température peut entraîner une décohésion de la couche d'oxydes due à une accumulation trop élevée de ces gaz à l'interface oxyde/matériau.

Cependant, la présence de la surstructure ou de composés définis permet de stabiliser les oxydes de terres rares dans le squelette réfractaire  $(Hf/Zr)O_2$  et d'augmenter le caractère réfractaire de la couche oxydée.

Ces matériaux s'inscrivent dans le scénario n°3 (cf. Chapitre 2. I. 2) dans lequel l'oxyde de l'élément ajouté doit être sous forme solide lors du test, si la température réelle d'essai reste inférieure à environ 2300°C. Du fait des très hautes températures de test d'oxydation de ces matériaux, l'oxyde de dysprosium comme l'oxyde de gadolinium, est sous forme liquide. Les tests d'oxydation réalisés au four solaire sur ces matériaux peuvent ainsi s'inscrire dans le scénario n°2. Leur efficacité de protection à plus faible température, c'est-à-dire sous un flux incident moins puissant, serait à évaluer en accord avec le scénario n°3.

En l'absence de bore dans le système (Zr/Yb/N/C), dans le cas du matériau ZrC+YbN (2.7), la description de la surface oxydée, d'aspect solide, s'inscrit dans le scénario 6. De plus, la température d'utilisation de ce système pourrait être très supérieure à celle de test de cet échantillon ( $T_{cn}=2150^{\circ}\text{C}$ ) puisque sa couche d'oxyde est très réfractaire et reste adhérente au matériau au cours du test.



**CHAPITRE 6**

**APPLICATION DE REVETEMENTS SUR  
COMPOSITES**

## **INTRODUCTION**

Le comportement en oxydation de revêtement sur substrat carboné est relaté dans ce chapitre. La première partie présente le test à ultra haute température du matériau de référence  $ZrB_2$ -20%vol SiC comme revêtement protecteur à l'oxydation sur composite C/C. L'évaluation du caractère protecteur de ce matériau est notamment reliée aux caractérisations physico-chimiques de l'interface revêtement/composite après le test d'oxydation.

La deuxième partie de ce chapitre porte sur les composites modèles constitués d'une fibre de carbone revêtue par PVD d'un revêtement métallique à base d'hafnium, chauffés par effet Joule à haute température. Comme un phénomène de carburation du dépôt peut se produire simultanément lors de l'oxydation à haute température, le chauffage des composites modèles sous ultra vide permet d'étudier les phénomènes de diffusion du carbone à l'interface fibre/revêtement. Par ailleurs, lors du chauffage de ces composites modèles sous atmosphère oxydante, la diffusion réactive de l'oxygène en surface du revêtement à haute température est suivie.


## **PARTIE 1. APPLICATION SUR COMPOSITE C/C**

Un revêtement de référence  $ZrB_2$ -20%vol SiC est élaboré autour du composite C/C (cf. Chapitre 3. Partie 1. I. 2). Cet échantillon est nommé ZSC20. Son efficacité comme barrière protectrice à l'oxydation à très haute température est évaluée dans les conditions précédemment décrites du test au four solaire (cf. Chapitre 3. Partie 1. II. 2).

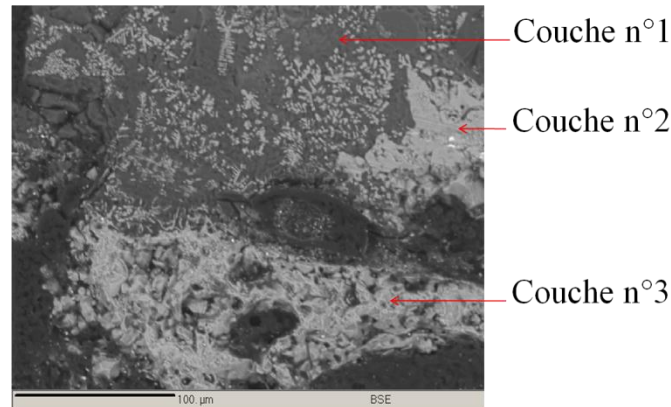
### **I. OXYDATION DU REVETEMENT DE REFERENCE SUR COMPOSITE C/C**

La structure du C/C est un empilement de tissus 2D qui se situe perpendiculairement à la direction du flux thermique. Ce matériau poreux (de densité  $1,2 \text{ g.cm}^{-3}$ ) peut être considéré comme un matériau conducteur thermique : l'ensemble des revêtements ne devraient pas subir un gradient thermique important.

L'échantillon ZSC20 est testé au four solaire sous air ambiant pendant 3 min à une température corps noir de  $2600^\circ\text{C}$ . Le front d'oxydation est maximum au centre de la surface de la pastille, où la température de test est la plus élevée. Les trois quarts de la couche initiale de revêtement de matériau ZS20 au-dessus du composite C/C a été consommée soit  $1.5 \pm 0.1$  mm.

Matériau	ZSC20
Photographie optique	
T (°C)	2600
$\Delta m$	$\Delta m < 0$
Ec (mm)	$1.5 \pm 0.1$
Eo (mm)	$0.2 \pm 0.05$

**Tableau 6.1.** Valeur de la température corps noir d'exposition, indication de la variation de masse et valeur de l'épaisseur de matériau consommé (notée Ec) et de la couche oxydée (notée Eo), du matériau ZSC20 ( $ZrB_2$ -20%vol SiC autour du composite C/C), après 3 min, sous air, soumis à un flux solaire de  $15.5 \text{ MW.m}^{-2}$ .



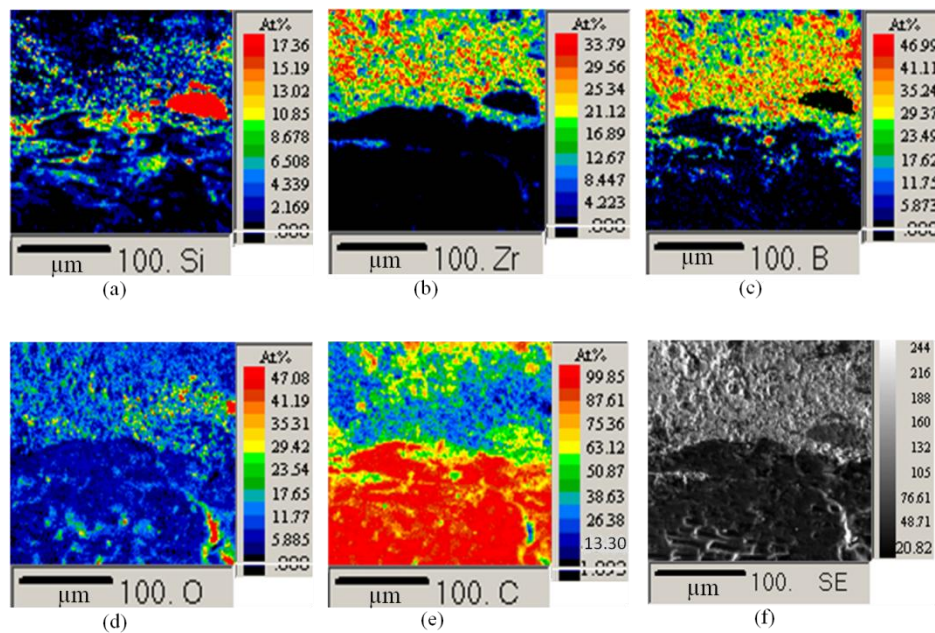
**Figure 6.1.** Image MEB (en rétrodiffusé) de la section de la couche oxydée de l'échantillon ZSC20 testé à  $T_{cn}=2600^\circ\text{C}$  pendant 3 min sous air ambiant, soumis à un flux solaire de  $15.5 \text{ MW.m}^{-2}$ .

La succession de couches oxydées, à partir de la surface de ZSC20 oxydée à  $2600^\circ\text{C}$  (figure 6.1), peut être décrite en reprenant celle précédemment identifiée sur le matériau ZS20 oxydé aux températures corps noirs  $2200^\circ\text{C}$  et  $2400^\circ\text{C}$  (cf. Chapitre 5. figure 5.1) :

- La couche n°1 se développe en extrême surface (de l'ordre du  $100 \pm 50 \mu\text{m}$  d'épaisseur). La zircone est cristallisée dans une matrice de silice.
- La couche n°2 est d'épaisseur  $50 \pm 50 \mu\text{m}$ . Cette couche  $ZrO_2$  est poreuse et fissurée à cause de l'évacuation des gaz SiO, CO et  $CO_2$ .
- La couche n°3 se développe sur environ  $1 \pm 0.1 \text{ mm}$ . L'oxydation préférentielle du SiC de façon active conduit à l'élimination totale de SiC cette couche, maintenant constituée uniquement de  $ZrB_2$ .

La morphologie et le mécanisme d'oxydation en surface de cet échantillon sont identiques à l'échantillon ZS20 testé à  $T > 2400^{\circ}\text{C}$  (cf. Chapitre 5. II. 3. 2). La barrière thermique constituée de  $\text{ZrO}_2$  se détruit progressivement à cause de la réaction entre  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{SiO}_2$  formant une phase liquide à haute température : existence à  $T = 1685^{\circ}\text{C}$  d'un équilibre eutectique dans le diagramme de phases  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  (cf. Chapitre 1. annexe 3). Par ailleurs, du fait de la très haute température de test, la cinétique d'oxydation est d'autant plus élevée et l'évacuation des gaz  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{SiO}$  en quantité très importante, dans la zone d'appauvrissement en silicium, provoque la formation de la porosité dans les couches n°2 et n°3.

Proche de l'interface revêtement/composite C/C, la figure 6.2 témoigne de l'absence de fissure et de pore à l'interface, l'accrochage entre le revêtement et le composite C/C reste intact. L'épaisseur de la couche de diffusion du carbone dans le revêtement à cette interface reste très négligeable. La zone du revêtement située au dessus de l'interface revêtement/composite est appauvrie en silicium. En revanche, une diffusion du silicium semble être présente dans le composite C/C. le composite C/C reste a priori protégé.



**Figure 6.2.** Cartographies de microsonde de la répartition, (a) : du silicium, (b) : du zirconium, (c) : du bore, (d) : de l'oxygène, (e) : du carbone et (f) : image MEB (en rétrodiffusé) de l'interface oxyde/matériau de l'échantillon ZSC20 oxydé à  $T_{\text{cn}} = 2600^{\circ}\text{C}$  pendant 3 min sous air ambiant, soumis à un flux solaire de  $15.5 \text{ MW.m}^{-2}$ .

## II. EVALUATION DU CARACTERE PROTECTEUR REVETEMENT DE REFERENCE SUR COMPOSITE C/C

A la suite du test d'oxydation de l'échantillon ZSC20 à ultra haute température, le revêtement reste adhérent au composite malgré (i) une succession de couches de compositions et de propriétés thermomécaniques différentes, (ii) l'établissement d'un gradient thermique élevé lors du test et (iii) les chocs thermiques présents dans les étapes de chauffage et de refroidissement. De plus, la face inférieure de l'échantillon étant refroidi durant le test, le

gradient thermique à travers l'échantillon ne semble pas provoquer de rupture des deux interfaces opposées matériau/composite.

Proche de l'interface revêtement/composite, le matériau  $ZrB_2$ -20%vol SiC est appauvri en silicium. L'oxydation active du silicium s'accompagnant de la formation du gaz SiO, doit se passer dans les zones du matériau où une faible pression partielle d'oxygène est présente à haute température.

Par ailleurs, la présence de silicium dans le composite C/C peut être liée à la diffusion du gaz SiO à travers le composite. En effet, ce gaz peut subir une carboréduction en présence de carbone à haute température provoquant la formation de carbure de silicium dans le composite.



## **PARTIE 2. APPLICATION SUR COMPOSITE MODELE**

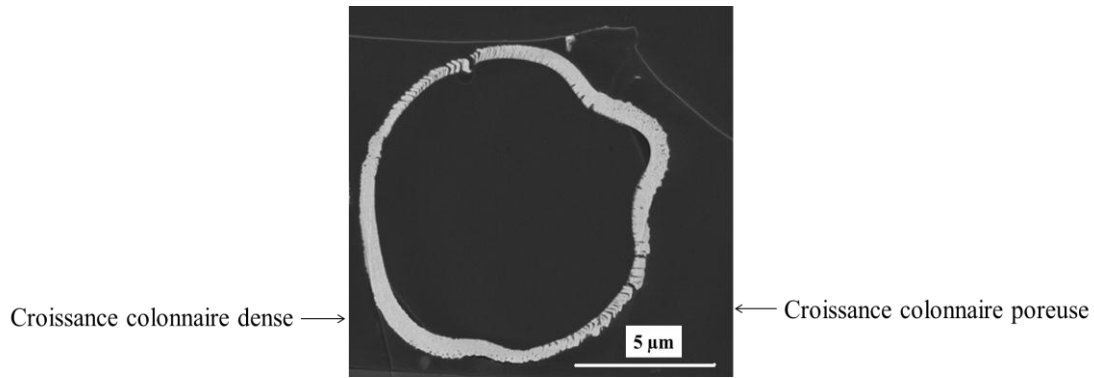
Les composites modèles sont constitués d'une fibre de carbone revêtue d'un revêtement métallique (d'épaisseur moyenne sur les zones denses de 750 nm), élaboré à 250°C par PVD (cf. Chapitre 4. Partie 2. III). Les matériaux métalliques déposés sur les fibres de carbone sont l'hafnium et les alliages suivants : Hf-Ta (2.7) et Hf-Ta (8.1), réalisés par copulvérisation. Il est rappelé que le rapport atomique Hf/Ta dans les alliages notés Hf-Ta (2.7) et Hf-Ta (8.1) est respectivement de 2.7 et de 8.1.

Pour chaque composition de revêtement considérée, deux tests à haute température, respectivement sous ultra vide et sous atmosphère oxydante, sont réalisés sur deux échantillons distincts. (cf. Chapitre 3. Partie 2. IV). Ils permettent de découpler les phénomènes de carburation à l'interface revêtement/fibre et ceux d'oxydation à la surface du revêtement, se produisant lors des montées en températures des fibres revêtues.

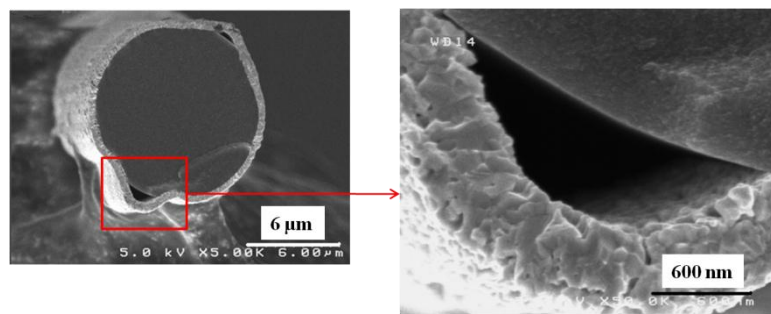
### **I. TRAITEMENT THERMIQUE DE DEPOT METALLIQUE SOUS VIDE A 1850°C**

#### **I. 1. SUIVI DE LA CARBURATION DES DEPOTS METALLIQUES**

Le processus de carburation est observé après le chauffage à 1850°C, sous vide pendant 5 s. Les sections des dépôts métalliques respectivement d'hafnium et des alliages hafnium-tantale sont similaires (Figure 6.3 et 6.4). Le dépôt est continu autour de la fibre. Il est adhérent autour de la fibre sauf sur une ou deux zones où il est plié créant une unique porosité micrométrique entre la fibre de carbone (le long de l'axe) et le revêtement. Comme la température maximale atteinte est proche du point de fusion des métaux, ces métaux ont certainement flués et/ou se sont déformés plastiquement pour accommoder les contraintes thermiques et les changements volumiques et structuraux. Une relaxation locale des contraintes d'origine thermique peut conduire à cette morphologie. Sur la figure 6.3, la microstructure initiale du dépôt est conservée autour de la fibre avec la présence de zones de croissance colonnaires poreuses et denses. Dans les zones non adhérentes à la fibre, la croissance colonnaire du dépôt est dense (figure 6.4).

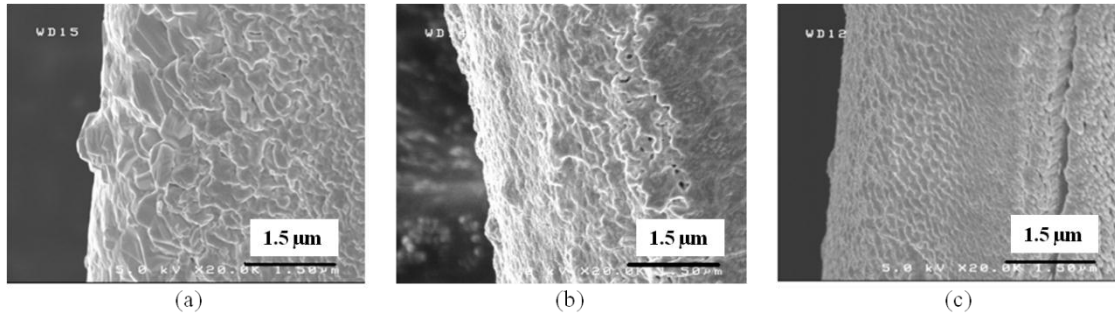


**Figure 6.3.** Image MEB (en rétrodiffusé) de la section polie (technique cross polisher) de la fibre de carbone revêtue de l'alliage Hf-Ta (2.7), testée à 1850°C sous ultra vide pendant 5 s.

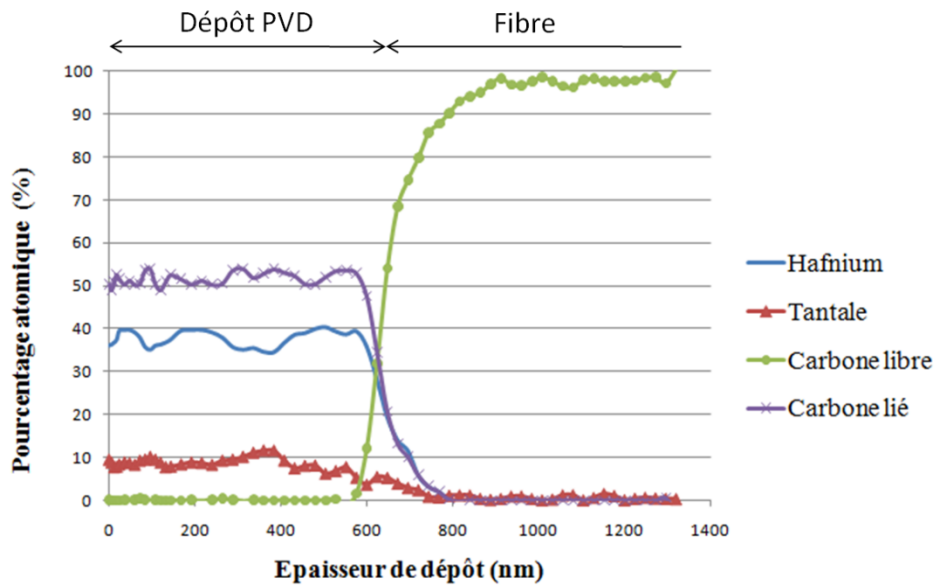


**Figure 6.4.** Image MEB de la section rompue de la fibre de carbone revêtue de l'alliage Hf-Ta (8.1), testée à 1850°C sous ultra vide pendant 5 s.

Après ce traitement de carburation, en présence de tantale, la taille des grains est plus petite (figure 6.5). Les analyses de spectroscopie Auger confirment la complète carburation des dépôts pour les trois dépôts (figure 6.6). L'analyse actuelle ne permet pas de confirmer le déficit en carbone dans ce carbure, au vue de la position relative des courbes de pourcentages atomiques. Les revêtements s'épaississent. Les zones denses et poreuses du dépôt d'hafnium ont des épaisseurs respectives de  $850 \pm 100$  nm et  $600 \pm 50$  nm. Les zones denses et poreuses du dépôt des alliages Hf-Ta ont des épaisseurs respectives de  $850 \pm 150$  nm et  $500 \pm 50$  nm. Une partie du carbone de la surface de la fibre a été convertie en carbure: sur les zones de dépôt denses, le diamètre de la fibre s'est réduit d'environ 10% (par comparaison avec les zones où le dépôt est plié, où la fibre n'est pas consommée).



**Figure 6.5.** Image MEB de la microstructure de surface des dépôts : (a) : hafnium, (b) : Hf-Ta (8.1) et (c) : Hf-Ta (2.7), testés à 1850°C sous ultra vide pendant 5 s.



**Figure 6.6.** Profil de concentration atomique des éléments hafnium, tantale, carbone libre et lié réalisé par spectroscopie Auger, sur le dépôt PVD d'Hf-Ta (2.7), testé à 1850°C sous ultra vide pendant 5 s.

Après le recuit à 1850°C, des premières analyses réalisées en microscopie à transmission électronique sur l'échantillon Hf-Ta (2.7) montrent la présence des phases de carbures stoechiométriques TaC et HfC de structure cubique faces centrées dont le paramètre de maille est respectivement de 4.46 et 4.63 Å. L'existence d'une solution solide de ces deux carbures n'est pas confirmée.

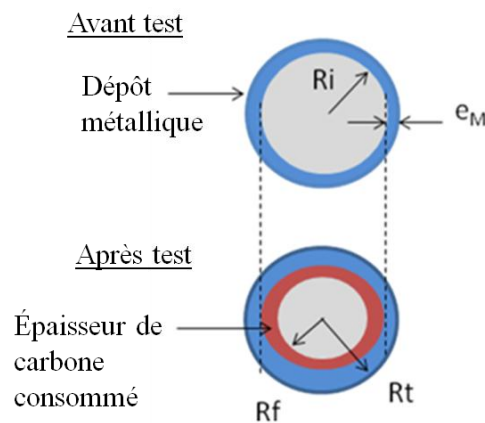
## I. 2. EFFET DE LA CARBURATION DES DEPOTS METALLIQUES

Après le traitement thermique sous ultra vide à 1850°C, les dépôts des deux alliages d'Hf-Ta présente une bonne ténacité et sont adhérents à la fibre de carbone. Le dépôt devient plus épais avec la conversion du carbone de la fibre en carbure. Il est accompagné par une hausse du volume moléculaire des carbures. Par exemple, le volume moléculaire de HfC ( $15.61 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) est plus élevé que celui d'Hf ( $9.35 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Les grains de carbure devraient croître préférentiellement perpendiculairement à la surface de la fibre car leur extension latérale est limitée (pour que le contact fibre/revêtement soit maintenu). De plus, la taille des grains semble diminuer avec la présence de tantale. Le volume moléculaire de TaC

( $11.62 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) est plus faible que celui de HfC. L'augmentation de la quantité de carbure TaC contribuerait à limiter la croissance tri-dimensionnelle des grains de carbure de HfC.

A très hautes températures, lors du processus de carburation, la diffusion préférentielle des atomes de faible masse moléculaire et la création de porosité le long d'une interface de diffusion serait attendue, en accord avec le modèle de Kirkendall. Dans ce système, les éléments de carbone et de métal semblent diffuser simultanément et aucune porosité à l'interface fibre/dépôt n'est observée.

Les valeurs théoriques d'épaisseur de carbone consommé provenant de la fibre peuvent être facilement calculées dans le cas de formation de carbures stœchiométriques (figure 6.7).



**Figure 6.7.** Représentation schématique de la section d'une fibre de carbone revêtue d'un dépôt métallique, testée à  $1850^\circ\text{C}$  sous ultra vide pendant 5 s.

Premièrement, le volume par unité de surface (US) du revêtement ( $V_{M/US}$ ) est directement relié à l'épaisseur de la couche métallique dense (zone du dépôt perpendiculaire à la direction du plasma), en prenant en compte la géométrie cylindrique :

$$V_{M/US} = [(R_i + e_M)^2 - R_i^2] \times \Pi \quad (\text{eq.6.1})$$

Avec:

- Rayon initial de la fibre de carbone :  $R_i = 11 \pm 1 \text{ } \mu\text{m}$
- Épaisseur du dépôt métallique dense :  $e_M = 750 \pm 100 \text{ nm}$

La quantité de mole du dépôt métallique ( $n_{M/US}$ ) est déduite de l'équation (eq.6.1) :

$$n_{M/US} = [(R_i + e_M)^2 - R_i^2] \times \Pi \times \rho_M / M_M \quad (\text{eq.6.2})$$

Avec:

- Masse volumique du métal déposé :  $\rho_M = 13.09 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  pour Hf,  $\rho_M = 13.48 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  pour Hf-Ta (8.1) et  $\rho_M = 14.03 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  pour Hf-Ta (2.7), en faisant l'hypothèse d'une loi de mélange.
- Masse molaire du métal déposé:  $M_M = 178.5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour Hf,  $M_M = 178.7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour Hf-Ta (8.1) et  $M_M = 179.1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour Hf-Ta (2.7), en faisant l'hypothèse d'une loi de mélange.

Le volume par unité de surface du carbone de la fibre consommé ( $V_{c/US}$ ) est donné par l'expression suivante :

$$V_{c/US} = (R_i^2 - R_f^2) \times \Pi = n_c \times M_c / \rho_c \quad (\text{eq.6.3})$$

Avec:

- Rayon finale de la fibre de carbone :  $R_f$
- Masse volumique de la fibre de carbone :  $\rho_c = 1.61 \text{ g.cm}^{-3}$
- Masse molaire du carbone :  $M_c = 12 \text{ g.mol}^{-1}$

Comme le carbure formé est stœchiométrique, l'épaisseur de carbone consommé ( $e_c$ ) peut être exprimée en fonction de l'épaisseur initiale du revêtement métallique ou respectivement en fonction de la quantité d'atomes métalliques, en prenant en compte la géométrie cylindrique :

$$e_c = R_i - R_f = R_i - [R_i^2 - n_{M/US} \times M_c / (\rho_c \times \Pi)]^{1/2} \quad (\text{eq.6.4})$$

Le volume par unité de surface (US) des carbures formés ( $V_{MC/SU}$ ) est directement relié à l'épaisseur de la couche de carbures ou respectivement à la quantité d'atomes métalliques, en prenant en compte la géométrie cylindrique :

$$V_{MC/US} = (R_t^2 - R_f^2) \times \Pi = n_{M/US} \times M_{MC} / \rho_{MC} \quad (\text{eq.6.5})$$

Avec:

- Rayon total de la fibre revêtue après le recuit :  $R_t$
- Masse volumique des carbures formés :  $\rho_{MC} = 12.2 \text{ g.cm}^{-3}$  pour Hf,  $\rho_{MC} = 12.48 \text{ g.cm}^{-3}$  pour Hf-Ta (8.1) et  $\rho_{MC} = 12.9 \text{ g.cm}^{-3}$  pour Hf-Ta (2.7), en faisant l'hypothèse d'une loi de mélange.
- Masse molaire des carbures formés :  $M_{MC} = 190.5 \text{ g.mol}^{-1}$  pour Hf,  $M_{MC} = 190.77 \text{ g.mol}^{-1}$  pour Hf-Ta (8.1) et  $M_M = 191.15 \text{ g.mol}^{-1}$  pour Hf-Ta (2.7), en faisant l'hypothèse d'une loi de mélange.

Donc, l'épaisseur de carbures formés ( $e_f$ ) est donnée par:

$$e_f = R_t - R_f = [R_f^2 + n_{M/SU} \times M_{MC} / (\rho_{MC} \times \Pi)]^{1/2} - R_f \quad (\text{eq.6.6})$$

$$\text{Avec: } R_f = [R_i^2 - n_{M/SU} \times M_c / (\rho_c \times \Pi)]^{1/2}$$

Après le traitement thermique sous ultra vide à 1850°C, l'épaisseur calculée du carbone de la fibre consommé par carburation est de 430±60 nm pour le dépôt d'hafnium, de 445±60 nm pour le dépôt d'Hf-Ta (8.1) et de 460±60 nm pour le dépôt d'Hf-Ta (2.7). Respectivement, l'épaisseur calculée du dépôt après carburation est 895±120 nm pour les dépôts d'hafnium et d'Hf-Ta (8.1) et de 900±120 nm pour le dépôt d'Hf-Ta (2.7). Ces valeurs sont calculées pour une épaisseur de revêtement métallique initial correspondante à celle mesurée sur les zones denses du dépôt (c'est-à-dire sur les faces de la fibre directement exposées au plasma).

Les résultats expérimentaux sont en accord avec les résultats théoriques sur ces zones denses du dépôt adhérentes à la fibre. Une part significative de carbone provenant de la fibre

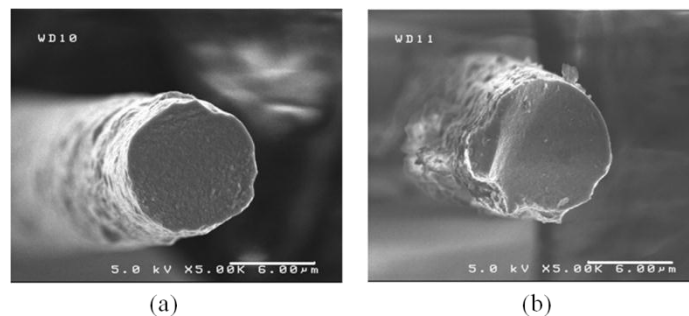
est convertie en carbure dans le dépôt. Cependant, la consommation de carbone n'est pas homogène autour de la fibre. En effet, sur les zones de recouvrement des dépôts (lié au processus de dépôt PVD en deux étapes, cf. Chapitre 3. Partie 2. II. 1), initialement le revêtement est poreux, les épaisseurs de dépôt calculées sont surestimées (environ 35%).

## **II. TEST D'OXYDATION DES DEPOTS METALLIQUES A 1850°C**

### **II. 1. SUIVI DE L'OXYDATION DES DEPOTS METALLIQUES**

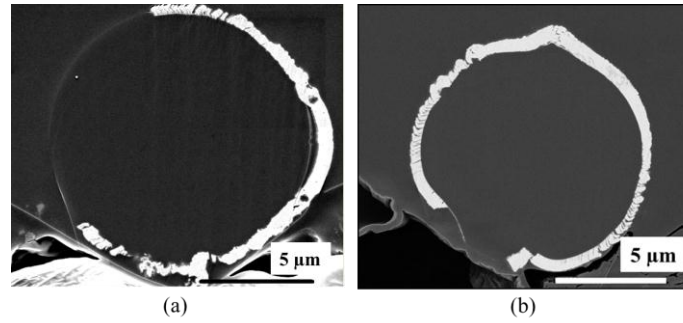
En référence, une seule fibre de carbone a été chauffée à 1850°C sous atmosphère oxydante. Sur la figure 6.8.a, la section de la fibre n'est plus circulaire et sa surface est piquetée : c'est une morphologie de surface typique d'une oxydation.

Les sections rompues des fibres de carbone initialement revêtues respectivement d'hafnium et des alliages Hf-Ta apparaissent similaires (figure 6.8.b). Les dépôts se sont certainement craquelés pendant le refroidissement à cause de la différence des coefficients de dilatation linéaires thermiques entre la fibre de carbone ( $\alpha_{\text{fibre}}=0.87\times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ , à 25°C) et les oxydes ( $\alpha_{\text{HfO}_2}=5.85\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , à 25°C). De plus, au cours du refroidissement, l'oxyde d'hafnium a certainement subi une transformation allotropique de phase tétragonale/monoclinique à environ 1750°C. Cette transformation s'accompagne d'une augmentation de volume de 3.5%, contribuant à créer des fissures dans le dépôt. Les sections de ces fibres ne sont plus parfaitement circulaires ni lisses, excepté sur quelques zones (figure 6.8.b). Les diamètres des fibres sont réduits d'environ 10%.



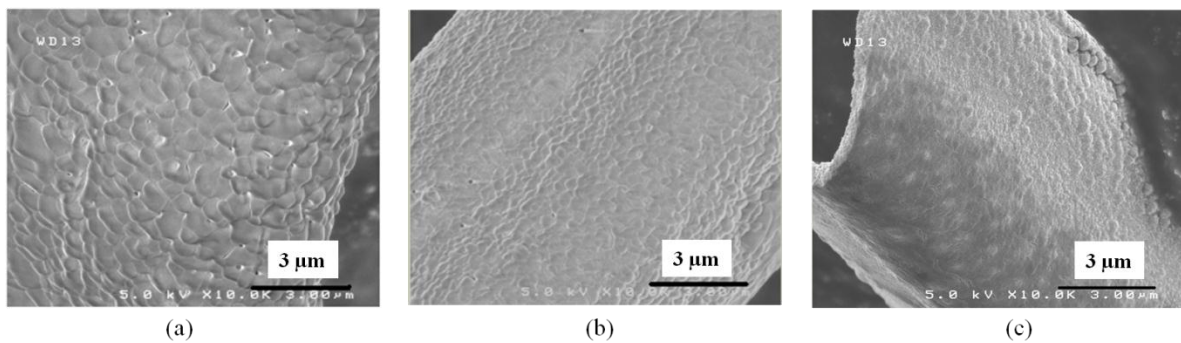
**Figure 6.8.** Image MEB de la section rompue des fibres de carbone oxydées à 1850 °C pendant 5 s, (a) : fibre de carbone sans revêtement initial et (b) : fibre de carbone revêtue initialement du dépôt d'Hf-Ta (2.7).

Après oxydation à 1850°C, pendant 5 s, les sections polies des trois dépôts métalliques oxydées, apparaissent similaires (figure 6.9). Le dépôt n'est pas adhérent à la fibre à température ambiante. Localement, le dépôt est plié avec la création d'une porosité nette entre la fibre de carbone et le revêtement. Cette morphologie est similaire à celle observée lors du traitement à haute température sous ultra vide. La microstructure initiale du dépôt est conservée autour de la fibre avec la présence de zones de croissance colonnaires poreuses et denses. Il semblerait que le décollement du dépôt soit localisé sur les zones denses. Cependant, la couche d'oxyde générée par l'oxydation de l'alliage Hf-Ta apparaît plus dense que l'oxyde hafnium en dépit de l'effet de la taille des grains (figure 6.9).



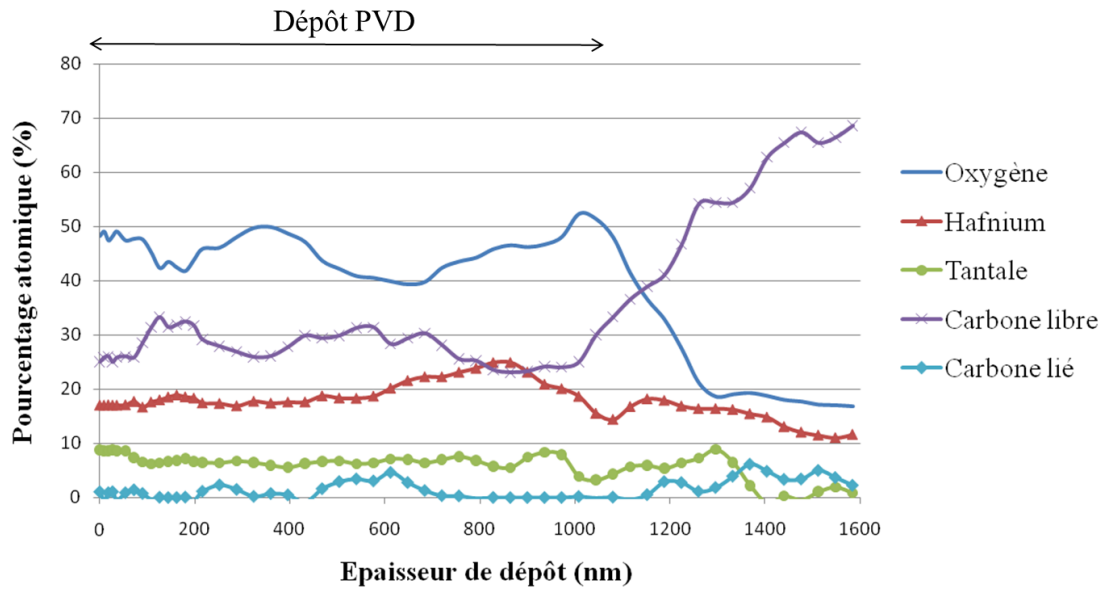
**Figure 6.9.** . Image MEB (en rétrodiffusé) de la section polie (technique cross polisher) de la fibre de carbone revêtue de (a) : l'hafnium et (b) : l'alliage Hf-Ta (2.7), oxydée à 1850°C pendant 5 s.

La taille des grains du dépôt oxydé d'hafnium sont plus importantes que celles du dépôt oxydé des alliages Hf-Ta (figure. 6.10). Des fissures sont observées sur les trois dépôts. L'écaillage du dépôt et/ou fissuration se produit lors du refroidissement et de sa manipulation en suivant (traduisant une extrême fragilité de la couche d'oxyde) La morphologie de surface des dépôts oxydés des alliages Hf-Ta (figure 6.10.b et c) ne fait pas apparaître de formation de verre, due à la présence de l'oxyde de tantale  $Ta_2O_5$ , dont le point de fusion est 1890°C.



**Figure 6.10.** Image MEB de la microstructure de surface des dépôts : (a) : hafnium, (b) : Hf-Ta (8.1) et (c) : Hf-Ta (2.7), oxydés à 1850°C pendant 5 s.

Les analyses de spectroscopie Auger confirment pour les trois métaux, l'oxydation complète du dépôt (sans présence de carbure résiduel). Par ailleurs, le carbone libre ( $20\pm 5$  at%) est détecté dans le revêtement oxydé (figure 6.11).



**Figure 6.11.** Profil de concentration atomique des éléments hafnium, tantale, oxygène, carbone libre et lié réalisé par spectroscopie Auger, sur le dépôt PVD d'Hf-Ta (2.7), oxydé à 1850°C pendant 5 s.

## II. 2. MECANISME DE L'OXYDATION DES DEPOTS METALLIQUES

### II. 2. 1. Effet du tantale sur la résistance à l'oxydation des dépôts métalliques

Les revêtements oxydés des alliages d'Hf-Ta présentent une meilleure ténacité et sont davantage liés avec la fibre de carbone que le revêtement oxydé d'hafnium. D'après Marnoch [Marnoch 1965], la résistance à l'oxydation des alliages d'Hf-Ta serait reliée à la stabilisation de la phase tétragonale de l'oxyde d'hafnium à haute température par l'oxyde de tantale  $Ta_2O_5$ . La formation de la phase tétragonale dense de  $HfO_2$  est supposée contribuer à la réduction de la quantité d'oxygène diffusant dans le dépôt oxydé. De plus, la transition allotropique de la phase tétragonale-monoclinique serait limitée par la formation de la solution solide d'oxyde tétragonal, dans le système  $HfO_2-Ta_2O_5$ .

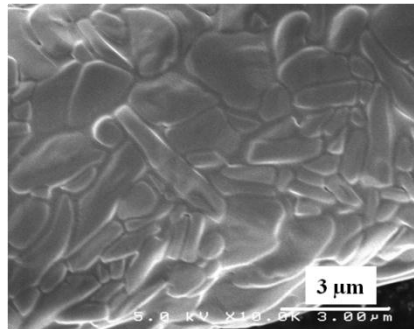
La croissance granulaire du dépôt oxydé d'hafnium est reliée au volume moléculaire de  $HfO_2$  ( $21.74 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) plus élevé que celui d'Hf ( $9.35 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Selon les études de Marnoch [Marnoch 1965], lors l'oxydation des alliages d'Hf-Ta, le tantale est très déficient en oxygène à cause d'une oxydation préférentielle de l'hafnium. L'expansion volumique attendue lors de l'oxydation du tantale devrait être empêchée. L'extension latérale des grains de  $HfO_2$  est donc limitée à cause de la présence d'oxyde de tantale en formation, mettant latéralement ces grains en compression.

### II. 2. 2. Effet de la température sur le mécanisme d'oxydation des alliages Hf-Ta

Lorsque la température du test d'oxydation est supérieure à la température de fusion de l'oxyde de tantale  $Ta_2O_5$  ( $T_f=1890^\circ\text{C}$ ), une phase liquide est présente à la surface du dépôt comme illustré sur la figure 6.12. Les grains de  $HfO_2$  seraient cristallisés dans une phase



liquide d'oxyde de tantale. Leur croissance se développe librement latéralement, comparée à celle dans le même dépôt oxydé à une plus basse température. Les grains atteignent une taille supérieure au micromètre. Cette morphologie de surface est en accord avec le scénario d'oxydation des matériaux Hf-Ta présenté dans le chapitre 2.



**Figure 6.12.** Image MEB de la microstructure de surface du dépôt Hf-Ta (2.7) oxydé à 1950°C pendant 5 s.

### II. 2. 3. Effet de la carburation sur la résistance à l'oxydation des dépôts métalliques

Lors de l'oxydation de nombreux carbures, pour une faible pression partielle d'oxygène, les résultats expérimentaux et les équilibres thermodynamiques montrent que l'oxydation d'un carbure peut conduire à un oxyde en équilibre avec le carbone libre [Jorgensen 1960, Narushima 1989, Zheng 1990]. Dans notre cas, aucune information ne permet de conclure si l'oxydation et la carburation surviennent simultanément ou si la carburation se produit complètement avant l'oxydation du dépôt métallique lors de la montée en température. La morphologie des dépôts oxydés est cependant très proche de celles des dépôts carburés. L'étude de l'oxydation d'un dépôt initial de carbure permettrait de conclure sur cette question. Par ailleurs, l'oxydation de HfC génère la formation de l'oxyde solide HfO<sub>2</sub> et des gaz CO et CO<sub>2</sub>. Dans ce cas, des pores due à l'évacuation de ces gaz à travers le squelette réfractaire HfO<sub>2</sub> devraient être créés. Au regard des observations des dépôts oxydés des matériaux métalliques, la présence de porosité pourrait suggérer au préalable la formation de carbures.

## **CONCLUSION**

Le matériau de référence  $ZrB_2$ -20% vol SiC est testé comme revêtement protecteur à l'oxydation de composite C/C à ultra haute température. L'application de 2 mm d'épaisseur de ce revêtement sur un composite C/C, porté à une température corps noir de 2600°C sous air ambiant, permet de le protéger de l'oxydation pendant 3 min.

Par la suite, les composites modèles sont chauffés par effet Joule à haute température sous ultra vide et sous atmosphère oxydante. Les trois revêtements métalliques, hafnium et les alliages Hf-Ta (8.1) et Hf-Ta (2.7) élaborés par PVD, sont continus autour de la fibre de carbone et d'épaisseur suffisante pour être utilisés comme protection durant les tests d'oxydation à haute température. Par ailleurs, la microstructure sur les zones de recouvrement du dépôt (due au procédé de dépôt PVD en deux étapes) ne semble pas avoir un impact négatif sur la résistance à l'oxydation à 1850°C pour 5 s.

Pendant le traitement thermique sous ultra vide à 1850°C, une partie du carbone provenant de la fibre est convertie en carbure dans le revêtement sans formation de porosité à l'interface de diffusion métal/carbone. Pour les trois matériaux, la carburation complète des dépôts est obtenue. Les alliages d'Hf-Ta présentent une bonne ténacité et sont adhérents à la fibre de carbone. Lors de l'oxydation, la présence de tantale permettrait une limitation de la transformation allotropique monoclinique-tétraogonale de  $HfO_2$  et limiterait la croissance granulaire du dépôt oxydé.



# **CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES**

Les composites C/C sont très largement utilisés dans le domaine aérospatial à cause de leurs caractéristiques thermomécaniques performantes et de leur résistance élevée aux chocs thermiques. Cependant, dès 400°C sous air, ils s'oxydent et s'érodent avec la formation des gaz CO et CO<sub>2</sub>. Pour améliorer leur durée de vie en service à très haute température sous atmosphère oxydante (palier d'au moins 2000°C pendant quelques minutes), ces matériaux peuvent être revêtus d'une protection de surface constituée d'un matériau ultra réfractaire non oxyde.

L'objectif de cette étude est de sélectionner de nouvelles compositions chimiques de matériau de protection et de valider expérimentalement ce choix de revêtements en estimant leur résistance à l'oxydation sous air à très haute température.

Dans le domaine de températures supérieures à 2000°C, les caractéristiques physico-chimiques des composés ultra réfractaires tels que leur diffusivité thermique, leur émissivité sont difficilement connues. Ainsi, actuellement dans la littérature, compte tenu de la difficulté de réaliser ces tests d'oxydation et des vitesses d'oxydation élevées associées, les conditions environnementales que sont par exemple : la température de l'échantillon, la pression partielle d'oxygène, sont très imprécises. Elles dépendent des caractéristiques physico-chimiques de l'échantillon.

Par conséquent, la démarche expérimentale de validation des compositions chimiques retenues repose sur une étude comparative d'échantillons testés sous un même flux de chaleur incident constant. En effet, à iso flux incident, chaque matériau possède une capacité à réfléchir, à diffuser et consommer une partie de l'énergie reçue en s'oxydant. La réponse du matériau sous un flux incident constitue la donnée directement utilisable aux concepteurs pour un dimensionnement de pièces. Ces réponses des matériaux testés sont donc comparées les unes aux autres dans des conditions de tests reproductibles.

Suite à l'analyse de résultats de la bibliographie sur les revêtements ultra réfractaires, le système constitué des éléments ((Hf/Zr)/Si/B/O/C) permet d'obtenir une couche protectrice à l'oxydation pour des températures d'utilisation supérieures à 2000°C. Cette couche protectrice est une couche d'oxydes multi constituants formés de :

- un oxyde réfractaire poreux (HfO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>) jouant le rôle de barrière thermique
- une phase vitreuse (silice) ayant la capacité de s'écouler dans les pores de la couche d'oxyde réfractaire et de diminuer la quantité d'oxygène diffusante à travers le revêtement, et par conséquent de réduire la vitesse d'oxydation du matériau de revêtement.

La composition (Zr/Hf)B<sub>2</sub>-20%vol SiC présente le meilleur compromis entre adhérence au composite C/C et résistance à l'oxydation. Elle est une référence dans ce domaine de température d'oxydation.

Cependant, à une température supérieure à 2000°C, la protection effective de ce matériau est affaiblie en raison de l'oxydation active du carbure de silicium. Aussi, la silice est thermodynamiquement instable et n'assure plus le rôle de comblement des porosités du squelette réfractaire, empêchant le revêtement de rester efficace comme barrière environnementale.

En se basant sur l'efficacité de protection passivante de la couche d'oxydes, générée par oxydation à haute température, du système ZrB<sub>2</sub>-SiC (et précisément le matériau de référence ZrB<sub>2</sub>-20%vol SiC), quatre scénarii théoriques de mélanges d'oxydes (Hf/Zr)O<sub>2</sub>-X<sub>n</sub>O<sub>m</sub>, protecteurs à très haute température, ont été proposés. Cet élément d'ajout X a été retenu d'après l'étude des diagrammes de phases des oxydes (Hf/Zr)O<sub>2</sub>-X<sub>n</sub>O<sub>m</sub> et B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-X<sub>n</sub>O<sub>m</sub>

en termes de stabilité thermochimique et de quantité de phases liquides générée à haute température. Il faut maintenant générer ces systèmes d'oxydes protecteurs par oxydation de mélanges de composés non oxydes à base de (Hf/Zr) et d'un élément X. Pour cela, plusieurs critères tenant compte des problèmes de stabilité, de compatibilité thermochimique des éléments ou de leurs composés avec le carbone, l'hafnium et le zirconium et, des contraintes de disponibilité (ou de prix d'achat) ont été appliqués.

Dans le cas des scénarii n°1, n°2 et n°3, un mélange d'oxydes liquides est conservé à une température supérieure à 2000°C. Dans le système de matériaux non oxydes (Hf/Ta/C), la seule phase liquide est l'oxyde tantale (scénario n°1). Dans le système ((Hf/Zr)/Ta/B), la phase liquide B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est ajoutée à l'oxyde de tantale. Entre ces deux oxydes, des composés définis existent à basse température (scénario n°2). Dans le système ((Hf/Zr)/Gd ou Dy ou Yb/B/C/N), la phase liquide B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est également ajoutée aux oxydes respectivement de dysprosium, de gadolinium et d'ytterbium. Cependant, ces oxydes sont solides à une température supérieure à 2000°C. Ils possèdent aussi des composés définis à basse température avec B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (scénario n°3). Dans le système ((Zr/Hf)/(Yb ou Gd)/N/C) avec respectivement l'incorporation de nitrure d'ytterbium et de nitrure de gadolinium, l'élimination complète d'oxydes liquides est proposée (scénario n°6). Tous les oxydes formés seront solides à une température supérieure à 2000°C.

La résistance à l'oxydation des matériaux est réalisée sur trois types d'échantillons. D'une part, les systèmes de matériaux non oxydes sont testés sous forme monolithique pour valider leur choix. D'autre part, les composites modèles, constitués d'une fibre de carbone revêtue d'un dépôt notamment métallique permettent de valider l'application de certains matériaux comme revêtement. Enfin, le matériau ZrB<sub>2</sub>-SiC a aussi été utilisé comme protection de composite C/C. Pour atteindre les températures de test d'oxydation appartenant au domaine des très hautes températures, le four solaire est utilisé pour tester les matériaux massifs de taille centimétrique à une température supérieure à 2000°C. De plus, le chauffage par effet Joule permet de tester les composites modèles jusqu'à 1850°C.

Les systèmes de matériaux non oxydes de taille centimétrique sont élaborés par frittage flash. Dans le cadre de notre étude, la compacité des pastilles obtenue (minimum de 80%) est jugée suffisante pour les futurs tests d'oxydation au four solaire.

Tous les frittages de ces matériaux sont réactifs. En effet, le frittage des matériaux appartenant aux systèmes ((Hf/Zr)/B/C/Ta) met en évidence une réactivité importantes entre les borures ou les carbures et l'élément métallique présents. Le choix de la température de frittage des matériaux dans les systèmes ((Hf/Zr)/Ln/B/N/C) nécessite un compromis entre le caractère réfractaire de certains composés impliquant une haute température de frittage et la décomposition possible d'un composé à plus basse température.

En parallèle, les revêtements sur composites modèles de taille micrométrique sont réalisés par dépôt PVD (en particulier par pulvérisation cathodique magnétron). Durant le procédé d'élaboration, un chauffage du substrat à 250°C permet d'obtenir un revêtement métallique continu et adhérent autour de la fibre. La microstructure est caractérisée par une croissance colonnaire des grains du dépôt. Seuls, les trois revêtements métalliques, l'hafnium et les alliages Hf-Ta (8.1) et Hf-Ta (2.7) (avec un rapport atomique Hf/Ta respectivement de 8.1 et de 2.7), sont testés pour être utilisés comme protection durant les tests d'oxydation à haute température. Les revêtements de carbure sont extrêmement fissurés, non adhérents et donc inutilisables comme protection.

L'analyse microstructurale de la couche d'oxydes générée par l'oxydation du matériau  $ZrB_2$ -20% vol SiC testé au four solaire est en accord avec celle présentée dans la littérature scientifique aux températures supérieures à 2000°C. Elle a également permis de valider la représentativité des conditions de test d'oxydation sous air à ultra haute température au four solaire par rapport aux essais sous torche oxyacétylène,...

L'architecture de cette couche d'oxydes met en évidence un processus d'oxydation cyclique passive/active du SiC à travers le squelette solide réfractaire de  $ZrO_2$  poreux. La diminution de la teneur en SiC dans le matériau  $ZrB_2$ -SiC (7.5%vol) permet d'améliorer la résistance à l'oxydation pour une température supérieure à 2400°C. Par ailleurs, l'application de 2 mm d'épaisseur du matériau  $ZrB_2$ -20% vol SiC sur un composite C/C, porté à une température corps noir de 2600°C sous air ambiant, permet de le protéger de l'oxydation pendant 3 min.

Pour l'ensemble des systèmes de revêtements testés, l'apport de carbone ou de bore dans le matériau, permet d'augmenter le caractère réfractaire du système et donc d'augmenter la température d'utilisation de ce matériau. Cependant, les dégagements importants générés par l'oxydation des carbures et borures impliquent un temps d'utilisation limité de ces systèmes. En effet, il existe un risque de décollement de la couche d'oxyde protectrice, par accumulation de gaz sous pression dans cette dernière.

Dans les scénarii n°1, n°2 et n°3, le mélange d'oxyde liquide est conservé dans la couche d'oxydes.

Dans le système ((Hf/Zr)/B/Ta/C) (scenarii n°1 et n°2), L'oxyde de tantale a une stabilité thermochimique élevée procurant au matériau une capacité d'autocicatrisation.

Dans le système ((Hf//Zr)/B/Gd ou Dy ou Yb/C/N) (scénario n°3), seul  $B_2O_3$  est l'oxyde liquide tant que la température réelle de test reste inférieure à 2340°C. Dans cette étude, puisque les températures réelles de test sont supérieures à 2400°C, l'ajout de terres rares permet d'apporter une phase liquide dans le système oxydé. Ces oxydes de terres rares présentent une instabilité thermochimique sous faible pression d'oxygène à haute température. Les dégagements gazeux issus de des oxydes de terres rares volatils à travers la couche d'oxyde créent de nombreuses porosités à l'interface oxyde/matériau et dans le squelette réfractaire de  $HfO_2$ . Comparativement à la silice, leur stabilité est nettement supérieure car ils sont toujours présents en grande quantité à la surface de la couche d'oxydes à une température supérieure à 2400°C.

En l'absence de phase liquide dans le système (Zr/Yb/N/C) (scénario n°6), la couche d'oxydes générée par oxydation est très réfractaire et reste adhérente au matériau au cours du test. La faible porosité de cette couche indique qu'une évacuation des gaz  $CO_x$  et  $NO_y$  n'est pas assez néfaste pour entraîner une décohésion à l'interface oxyde/matériau au cours du test.

L'ajout de bore lié à l'hafnium dans le système (Hf/Ta/B) avec un rapport atomique B/Ta élevé (supérieur ou égal à 5,4) mène à la formation d'une phase d'oxydes liquides suffisamment visqueuse pour avoir une capacité de nappage de la surface et pour pouvoir limiter l'accès des espèces oxydantes. En revanche, dans les systèmes contenant des terres rares (Gd, Yb, Dy), le composé  $B_2O_3$  provoque un abaissement de la température de l'apparition d'une phase oxyde liquide avec la formation de borate de terre rare. Ainsi, à ultra haute température, la volatilisation de  $B_2O_3$  entraîne celle de l'oxyde de terre rare et provoque ainsi une baisse de la teneur en oxyde de terre rare dans la couche oxydée. Cependant, la présence de la surstructure ou de composés définis entre les oxydes de terres rares et le squelette réfractaire (Hf/Zr) $O_2$  contribue respectivement à stabiliser thermiquement une partie de ces oxydes de terres rares et d'augmenter le caractère réfractaire de la couche oxydée.

Pour accroître la réfractarité du matériau brut et celle de la couche d'oxydes, les matériaux devraient être formés majoritairement de carbures. Respectivement, ces matériaux trop réfractaires, certainement moins bien frittés, éclatent sous le flux incident violent de chaleur du four solaire. Pour satisfaire à cette condition, il serait possible de faire du frittage réactif de plusieurs composés et de créer in situ des carbures, sans être confronté à un problème de relaxation trop importante des contraintes d'origines thermiques lors du refroidissement du système fritté.

De même, pour les matériaux à base d'ytterbium, ce dernier devrait être introduit sous un composé plus stable que le nitrure (par exemple, un borure ou un carbure) pour éviter la décomposition des composés lors du frittage et la dégradation de l'échantillon l'accompagnant.

Par la suite, les matériaux non oxydes ont été classés selon leur capacité à jouer le rôle de barrière thermique et/ou de barrière environnementale à ultra haute température sous atmosphère oxydante. Les systèmes (Hf/Ta/B/C) et (Zr/Yb/C/N) sont les plus intéressants en termes de stabilité thermochimique de la phase liquide dans le cas du tantale et du caractère réfractaire du matériau oxydé.

En parallèle, les trois revêtements métalliques, l'hafnium et les alliages Hf-Ta (8.1) et Hf-Ta (2.7) sont évalués comme protection sur fibre de carbone durant les tests d'oxydation à haute température. Les alliages d'Hf-Ta présentent une bonne ténacité et sont adhérents à la fibre de carbone.

Pendant le traitement thermique sous ultra vide à 1850°C, une partie du carbone provenant de la fibre est convertie en carbure sans formation de porosité à l'interface de diffusion métal/carbone. Pour les trois matériaux, la carburation complète des dépôts est obtenue. Lors de l'oxydation, la présence de l'oxyde de tantale Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> permettrait une limitation de la transformation allotropique monoclinique-tétraogonale de HfO<sub>2</sub> et limiterait la croissance granulaire du dépôt oxydé. Des analyses de microscopie à transmission électronique sur ces échantillons permettent de vérifier plusieurs hypothèses : (i) la formation d'une solution solide des carbures d'hafnium et de tantale après la carburation du dépôt sous vide à 1850°C, (ii) la limitation de la transformation de phase de HfO<sub>2</sub> par Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et (iii) la simultanéité des phénomènes d'oxydation et de carburation des dépôts métalliques à 1850°C.

L'étude sur les revêtements PVD a fait l'objet de l'écriture d'un article dans la revue *Thin Solid Films : Oxidation of refractory metallic coatings on carbon fibers heated up to 1850 °C* (cf. Annexes Générales) et la présentation d'un poster au congrès international ICMCTF 2010-San Diego Etats-Unis (International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films).

En parallèle, l'étude du comportement en oxydation du système ZrB<sub>2</sub>-SiC au four solaire, a également été présenté oralement aux congrès internationaux CIMTEC 2010-Montecatini Italie (International Conference on Modern Materials and Technologies) et HTCMC7-Bayreuth Allemagne (High Temperature Ceramic Matrix Composites), et au congrès national du Groupe Français de la Céramique. Les proceedings de ces présentations sont respectivement: *Oxidation mechanism of ZrB<sub>2</sub>-SiC in a solar furnace above 2200°C ; Oxidation tests, in a solar furnace above 2300K in air, on ZrB<sub>2</sub>-SiC materials ; Mécanisme d'oxydation de ZrB<sub>2</sub>-SiC au four solaire au-dessus de 2000°C* (cf. Annexes Générales).

Enfin, un article concernant le frittage de mélanges de composés de terres rares a été rédigé mais n'a pas été jusque là publié : *Frittage flash de matériaux réfractaires appartenant au système Hf, Gd, C, N, B* (cf. Annexes Générales).



Les principales perspectives de recherche qui apparaissent à l'issue de cette thèse concernent les compositions des revêtements protecteurs non oxydes, leur moyen d'élaboration et leur méthode de test d'oxydation à très haute température.

L'efficacité réelle de la couche protectrice à l'oxydation générée par les matériaux non oxydes testés au four solaire ne pourra être validée que lorsque ces matériaux seront appliqués comme revêtements sur composites C/C à très haute température et sous atmosphère oxydante.

Par la suite, une optimisation des rapports atomiques (Hf/Zr)/X pourra être réalisée dans ces matériaux non oxydes afin d'obtenir un compromis entre la résistance à l'oxydation et les compatibilités thermomécaniques afin d'améliorer l'adhérence du revêtement au composite C/C de la température ambiante à celle d'utilisation.

Il est également important de noter que le choix de composition de ces matériaux non oxydes a été restreint par les disponibilités commerciales des éléments identifiés au chapitre 2. Ainsi, des matériaux non oxydes constitués d'autres éléments méritent d'être étudiés en oxydation à très haute température. Par ailleurs, des systèmes complexes contenant au moins trois composés peuvent envisagés pour cumuler les avantages de chaque élément dans la formation d'une protectrice à l'oxydation.

La microstructure du revêtement en termes de taille de grain et texture, reliée au choix du procédé d'élaboration pourrait aussi permettre une optimisation des compositions déjà étudiées.

Le frittage flash a permis d'élaborer les matériaux non oxydes testés dans cette thèse. Une étude plus approfondie des conditions de frittage permettrait d'améliorer : (i) la compacité des pastilles obtenues après frittage et (ii) la relaxation des contraintes d'origine thermique accumulées dans les matériaux, notamment lorsqu'ils sont enrichis en carbures ultraréfractaires. L'utilisation initiale de poudres de granulométrie plus fine que 44  $\mu\text{m}$  peut être envisagée pour favoriser une interdiffusion des composés et donc un meilleur soudage des grains.

Par ailleurs, la technique de dépôt PVD sur des géométries cylindriques peut être optimisée pour améliorer l'adhérence du dépôt au substrat.

D'autres techniques d'élaboration de revêtements pourraient être envisagées : la projection plasma, la CVD (Chemical Vapor Deposition), la voie dite *slurry*. La projection plasma est adaptée au dépôt de matériaux ultraréfractaires mais de nombreux problèmes de contraintes résiduelles d'origine thermique sont présents dans les dépôts réalisés. La CVD est un procédé difficile à mettre en œuvre, compte tenu de la formation de chlorures métalliques à haute température (au dessus de 500°C) pour le dépôt de matériaux ultraréfractaires tels que HfC. De plus, les temps de dépôt sont assez longs (2 à 5  $\mu\text{m}$  par heure). Enfin, la voie dite *slurry* repose sur le dépôt d'une résine précéramique chargée en poudre de matériaux ultraréfractaire, qui est ensuite pyrolysée. Cependant, la résine apporte généralement du carbure de silicium dans le dépôt, mais aucunement un des éléments métalliques considérés dans cette étude. La consolidation des métaux par voie *slurry* peut être aussi faite par l'apport d'un métal liquide réactif vis-à-vis des poudres déjà présentes. Seul le mouillage par le zirconium est réalisable puisque sa température de fusion est de 1890°C. L'hafnium ( $T_f=2200^\circ\text{C}$ ) et le tantale ( $T_f=3000^\circ\text{C}$ ) sont trop réfractaires pour une introduction à l'état fondu.

D'autres méthodes de test peuvent être envisagées à la suite de cette étude. La torche oxyacétylène permet de changer l'atmosphère de travail (présence de  $\text{CO}_2$ ) et de rajouter le paramètre des vitesses de gaz oxydants. Dans un four à arc ou à lampe, l'atmosphère de

travail peut être contrôlée autour de l'échantillon. Cependant, les réactivités des matériaux étant très élevées, un appauvrissement de la phase gazeuse en espèces oxydantes se procurera toujours proche de la surface de l'échantillon. A cet endroit, l'évaluation des pressions partielles réelles des gaz oxydants ne peut être faite que par une modélisation des flux gazeux de la thermique et de la chimie proche de l'échantillon.

Par ailleurs, les émissivités des matériaux testés seraient à déterminer pour obtenir une mesure plus précise de la température réelle à la surface de l'échantillon.



# **BIBLIOGRAPHIE**

- [**Adachi 1998**] Adachi, Imanaka, The binary rare earth oxides, Chem. Rev., 98, 1479-1514, 1998
- [**Andrievskaya 2008**] E.R. Andrievskaya, Phase equilibria in the refractory oxide systems of zirconia, hafnia and yttria with rare-earth oxides, Journal of the European Ceramic Society, 2008
- [**Awasthy 1995**] T.L. Dhama, O.P.Bahl, B.R. Awasthy, Oxidation-resistant carbon-carbon composites up to 1700°C, Carbon, vol. 33, no.4, 479-490, 1995
- [**Berkowtiz 1966**] J. B. Berkowtiz-Mattuck, High-Temperature Oxidation III: Zirconium and Hafnium Diborides, J. Electrochem. Soc., 113, 908-14, 1966
- [**Brockmeyer 1998**] J. W. Brockmeyer et B. E. Williams, characterization and testing of layered HfC/SiC protective coatings, the Minerals, Metals & Materials Society, 259, 1998
- [**Bruckner 1966**] V.R. Bruckner, Physikalisch-chemische untersuchungen im system B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, Glastechn. Ber., 39, 283-293, 1966
- [**Chandrasekharaiah 1989**] Chandrasekharaiah, Gingerich, Handbook on the Physics and chemistry on Rare Earths, North-Holland : Amsterdam, 12, 1989, 409
- [**Clédat-Schneider 1997**] Clédat-Schneider, Elaboration et propriétés de composites particulaire AlN-TiB<sub>2</sub>, thèse université de Limoges, 1997
- [**Clougherty 1968**] E. V. Clougherty, L. Kaufman, Synthesis of Oxidation-Resistant Metal Diboride Composites, Trans. Met. Soc. AIME, 242, 1077-82, 1968
- [**Courcot 2010a**] Rebillat, Courcot, Stability of rare earth oxides in a moist environment at elevated temperatures-experimental and thermodynamic studies. Part I: the way to assess thermodynamic parameters from volatilization rates, Journal of the European Ceramic Society, 30, 1903-1909, 2010
- [**Courcot 2010b**] Rebillat, Courcot, Stability of rare earth oxides in a moist environment at elevated temperatures-experimental and thermodynamic studies. Part II: Comparison of the rare earth oxides, Journal of the European Ceramic Society, 30, 1911-1917, 2010
- [**Deal 1965**] B. E. Deal, A. S. Grove, General relationship for the thermal oxidation of silicon, J. Appl. Phys., 36, 12, 3770-78, 1965
- [**Estounes 2006**] C. Estounes, Mise en forme de matériaux par frittage flash, Techniques de l'ingénieur, référence IN56, 10 juillet 2006.
- [**Foster 1967**] W.R. Foster, W.C. Buttermann, Zircon stability and the ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> phase diagram, The Am. Mineral, 52, 880-5, 1967
- [**Grandclaudron 2006**] Grandclaudron, Mise au point d'un dispositif expérimental pour la caractérisation thermomécanique de filaments unitaires, Mémoire de diplôme de recherche technologique, référence Obsys : MEMO – 06 0001.

- [**Greaves 2000**] G.N. Greaves, Structure and ionic transport in disordered silicates, *Mineralogical Magazine*, 64, 441-446, 2000
- [**Grobstein 1988**] T. Grobstein et J. Doychak (eds.), *Oxidation of High-Temperature Intermetallics*, TMS, 1988
- [**Guillard 2005**] François Guillard, Etude du frittage des SiC et ZrC par un nouveau procédé : le SPS « frittage flash », thèse soutenue à Toulouse, le 10 juin 2005
- [**Hu 2007**] P. Hu, J. Han, X. Zhang, Oxidation behavior of zirconium diboride-silicon carbide at 1800°C, *Script Materialia*, 57, 825-828, 2007
- [**Hu 2008**] P. Hu, X. Zhang, J. Han, Ablation behavior of ZrB<sub>2</sub>-SiC ultra high temperature ceramics under simulated atmospheric re-entry conditions, *Composites Science and Technology* 68, 1718- 1726, 2008
- [**Huang 2007**] J. F. Huang, High performance Si-SiC composite coating for C/C composites prepared by two-step pack cementation process, *Advanced Engineering Materials*, 9, 4, 322-324, 2007
- [**Hun Kim 2003**] Kyoung Hun Kim, Kwang Bo Shim, The effect of lanthanum on the fabrication of ZrB<sub>2</sub>-ZrC composites by Spark Plasma Sintering, , *Materials Characterization* 50, 2003, 31-37
- [**Jayaseelan 2010**] D.D. Jayaseelan, Laser modified microstructures in ZrB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>/SiC and ZrC, *J.Eur. Ceram. Soc.*, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2010.03.001, 2010
- [**Johnson 2004**] S. Johnson, Processing, properties and arc jet oxidation of hafnium diboride/silicon carbide ultra high temperature ceramics, *Journal of materials science*, 39, 5925-5937, 2004
- [**Jorgensen 1960**] P.J. Jorgensen, Effect of oxygen partial pressure on the oxidation of silicon carbide, *Journal of the American Ceramic Society* 43 [4], 209-12, 1960
- [**Karlsdottir 2007**] S.N. Karlsdottir, J.W. Halloran, Rapid oxidation characterization of ultra-high temperature ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 90, 10, 3233-3238, 2007
- [**Khaleghi 2010**] E. Khaleghi, Spark plasma sintering of tantalum carbide, *Scripta Materialia*, 2010, doi: 10.1016/j.scriptamat.2010.06.006
- [**Kiessling 1950**] R. Kiessling, *Acta Chem. Scand.* 4,160, 1950
- [**Lavrenko 1997**] Lavrenko, Panasyuk, Smirnov, High-temperature oxidation of AlN-ZrB<sub>2</sub> ceramics, *Key Engineering Materials*, 132-136, 1625-1628, 1997
- [**Levi 2004**] C. G. Levi, Emerging materials and processes for thermal barrier systems, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 8, 77-91, 2004

[Levine 2002] S.R. Levine, E.J. Opila, M.C. Halbig, J.D. Kiser, M. Singh, J.A. Salem, Evolution of ultra-high temperature ceramics for aer propulsion use, Journal of the European Ceramic Society, 22, 2757-2767, 2002

[Marnoch 1965] K. Marnoch, High temperature oxidation resistant hafnium tantalum alloys, vol.17, no.11, 1225-1231, 1965

[Massalski 1990] T. B. Massalski, Binary alloy Phase diagrams, 2d. Edition, ASM International, Metals Park, OH, 1990

[McHale 1994] McHale (editor), Phase equilibria diagrams: diagrams for ceramists, Vol. 10: Borides, Carbides, and Nitrides, Westerville (Ohio): American Ceramic Society, 475 p. ISBN 0-944904-74-2, 1994

[McKee 2000] McKee, Oxidation Protection of Carbon Materials, Sciences of Carbon Materials, Chapter 12, 2000

[Meier 1988] G. H. Meier, Oxidation of High-Temperature Intermetallics, édité par T. Grobstein and J. Doychak, p.1, TMS, 1988

[Michaux 2007] A. Michaux, Young's modulus, thermal expansion coefficient and fracture behavior of selected Si-B-C based carbides in the 20-1200°C temperature range as derived from the behavior of carbon fiber reinforced microcomposites, Journal of the European Ceramic Society, 27, 3551-3560, 2007

[Monteverde 2006] F. Monteverde, Microstructure and mechanical properties of an HfB<sub>2</sub>+30%vol SiC composite consolidated by spark plasma sintering, Materials Chemistry and Physics 100, issues 2-3, 513-519, 2006

[Monteverde 2007] F. Monteverde, Ultra-high temperature HfB<sub>2</sub>-SiC ceramics consolidated by hot-pressing and spark plasma sintering, Journal of alloys and compounds 428, 197-205, 2007

[Mukherjee 2009] A. K. Mukherjee, The synthesis and consolidation of hard materials by spark plasma sintering, Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials 27, 367-375, 2009

[Munir 2004] Hidetoshi Kitaura, Yasuhiro Kodaera, Zuhair A. Munir, Consolidation of nanostructured β-SiC by Spark Plasma Sintering, Takeshi Yamamoto, J. Am. Ceram. Soc. 87, 1436-1441, 2004

[Napolitano 1965] A. Napolitano, P.B. Macedo, Viscosity and density of boron trioxide, Journal of American Ceramic Society, 48, 12, 613-616, 1965

[Narushima 1989] T. Narushima, High-temperature passive oxidation of chemically vapor deposited silicon carbide, Journal of the American Ceramic Society 72 [8], 1386-90, 1989

[Nickel 1994] K.G. Nickel, Corrosion of advanced ceramics: Measurements and modeling, Kluwer Academic Publishers, Boston, 59-71, 1994

[**Opeka 2004**] M.M. Opeka, I.G. Talmy, J.A. Zaykoski, Oxidation-based materials selection for 2000°C+hypersonic aerosurfaces : Theoretical considerations and historical experience, *Journal of materials sciences*, 39, 5887-5904, 2004

[**Opila 2004**] S.R. Levine, E.J. Opila, 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 sciences*, 39, 5969-5977, 2004

[**Orrù 2009**] R. Orrù, G. Cao, Consolidation via spark plasma sintering of HfB<sub>2</sub>/SiC and HfB<sub>2</sub>/HfC/SiC composite powders obtained by self-propagating high-temperature synthesis, *Journals of Alloys and Compounds* 478, 572-578, 2009

[**Packer 1988**] C. M. Packer, *Oxidation of High-Temperature Intermetallics*, édité par T. Grobstein and J. Doychak, p. 235, TMS, 1988

[**Parthasarathy 2007**] T.A. Parthasarathy, R.A. Rapp, M. Opeka, R.J. Kerans, A model for the oxidation of ZrB<sub>2</sub>, HfB<sub>2</sub> and TiB<sub>2</sub>, *Acta Materialia*, 55, 5999-6010, 2007

[**Parthasarathy 2009**] T. A. Parthasarathy, Effects of Phase Change and Permeability in Oxide Scales on Oxidation Kinetics of ZrB<sub>2</sub> and HfB<sub>2</sub>, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92, 5, 1079-1086, 2009

[**Patterson 1996**] M.L.C. Patterson, S.He, L.L. Fehrenbacher, J. Hani, advanced HfC-TaC oxidation resistant composite rocket thruster, vol11, no.3, 367-379, 1996

[**Piquero 1995**] T. Piquero, Influence of carbide coatings on the oxidation behavior of carbon fibers, *Carbon* 33, 4, 455-467, 1995

[**Post 1954**] B. Post *et al.*, *Acta Met.* 2, 20,1954

[**Reser 1969a**] *Phase diagrams for ceramists*, 2nd edition, Columbus (Ohio): American Ceramic Society, 601 p., 1969

[**Reser 1969b**] *Phase diagrams for ceramists: 1969 supplement*, Columbus (Ohio): American Ceramic Society, 625 p., 1969

[**Reser 1975**] Reser (editor), *Phase diagrams for ceramists*, Vol. 3, 1975 supplement, Columbus (Ohio): American Ceramic Society, 513 p., 1975

[**Riebling 1964**] E.F. Riebling, Structure of borosilicate and borogermanate melts at 1300°C; a viscosity and density study, *Journal of American Ceramic Society*, 47, 10, 478-483, 1964

[**Richet 2003**] N. Richet, *Elaboration et caractérisation d'une protection anti-oxydation pour matériaux carbonés: le système HfB<sub>2</sub>-SiC*, thèse université de Limoges, 2003

[**Roth 1995a**] Roth (editor), *Phase diagrams for ceramists*, Vol. 6, Westerville (Ohio): American Ceramic Society, 515 p. ISBN 0-916094-90-1, 1995

[**Roth 1995b**] Roth (editor), *Phase equilibria diagrams: diagrams for ceramists*, Vol. 11: Oxides, Westerville (Ohio): American Ceramic Society, 487 p. ISBN 0-944904-90-4, 1995



- [**Sauder 2002**] C. Sauder, J. Lamon, and R. Pailler, Thermomechanical properties of carbon fibers at high temperatures (up to 2000 °C), *Compos. Sci. Technol.*, 62, 499-504, 2002
- [**Savino 2010**] R. Savino, A. Di Maso, Arc-jet testing of ultra-high-temperature-ceramics, *Aerospace Science and Technology*, 14, 178-187, 2010
- [**Sciti 2006**] D. Sciti, F. Monteverbe, A. Bellosi, Fast densification of ultra-high-temperature ceramics by spark plasma sintering, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 3, no.1, 32-40, 2006
- [**Semchenko 2005**] G.D. Semchenko, I.Yu. Shuteeva, O.N. Slepchenko, L.A. Angolenko, protection of graphite and graphite-containing materials from oxidation, *refractories and industrial ceramics*, vol.46, no.4, 260-267, 2005
- [**Sheppard 1991**] K.G. Sheppard and S. Nakahra, *Process. Adv. Mater.* 1, 27, 1991
- [**Smith 1981**] Smith (editor), *Phase diagrams for ceramists*, Vol. 4, Columbus (Ohio): American Ceramic Society, 330 p., 1981
- [**Song 2002**] Y. Song and F. W. Smith, Phase diagram for the interaction of oxygen with SiC, *American Institute of Physics*, vol. 81, 16, 3061-3063, 2002
- [**Soro 1998**] J. M. Soro, J. Von Stebut, L. Lelait, J. C. Van Duysen, G. Zacharie, Influence of substrate roughness and lateral spacing on morphology and brittleness of different Cr-C PVD coatings, *Surface and Coatings Technology*, 98, 1-3, 1490-1496, 1998
- [**Steinitz 1952**] R. Steinitz *et al.*, *Trans. AIME, J. Metals* 4, 983, 1952
- [**Strife 1988**] J.R. Strife et J.E. Sheehan, Ceramic coatings for carbon-carbon composites, *Ceramic Bulletin*, vol. 67, no. 2, 369-374, 1988
- [**Talmy 2007**] I. G. Talmy, Refractory Diborides of Zirconium and Hafnium, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90, 5, 1347-1364, 2007
- [**Thornton 1977**] J. A. Thornton, *Annual Rev. of Mater. Sci.*, 7, 239-260, 1977
- [**Van Loo 1989**] F.J.J. Van Loo, Diffusion of carbon in  $TiC_{1-y}$  and  $ZrC_{1-y}$ , *Solid State Ionics*, 32-33, 2, 1989, 824-832
- [**Wagner 1958**] C. Wagner, *J. Appl. Phys.* 29, 1295, 1958
- [**Wang 2000**] Wang, Yamaguchi, Antioxidation Behavior and effect of  $Al_8B_4C_7$  added to carbon-containing refractories, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 108, 9, 818-822, 2000
- [**Wang 2001**] Wang, Yamaguchi, Oxidation protection of MgO-C refractories by means  $Al_8B_4C_7$ , *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 84, 3, 577-282, 2001

[**Wang 2007**] H. Wang, C-A. Wang, X. Yao, Processing and mechanical properties of diboride-based ceramics prepared by spark plasma sintering, Journal of the American Ceramic Society, vol. 90, no.7, 1992-1997, 2007

[**White 1998**] Michael J. White, Ablation resistant zirconium and hafnium ceramics, United States Patent 5750450, 1998

[**Yoshimi 2002**] K. Yoshimi, Oxidation behavior of  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$ - based alloy at elevated temperatures, Intermetallics, 10, 407-414, 2002

[**Zhang 2007**] Zhang, Xu, Du, Spark plasma sintering and hot pressing of  $\text{ZrB}_2$ -SiC ultra high temperature ceramics, Journal of alloys and compounds, article in press, 2007

[**Zhang 2008**] X. Zhang, J. Han, P. Hu, Oxidation-resistant  $\text{ZrB}_2$ -SiC composites at 2200°C, Composites Science and Technology 68, 799-806, 2008

[**Zhao 2007**] Zhao, Wang, Zhang, Effect of holding time and pressure on properties of  $\text{ZrB}_2$ -SiC composite fabricated by the spark plasma sintering reactive synthesis method, Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials, article in press, 2007

[**Zheng 1990**] Z. Zheng, Oxidation of single-crystal silicon carbide, Part II. Kinetics model, J. Electrochem. Soc. 137 [9], 2812-16, 1990

[**Zhou 2009**] S. Zhou, W. Li, X. Zhang, P.Hu, C. Hong, L. Weng, ablation behavior of  $\text{ZrB}_2$ -SiC-ZrO<sub>2</sub> ceramic composites by means of the oxyacetylene torch, Corrosion science, 2009



# **ANNEXES GENERALES**



Contents lists available at ScienceDirect

Thin Solid Films

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/tsf](http://www.elsevier.com/locate/tsf)

## Oxidation of refractory metallic coatings on carbon fibers heated up to 1850 °C

A.-S. Andréani<sup>a</sup>, A. Poulon-Quintin<sup>b,\*</sup>, F. Rebillat<sup>a</sup><sup>a</sup> Université Bordeaux1, Laboratoire des Composites Thermostructuraux, UMR 5801 CNRS/AFRAN-CEA-UB1, 3, allée de la Boétie, F-33600 Pessac, France<sup>b</sup> CNRS, Université Bordeaux1, ICMCB, 87, avenue du Docteur A. Schweitzer, F-33608 Pessac, France

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 1 March 2010

Received in revised form 27 July 2010

Accepted 29 July 2010

Available online xxx

## Keywords:

Hafnium  
Hf-27 wt% Ta  
Coatings  
PVD  
Carbides  
Oxidation

## ABSTRACT

A method for testing high refractory metallic coatings at a high temperature (up to 1850 °C) in a controlled atmosphere (inert or oxidizing), at a low pressure (around 4 kPa) and with an exposure time of 5 s maximum is developed here. Metallic coatings on carbon fibers are deposited using PVD (physical vapor deposition) process. The sample is then heated by Joule effect (electrical resistivity). Cooling is not controlled, so the material undergoes quenching and keeps the microstructure and chemical composition produced at a very high temperature under a controlled atmosphere. PVD coatings on carbon fibers are sufficiently continuous and thick to be used as protective coatings during the oxidation tests at high temperature. This test allows studying the diffusion of carbon at the fiber/coating interface and of oxygen at the interface of external environment/coating at high temperatures. The aim of this study is to highlight the effect of a modification of composition on the carburization and on the oxidation mechanism, from the testing at high temperatures on these metallic coatings. Pure Hf and Hf-Ta metal alloys are considered.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Refractory metals and alloys participate in the development of new high temperature oxidation-resistant coatings (up to 1850 °C). According to preliminary studies, hafnium presents the highest melting point both as metal and as oxide. Hafnium oxide is one of the less volatile solid oxides. It exhibits a low vapor pressure of  $10 \cdot 10^{-11}$  Pa at 1732 °C [1]. However, the oxide generated by oxidation of hafnium is porous and non-adherent at high temperatures [1,2]. Then, oxygen diffusion is poorly stopped by the oxide scale, which does not constitute an efficient environmental barrier. The oxidation resistance of hafnium can be improved by the addition of a second element, which forms by the oxidation of a liquid oxide filling up porosity in hafnium oxide [1]. For reasons of valence and close atomic radius (143 pm for Ta and 156.4 pm for Hf), the choice of tantalum is done [1]. Tantalum is a refractory metal forming a ductile alloy with hafnium. Further, tantalum oxide is a refractory oxide characterized by a low vapor pressure (melting point at 1890 °C), the lowest among refractory oxides. Since tantalum oxide stabilizes tetragonal hafnia, it is useful during cooling in order to prevent the tetragonal/monoclinic transition at about 1750 °C. Indeed, this transition is accompanied by a 3.5% volume increase and results in the formation of cracks in the coating [1–3].

Marnoch [1] tested several Hf-Ta alloys from 10 to 30 wt.% Ta at 2200 °C with an oxyacetylene torch for 10 min. According to these

tests, the composition Hf-27 wt.% Ta exhibits the best oxidation resistance. The oxide scale generated by oxidation of this composition presents a good toughness and is strongly bonded with this alloy. So, the properties of ductility and oxidation resistance suggest using Hf-Ta alloy as a protective coating for carbon fiber in order to preserve it from oxidation at  $T > 1800$  °C.

In this work, both metallic coatings, pure Hf and Hf-27 wt.% Ta alloy, on carbon fibers are deposited using PVD (physical vapor deposition) process. The samples are then heated by Joule effect (electrical resistivity). The aim of this study is to highlight the effect of a modification of composition on the carburization and on the oxidation mechanism.

## 2. Experimental method

## 2.1. Elaboration of the model composite

The model composite, named microcomposite, is constituted of a single carbon fiber embedded in a PVD metallic coating. This fiber is a commercial fiber (XN05, Nippon Graphite Fiber). It is chosen because of: its regular and circular cross section ( $11 \pm 1$  μm of diameter), its lack of roughness and its nearly isotropic characteristics, in order to improve the sticking of the deposit [4]. Hafnium and Hf-27 wt.% Ta alloy films on carbon fibers are fabricated using a 13.56 MHz RF magnetron sputtering equipment. A Plassys MP700 sputtering plant is equipped with 75 mm target diameter. In both film depositions, the distance between the target and the substrate is 100 mm. The ultimate pressure for all deposition processes is  $4 \cdot 10^{-5}$  Pa and then filled back with purified argon in order to reach a total pressure of

\* Corresponding author. Tel: +33 5 40 00 62 60; fax: +33 5 40 00 27 61.  
E-mail address: [a.poulon@icmcb-bordeaux.cnrs.fr](mailto:a.poulon@icmcb-bordeaux.cnrs.fr) (A. Poulon-Quintin).

0.5 Pa and a flow rate of 50 sccm. For pure hafnium deposition, the real power density RF applied to the target is  $1.15 \text{ W cm}^{-2}$ . The metallic alloy with homogeneous composition is obtained by using the co-sputtering of both hafnium and tantalum targets in which the applied real power density RF is  $1.15 \text{ W cm}^{-2}$  and  $0.75 \text{ W cm}^{-2}$ , respectively. Both coatings are 700 nm thick. As the deposition process is directional, a uniform coating can only be obtained by achieving three steps. First, the fibers are stuck on graphite frames using carbon based cement (Cement C34 produced by UCAR). Second, a first deposit is realized. But of course, only one side of the fibers has received the deposit (the front side). So, the third step consists of turning the frame upside down in order to deposit the coating on the second side of the fibers (the back side). Thanks to this process, both sides of the fibers receive the coating. This deposition process can be realized at different temperatures. The graphite frame with the fibers is then heated by Infra rouge radiation on the back side (the side which is not exposed to the plasma direction). Heating the fibers during sputtering deposition allows a better control of the deposit microstructure. Then, during the PVD process, the substrate can be exposed at different temperatures, on their back side (25 °C, 250 °C, 500 °C and 700 °C).

### 2.2. Heat treatment at very high temperature

These tests enable to study the diffusion of carbon at the fiber/coating interface and the oxygen diffusion between the external environment and the coating at high temperatures. Joule effect heating is generated by electric current moving through the microcomposites [4]. The microcomposites are tested under ultra high vacuum (residual pressure  $< 10^{-3}$  Pa) and in oxidizing atmosphere at low pressure (4 kPa). In the oxidizing atmosphere, the flow rates for oxygen and argon are respectively 2.5 sccm and 497.5 sccm (total flow equal to 500 sccm) and the oxygen partial pressure is fixed at 0.02 kPa. In both cases (under ultra high vacuum and in oxidizing atmosphere), the temperature of the coating surface is measured by a bichromatic pyrometer calibrated for a surface with an emissivity of 1. Temperature is uniform along the fiber length (25 mm). The temperature reached along the sample surface during heating by Joule effect depends on the electrical resistivity of the material. For example, the electrical resistivity of  $\text{HfO}_2$  is  $9680 \mu\Omega \text{ cm}$ , and  $13.15 \mu\Omega \text{ cm}$  (at 20 °C) for Hf. Regarding the values of the electrical resistivity of the different materials, the current ought to go preferentially through the metallic coating at the beginning of the test and progressively through the fiber with the oxidation of the coating. Consequently, during the tests under ultra high vacuum, an applied tension of 80 V on the microcomposite allows to reach a surface temperature higher than 1800 °C. But under oxidizing atmosphere, this tension does not allow exceeding the temperature of 1500 °C and the temperature of the sample surface is fixed at around 1800 °C. Thus under ultra high vacuum, the imposed voltage is 80 V for 5 s with a rise time of 5 s. Under oxidizing atmosphere, the imposed voltage is 100 V for 5 s.

### 2.3. Physical and chemical characterizations

The tested metallic coatings are characterized in terms of morphology and chemical contrast by scanning electron microscopy (SEM). Cross sections and surfaces of coatings are observed. The chemical composition of these deposits is quantified by Auger Electron Spectroscopy (AES, VG microlab 310F) coupled with argon-ion etching and EDS analysis. The determination of concentrations (atomic percentage) for each element (Hf, Ta, C and O) is performed in depth after etching ( $0.2 \text{ nm s}^{-1}$ ) with argon for 6 min to remove contaminants from the surface. In order to determine the chemical composition and the thickness of coatings, cross sections of samples are prepared by using a cross polisher system.

## 3. Results

### 3.1. Characterizations of PVD coatings

Around the fiber, a metallic PVD coating has an ovoid cross section (Fig. 1). This coating is badly bonded. Microstructure coating is not homogeneous on the fiber perimeter. On the faces exposed straight to the plasma direction, the coating is characterized by columnar growth. It appears dense and is  $850 \pm 100 \text{ nm}$  thick. On the contrary, on the sides (areas of overlapping coatings due to a process in two steps), these columns are far away from each other and the coating is porous and  $400 \pm 50 \text{ nm}$  thick. All measures onto cross polished sections observed by SEM are in agreement with measures obtained from the profiles of AES analyses. The desired composition of Hf-27 wt.%Ta is confirmed by AES analyses for this deposit. By increasing the temperature during deposition, AES analyses show the formation of carbide in the deposit. At 250 °C, carbide is presented at the interface coating/carbon fiber promoting chemical bond between the deposit and the fiber. Moreover, the porosity is attenuated in the areas of overlapping coatings. The coating is  $750 \pm 100 \text{ nm}$  thick and the area of overlapping coatings is  $500 \pm 50 \text{ nm}$  thick. At 500 °C and 700 °C, the whole deposit is converted in carbide, and at 700 °C this carbide is stoichiometric. Cracks parallel to fiber axis are created in the porous region. The fragile behavior of carbide and the difference of linear thermal expansion coefficient (CTE) between the carbon fiber ( $\alpha = 0.82 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , at 25 °C [4]) and the carbide (for HfC,  $\alpha = 6.3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , at 25 °C) favors the coating debonding. Finally, the metallic coatings fabricated at 250 °C are chosen for oxidation test.

### 3.2. Post fabrication heat treatment of metallic coatings under ultra high vacuum

The carburization process is observed after heating at 1800 °C, under ultra high vacuum. Both metallic coating sections, hafnium and hafnium-tantalum alloy, appear similar (Fig. 2). The coating is continuous around the fiber. It is adherent around the fiber except on one or two zones where the coating is folded, creating a single micrometric porosity between the carbon fiber (along its axis) and the coating. Since the maximum temperature reached is close to the melting point of metals, these coatings have certainly crept. During heating, the metals have a plastic behavior allowing their deformation. A local relaxation of stresses (thermal and phase transformation) may lead to this morphology. In Fig. 2, the initial microstructure coating is conserved

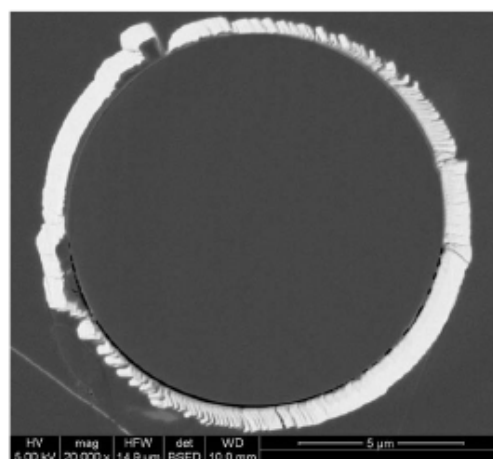


Fig. 1. SEM image of cross polished section of PVD hafnium coating on carbon fiber for a deposition temperature at 250 °C.



Fig. 2. SEM images (BSE) of cross polished sections of HF-27 wt.% Ta deposit on carbon fiber tested at temperature 1850 °C under high vacuum during 5 s.

around the fiber with porous and dense columnar growth zones. In the folded zones, the coating is dense with columnar growth. In the presence of Ta, the size of the grains is smaller (Fig. 3). For both coatings, AES analyses confirm the whole carburization of deposits (Fig. 4). The coatings get thicker. Dense and porous hafnium layers are  $850 \pm 100$  nm

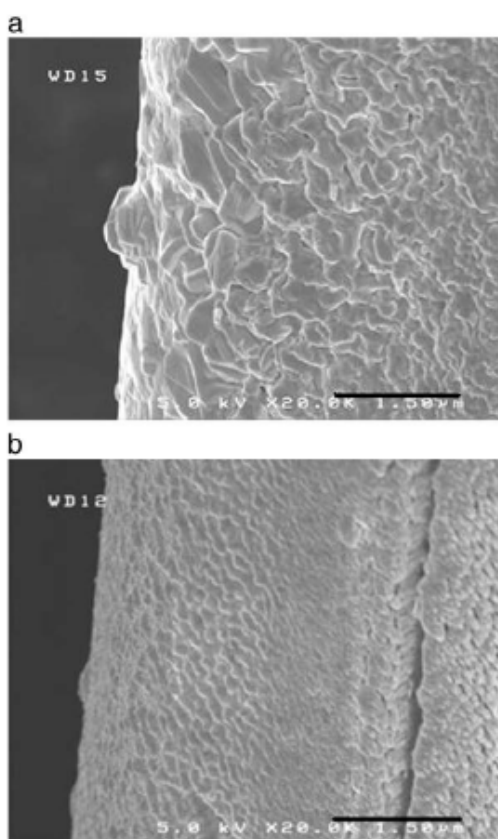


Fig. 3. SEM images of the surface microstructure: (a) hafnium deposit and (b) HF-Ta alloy deposit.

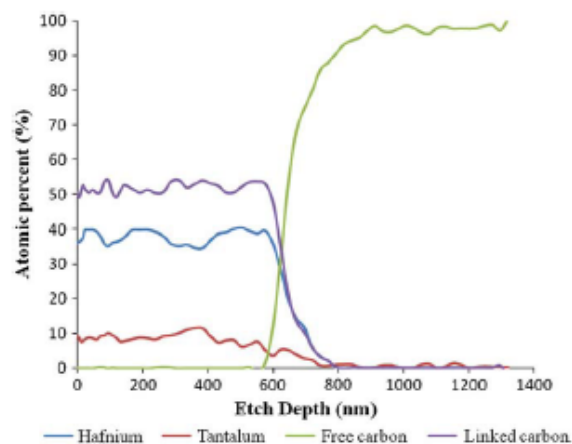


Fig. 4. Atomic percent profiles by AES of different elements (O, Hf, Ta, free C and linked C) in the HF-27 wt.% Ta coating tested at temperature 1850 °C under high vacuum for 5 s.

and  $600 \pm 50$  nm thick, respectively. Dense and porous HF-Ta layers are  $850 \pm 100$  nm and  $500 \pm 50$  nm thick, respectively. In the fiber, a part of the carbon surface has been converted in carbide: on the dense layers, the fiber diameter is reduced, around 10%.

### 3.3. Oxidation test of PVD metallic coatings

As reference, a single carbon fiber was tested at 1850 °C under oxidizing atmosphere. In Fig. 5a, the fiber section is not circular anymore and the surface is pitted: it is typical oxidation. The raw broken sections of carbon fibers with both initial metallic coatings, hafnium and HF-Ta alloy, appear similar (Fig. 5b). The coatings seem to have split up during cooling because of the mismatch of thermal expansion coefficients (CTE) between the carbon fiber and the oxides. Moreover, during cooling, hafnium oxide certainly underwent a tetragonal/monoclinic transition at about 1750 °C creating cracks in the coating. The sections of these fibers are not perfectly circular and smooth anymore, except along few parts (Fig. 5b). Fiber diameters are reduced around 10%.

The samples are observed after oxidation at 1850 °C. Both oxidized metallic coating sections, hafnium and hafnium–tantalum alloy, appear similar (Fig. 6). The coating is still not bonded to the fiber. Locally, where the coating is folded, a neat porosity is created between the carbon fiber and the coating. This morphology is similar to that developed at a high temperature under an ultra high vacuum. The initial microstructure coating is conserved around the fiber with porous and dense columnar growth zones. Locally, in the folded zones, the coating is dense with columnar growth. However, the oxide scale generated by oxidation of the HF-Ta alloy appears denser than hafnium oxide in spite of the grain size effect (Fig. 7).

Grain size and pore size of oxidized hafnium coating are larger than those of oxidized HF-Ta coating (Fig. 7), this result is similar to the non-oxidized coatings. Cracks are observed on both coatings. The oxidized HF-Ta coating microstructure (Fig. 7a) hardly shows glass formation due to the presence of tantalum oxide  $Ta_2O_5$ , whose melting point is 1890 °C.

For both materials, AES analyses confirm the whole oxidation of the deposits (without any presence of residual carbide). Moreover, free carbon ( $20 \pm 5$  at.%) is detected in these generated oxide scales.

## 4. Discussion

### 4.1. Effect of temperature on PVD deposit microstructure

The model of Movchan and Demchishin modified by Thornton (with the determination of the factor  $\alpha = T^\circ$  of deposition/ $T_m$  of

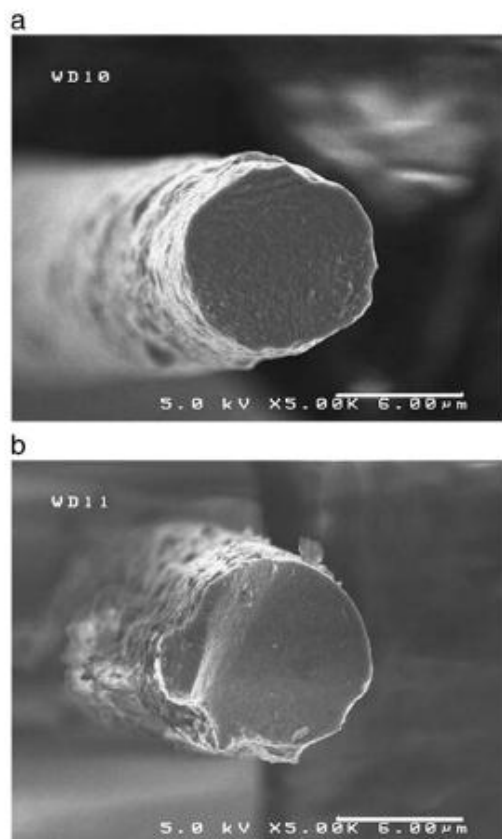


Fig. 5. SEM images of raw broken sections of oxidized carbon fibers at 1850 °C during 5 s: (a) carbon fiber without initial coating and (b) carbon fiber with initial Hf-Ta coating.

deposited material) shows the influence of the temperature on the microstructure of deposit for a pressure fixed at 0.5 Pa [5]. Both deposited materials have a melting point of  $T_m = 2200$  °C. For a coating temperature around 25 °C, the low value of  $\alpha$  ( $\alpha \leq 0.1$ ) is

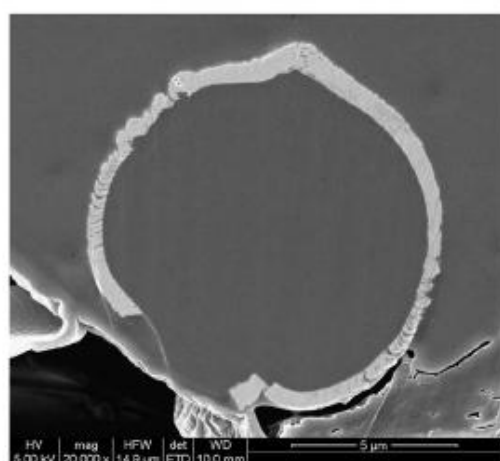


Fig. 6. SEM images (BSE) of cross polished sections of Hf-Ta coating tested at a temperature of  $1800 \pm 50$  °C under oxidized atmosphere for 5 s.

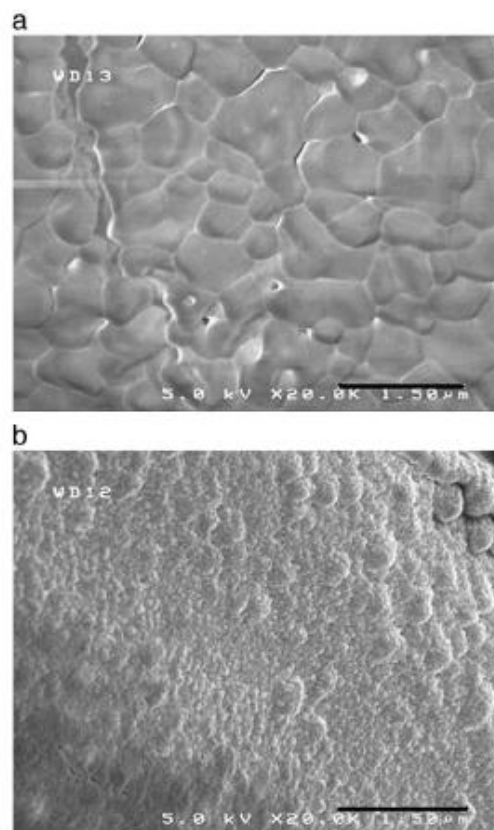


Fig. 7. SEM images of the surface microstructure: (a) hafnium deposit and (b) Hf-Ta alloy deposit.

related to a porous structure characterized by columnar grains separated by small cavities. On the contrary, for the coating temperatures around 250 °C, 500 °C and 700 °C, the values of  $\alpha$  ( $0.31 \leq \alpha \leq 0.4$ ) correspond to a structure characterized by fibrous grains, densely packed together. The deposit microstructure of faces directly exposed to the plasma is in agreement with the theoretical description of microstructure for the chosen substrate temperatures.

During the heating of fibers, the zones of the overlapping of coatings reach the highest temperature, promoting the increase of the value of  $\alpha$ . However, in these zones, the deposit microstructure corresponds to a low value of  $\alpha$ : a porous structure characterized by columnar grains separated by cavities. So, the temperature is not the predominant parameter of the microstructure on these areas. Indeed, the surface of these zones is not perpendicular to plasma direction: the bidimensional diffusion of deposited atoms is limited, promoting a microstructure characterized by columnar growth.

#### 4.2. Effect of carburization on metallic PVD coatings at a very high temperature

During the carburization process, with the introduction of tantalum, the coating presents a good toughness and is strongly bonded with the carbon fiber. The deposit becomes thicker with the conversion of carbon from the fiber into carbide. It is accompanied by a rise in the molecular volume of atoms. For example, the HfC molecular volume ( $15.61 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ) is higher than that of Hf alone ( $9.35 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ). The carbide grains should grow along three dimensions. But the grain size decreases with the presence of tantalum. The TaC molecular volume



(11.62 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>) is lower than the HfC's. TaC carbide limits the three-dimensional growth of HfC carbide grains.

At very high temperatures, a carburization process can be expected to follow the Kirkendall model with a preferential diffusion of smaller atoms (and porosity creation along a diffusion interface). In this system, carbon and metallic elements seem to diffuse simultaneously and no porosity at the coating/fiber interface is observed. The theoretical values of thickness variations of coatings and consumed carbon from the fiber can be easily calculated in the case of stoichiometric carbide formation (Fig. 8).

Firstly, the volume per surface unity (SU) of coating (V<sub>M/SU</sub>) is directly related to the deposited thickness of metallic layer, by taking into account the cylindrical geometry:

$$V_{M/SU} = [(R_i + e_M)^2 - R_i^2] \Pi \quad (1)$$

with:

- initial radius carbon fiber:  $R_i = 11 \pm 1 \mu\text{m}$
- dense metallic deposit thickness:  $e_M = 750 \pm 100 \text{ nm}$ .

The amount of mole in the metallic deposit ( $n_{M/SU}$ ) is deduced from the Eq. (1):

$$n_{M/SU} = [(R_i + e_M)^2 - R_i^2] \Pi \times \rho_M / M_M \quad (2)$$

with:

- density of deposited metal:  $\rho_M = 13.09 \text{ g cm}^{-3}$  for Hf and  $\rho_M = 14.03 \text{ g cm}^{-3}$  for Hf-27 wt% Ta
- atomic weight of deposited metal:  $M_M = 178.5 \text{ g mol}^{-1}$  for Hf and  $M_M = 179.1 \text{ g mol}^{-1}$  for Hf-27 wt% Ta.

The volume per surface unity of consumed carbon in the fiber (V<sub>C/SU</sub>) is given by the following expression:

$$V_{C/SU} = (R_i^2 - R_f^2) \Pi = n_C \times M_C / \rho_C \quad (3)$$

with:

- final radius carbon fiber:  $R_f$
- density of carbon fiber:  $\rho_C = 1.61 \text{ g cm}^{-3}$
- atomic weight of carbon:  $M_C = 12 \text{ g mol}^{-1}$ .

Since the formed carbide is stoichiometric, the consumed carbon thickness ( $e_c$ ) can be expressed in the function of the initial thickness

of the metallic coating or respectively of the amount of metallic atoms, by taking into account the cylindrical geometry:

$$e_c = R_i - R_f = R_i - [R_i^2 - n_{M/SU} \times M_C / (\rho_C \times \Pi)]^{1/2} \quad (4)$$

The volume per surface unity (SU) of the formed carbide (V<sub>MC/SU</sub>) is directly related to the thickness of the carbide layer or respectively of the amount of metallic atoms, by taking into account the cylindrical geometry:

$$V_{MC/SU} = (R_t^2 - R_f^2) \Pi = n_{M/SU} \times M_{MC} / \rho_{MC} \quad (5)$$

with:

- total radius of coated fiber after annealing test:  $R_t$
- density of formed carbide:  $\rho_{MC} = 12.2 \text{ g cm}^{-3}$  for Hf and  $\rho_{MC} = 12.9 \text{ g cm}^{-3}$  for Hf-27 wt% Ta
- atomic weight of formed carbide:  $M_{MC} = 190.5 \text{ g mol}^{-1}$  for Hf and  $M_M = 191.15 \text{ g mol}^{-1}$  for Hf-27 wt% Ta.

So the thickness of the formed carbide ( $e_t$ ) is given by:

$$e_t = R_t - R_f = [R_f^2 + n_{M/SU} \times M_{MC} / (\rho_{MC} \times \Pi)]^{1/2} - R_f \quad (6)$$

With :  $R_f = [R_i^2 - n_{M/SU} \times M_C / (\rho_C \times \Pi)]^{1/2}$ .

After the carburization process, for both metallic coatings, hafnium and Hf-Ta alloy, the thicknesses of consumed carbon fibers are  $430 \pm 60 \text{ nm}$  and  $460 \pm 60 \text{ nm}$  respectively. The calculated thicknesses of both coatings are  $895 \pm 120 \text{ nm}$  and  $900 \pm 120 \text{ nm}$  respectively. These values are calculated with an initial coating thickness corresponding to the thickness of dense deposit (on the faces exposed straight to the plasma direction).

After annealing, for both coatings, hafnium and Hf-Ta alloy, dense layers are  $850 \pm 100 \text{ nm}$  thick and the thickness of consumed carbon fibers is  $450 \pm 50 \text{ nm}$  (measures realized by SEM). The experimental results are in agreement with the theoretical results for dense deposits. A significant part of carbon from the fiber is converted into carbide. However, carbon consumption is not homogeneous around the fiber due to the presence of debonded deposit zones. For the porous zones of coating, the experimental thicknesses are thinner than the theoretical ones since the local volume of deposits cannot be accurately estimated, due to the porosity.

#### 4.3. Mechanism oxidation of PVD metallic coating

##### 4.3.1. Effect of Ta on oxidation resistance of coating

With the introduction of tantalum, the oxidized coating presents a better toughness and is more bonded with the carbon fiber than hafnium oxide. This observation is in agreement with the result of Marnoch. The oxidation resistance of the Hf-Ta alloy is related to the stabilization of the dense high temperature tetragonal form of hafnia by tantalum oxide. The formation of this dense tetragonal solid solution phase is expected to contribute to reduce the amount of oxygen diffusing through the oxide. In addition, the tetragonal-monoclinic phase inversion is virtually avoided by the formation of the solid solution tetragonal oxide, in the HfO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system.

The oxidation of pure hafnium coating is related to grain growth due to the higher molecular volume of HfO<sub>2</sub> (21.74 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>) than the Hf one (9.35 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>). According to Marnoch's studies [1], during the oxidation of Hf-Ta, tantalum should firstly be strongly oxygen deficient due to the preferential oxidation of the hafnium. Ta molecular volume (10.9 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>) should not change and remain much lower than the HfO<sub>2</sub> molecular volume. So, during oxidation, the introduction of tantalum enables to limit grain growth in the deposit.

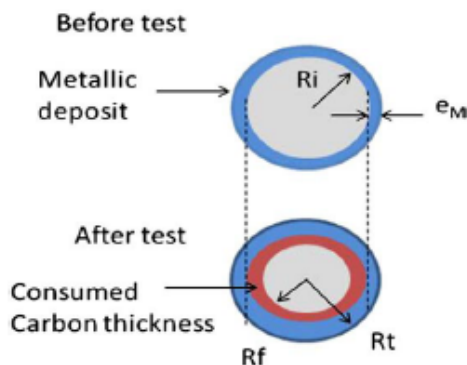


Fig. 8. Schematic representation of the section of the metallic deposit on carbon fiber tested at temperature 1850 °C under high vacuum for 5 s.

#### 4.3.2. Effect of carburization on oxidation resistance of coating

During oxidation of many carbides, for a lower oxygen partial pressure, the thermodynamic equilibrium and experimental results show that the oxidation of carbide may lead to an oxide in equilibrium with free carbon [6–8]. In our case, no information allows to conclude if the oxidation and the carburization occur simultaneously or if the carburization occurs before the oxidation in the metallic coating. So, the oxidation of carbide rather than the oxidation of metal ought to be studied. The oxidation of HfC generates CO and CO<sub>2</sub> gas formation and solid HfO<sub>2</sub> oxide. Characteristic pores for this gas evacuation through HfO<sub>2</sub> are created. Regarding the experimental observations, the porosity in the oxidized hafnium and Hf-Ta coatings could suggest a prior formation of carbides in the coating.

#### 5. Conclusion

During sputtering process, an optimization of deposition temperature allows to obtain continuous and bonded metallic coatings around the carbon fibers. At 250 °C, the carbide is presented at the interface metallic coating/carbon fiber promoting chemical bond between the deposit and the fiber. The coating microstructure is characterized by columnar growth.

During annealing at 1800 °C, a part of carbon from the fiber is converted into carbide in the coatings without porosity formation at the metal/carbon diffusion interface. For both coatings, the whole carburization of deposits is obtained. The Hf-27 wt.% Ta coating presents a good toughness and is strongly bonded with the carbon fiber.

During oxidation, the presence of Ta allows to limit the tetragonal–monoclinic phase transition of HfO<sub>2</sub> and to enable to limit the grain growth in the oxidized deposit.

Both metallic coatings, hafnium and Hf-27 wt.% Ta alloy, fabricated by sputtering equipment, are continuous around the carbon fiber and are adequately thick in order to use them like protective coatings during oxidation tests at a very high temperature. Moreover, the deposit microstructure on the areas of overlapping coatings (due to PVD fabrication process in two steps) does not seem to have a harmful impact on resistance oxidation at 1850 °C for 5 s.

#### References

- [1] K. Marnoch, High temperature oxidation resistant hafnium tantalum alloys, *J. Met.* 17 (11) (1965) 1225–1231.
- [2] M.M. Opeka, Oxidation-based materials selection for 2000 °C +hypersonic aer-surfaces: theoretical considerations and historical experience, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 5887–5904.
- [3] M.L.C. Patterson, Advanced HfC-TaC oxidation resistant composite rocket thruster, *Mater. Manuf. Process.* 11 (3) (1996) 367–379.
- [4] A. Michaux, Young's modulus, thermal expansion coefficient and fracture behavior of selected Si–B–C based carbides in the 20–1200 °C temperature range as derived from the behavior of carbon fiber reinforced microcomposites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 3551–3560.
- [5] J.A. Thornton, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 7 (1977) 239–260.
- [6] P.J. Jorgensen, Effect of oxygen partial pressure on the oxidation of silicon carbide, *J. Am. Ceram. Soc.* 43 (4) (1960) 209–212.
- [7] T. Narushima, High-temperature passive oxidation of chemically vapor deposited silicon carbide, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (8) (1989) 1386–1390.
- [8] Z. Zheng, Oxidation of single-crystal silicon carbide, Part II. Kinetics model, *J. Electrochem. Soc.* 137 (9) (1990) 2812–2816.



## Oxidation mechanism of ZrB<sub>2</sub>-SiC tested in a solar furnace above 2200°C

Anne-Sophie Andreani<sup>1,a</sup>, Francis Rebillat<sup>1,b</sup>, Angéline Poulon-Quintin<sup>2,c</sup>

<sup>1</sup> Université Bordeaux1, LCTS, UMR 5801 (CNRS-SAFRAN-CEA-UB1), 3 allé de la Boétie, 33600 Pessac, France

<sup>2</sup> CNRS, Université Bordeaux, ICMCB, 87 avenue Dr. Schweitzer, 33608 Pessac, France

<sup>a</sup> andreani@lcts.u-bordeaux1.fr, <sup>b</sup> Rebillat@lcts.u-bordeaux1.fr,

<sup>c</sup> a.poulon@icmcb-bordeaux.cnrs.fr

**Keywords:** oxidation, solar furnace, ultra high temperature ceramics, ZrB<sub>2</sub>-SiC, composite C/C

**Abstract.** The solar furnace is a heating system based on concentrated sunrays on the material surface. It is an original method for testing ultra-high-temperature ceramics (UHTC) at very high temperature (above 2200°C) in air with an exposure time of several minutes. In this study, the solar flux is 15.5 MW.m<sup>-2</sup> with a homogeneous exposed surface of 10 mm<sup>2</sup>. A large temperature-time composition parameters space is covered producing a large set of oxidized samples. Massive cylindrical specimens of UHTC materials are prepared by spark plasma sintering at 1900°C under a pressure of 100 MPa for 5 minutes. Then, samples are tested in air from 1750°C up to 2400°C with dwell times varied from 1 to 5 min. During oxidation of ZrB<sub>2</sub>-SiC (20%vol) material, the formed and known complex oxide scale identified from literature is easily reproduced using this method. It consists of a thin outer silica layer and zirconia columnar layer with a region of SiC depleted zone in ZrB<sub>2</sub> phase. The impact of the reduction of Si content is quantified and the coating ZrB<sub>2</sub>-20%vol SiC is tested as protection on C-C composite.

### Introduction

The zirconium and hafnium borides are potential candidates to be used as protective coatings of Carbon-Carbon composites [1, 2]. During oxidation ( $T > 2000^\circ\text{C}$ ), ZrB<sub>2</sub> and HfB<sub>2</sub> form: a porous solid oxide and a B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liquid phase ( $T_m = 450^\circ\text{C}$ ). However, almost all B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> evaporates at 1800°C [2]. In order to limit the volatility of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liquid, SiC is added to ZrB<sub>2</sub> or HfB<sub>2</sub> in order to form a borosilicate. This liquid phase is more stable than B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at high temperature, and conserves a sufficient low viscosity to fill up porosity in refractory oxide scale [1, 2]. ZrB<sub>2</sub>-SiC or HfB<sub>2</sub>-SiC oxidation leads to HfO<sub>2</sub> or ZrO<sub>2</sub> porous refractory oxide scale formation with viscous silica along outer top surface [1-3]. The composition containing 20%vol SiC shows the best compromise between the bond to the C-C composite and the oxidation resistance [3]. Above 2000°C, the effectiveness as a protection of these systems is reduced because of active SiC oxidation providing SiO and CO gases, and causing the reopening of pores in refractory oxide scale [3]. The solar furnace allows to heat samples with centimetric representative (size) in air at very high temperature. This paper describes the oxidation resistance of ZrB<sub>2</sub>-SiC materials heated with solar furnace at very high temperature. In addition, the optimization of the SiC content is studied in order to reduce harmful active oxidation effect of SiC in these systems. The tested materials are ZrB<sub>2</sub> with 20%vol SiC (named ZS20) and ZrB<sub>2</sub> with 7.5%vol SiC (named ZS7.5). In addition, the coating ZrB<sub>2</sub>-20%vol SiC is tested as protection for C-C composite (named ZSC20).

### Experimental procedures

**Elaboration by Spark Plasma Sintering (SPS).** Two kinds of ZrB<sub>2</sub>-SiC samples are elaborated by Spark Plasma Sintering (SPS): a monolithic sample and a C-C composite (supplied by Snecma Propulsion Solide, Safran group, France) coated with sample. The commercial powders used in this study are ZrB<sub>2</sub> (Neyco, particles diameter: 44 µm, purity: 99.5%) and SiC (Chempur, particles

diameter: 60  $\mu\text{m}$  and purity: 98.8%). In the case of ZSC20 elaboration, the C-C composite is put in the mold, wholly embedded by the powder (to get a 2 mm thick uniform coating below and above). Sintering is done under high vacuum with heating conditions: rise at 1900°C with a ramp of 100°C.min<sup>-1</sup>, then a dwell time for 5 min and finally, a temperature decrease down to 600°C in 30 min. An uniaxial stress of 100 MPa is progressively applied as soon as the temperature rise. After elaboration, the samples dimensions (with or without C-C composite) are 5 mm height and 15 mm in diameter.

**Oxidation test: solar furnace.** For oxidation tests, sample surfaces are subjected to a solar flow of 15.5 MW.m<sup>-2</sup> constant for 1 min up to 5 min. A homogeneous Infra Red radiation is obtained on 1 cm<sup>2</sup>. The temperature of surface material is measured by a monochromatic pyrometer calibrated for a surface emissivity of 1. The black body temperature (T<sub>cn</sub>) given by the pyrometer is lower than the real sample temperature. Experiment duration depends on the temperature value reached; respectively 1 min 30s for 2400°C, 1 min for 2000°C. When the solar flow is shuttered off, the cooling ramp is around 1000 °C.min<sup>-1</sup>. The tests are realized in air with P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> values ranging between 0.45 and 0.65 kPa.

**Physical and chemical characterizations.** The microstructures and the composition of samples are observed before and after oxidation tests (surfaces and sections) and analyzed by Scanning Electron Microscopy (Quanta 400 FEG, FEI), by X rays Diffraction (PW 1820 Bragg Brentano geometry  $\theta$ 2 $\theta$ , Philips) and by Electron Probe MicroAnalyser (EPMA Cameca SX 100). Unfortunately, no test is realized with several exposure times. So, the oxidation regime cannot be described by a parabolic or linear compartment. The rates of thickness oxide formation or of thickness material consumption are given for the dwell time at the maximum temperature (T<sub>cn</sub>) during oxidation test.





## Results

**Density and microstructure after Spark Plasma Sintering.** The final density of different materials is about 93%. Whatever the composition, microcracks are visible on samples, due to a high cooling rate at the end of sintering. The XDR analysis of ZS20 validates the presence of ZrB<sub>2</sub> and SiC. Repartition of elements shows that SiC powder grains are surrounded by ZrB<sub>2</sub> matrix. EPMA quantitative analysis of SPS samples validates the initial atomic ratio expected: Zr/Si=2.7 and Zr/Si= 8.1.

The ZSC20 samples present more microcracks than others due to a bad thermal stresses relaxation during the cooling. However, for the ZSC20 composite sample, the coating is bonded to the C-C composite without presence of cracks and pores at the coating/composite interface. Along this interface, no significant carbon diffusion from the C-C composite to the coating is noticed.

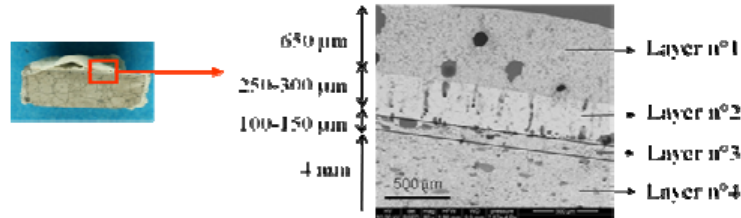
**Oxidation resistance of ZrB<sub>2</sub>-20%vol SiC at very high temperature.** The table 1 summarizes the test conditions realized in order to observe the degradation evolution of ZS20 materials with the temperature increase.

**Table 1.** Solar furnace test conditions for ZS20 samples

ZS20 n°1	ZS20 n°2	ZS20 n°3	ZS20 n°4
			
<b>T<sub>cn</sub> (°C) – Dwell time (min)</b>			
2400-3	2250-5	2000-1	1750-4

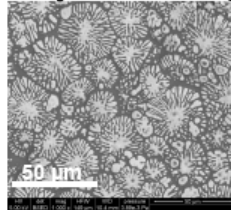
The ZS20 n°2 material in table 1 presents an important liquid and porous phase (figure 1). The ZS20 n°2 consumption is about 1.2±0.1 mm thick, that is one fifth of the initial sample thickness.

The observation of ZS20 section reveals a succession of oxides layers (about  $975 \pm 25 \mu\text{m}$  total thick) constituted of various morphologies and compositions (figure 1).



**Figure 1.** Optical photography and BSE -SEM image of ZS20 cross section after oxidation test ( $2250^\circ\text{C}$  in air, dwell time 5 min)

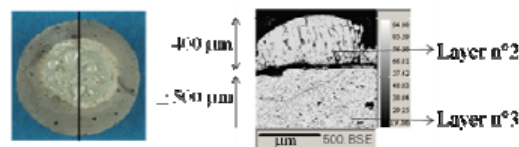
- The layer n°1 (figure 1) is constituted of  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{SiO}_2$ . It does not reveal  $\text{ZrSiO}_4$  phase under a crystallized state. Figure 2 shows the microstructure of this cooled liquid phase. Zirconia is crystallized from nuclei uniformly spread at the material surface (present at the test temperature). The grey color mainly corresponds to silica phase.



**Figure 2.** BSE-SEM image of the ZS20 top surface ( $2250^\circ\text{C}$  in air, dwell time 5 min)

- The layer n°2 (figure 1) is mainly constituted of  $\text{ZrO}_2$  with silicon traces. This silicon seems to be localized inside cylindrical pores of the  $\text{ZrO}_2$  layer. This microstructure confirms the hypothesis about gas ( $\text{SiO}$ ,  $\text{CO}$ ) evacuation through the porous columnar structure of  $\text{ZrO}_2$ .
- The layer n°3 (figure 1) is mainly constituted of porous  $\text{ZrB}_2$ . EPMA analyses confirm the lack of silicon in  $\text{ZrB}_2$  phase. This microstructure is explained by the active oxidation of  $\text{SiC}$ , responsible of  $\text{SiO}$ ,  $\text{CO}$  and/or  $\text{CO}_2$  gases formation.
- The layer n°4 (figure 1) corresponds to the initial composition of ZS20 with the  $\text{SiC}$  phase presence.

**Effect of  $\text{SiC}$  content on the oxidation mechanism of  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  at  $T_{\text{cn}}=2400^\circ\text{C}$ .** In comparison with ZS20 n°1 sample tested at  $T_{\text{cn}}=2400^\circ\text{C}$  for 3 min, the ZS7.5 sample is less porous for similar test conditions. Comparison between cross-section micrographs of oxidized samples, ZS7.5 seems to be more refractory than ZS20 n°1. A glassy phase also covers its surface (figure 3).



**Figure 3.** Optical photography (on top view) and BSE-SEM image of oxidized ZS7.5 cross section after oxidation test ( $2400^\circ\text{C}$  in air, dwell time 3 min)

The ZS7.5 material thickness reduction is  $1.4 \pm 0.1 \text{ mm}$ . Compared to the cross section of ZS20 n°2 sample, the same four layers are observable on figure 1. The main difference is the thickness of the layer 1 reduced down to  $1 \mu\text{m}$  ( $650 \mu\text{m}$  for ZS20 n°2) with negligible trace of silicon, whereas for ZS20 n°2,  $\text{SiO}_2$  presence has been validated for the top layer n°1.

**Oxidation test of  $\text{ZrB}_2\text{-20\%vol SiC}$  on C-C composite at  $T_{\text{cn}}=2600^\circ\text{C}$ .** The morphology of the oxidized coating top surface as well as the succession of layers are similar to those observed for

ZS20. The temperature reached is higher leading to the consumption of  $1.6 \pm 0.2$  mm, that is 75% of the initial coating thickness. However, the C-C composite remains protect.

No crack and pore attests to the ZS20 coating bonding with the C-C composite after oxidation. EPMA analysis shows silicon diffusion ( $5 \pm 0.5$  %at) into porous  $ZrB_2$  phase and inside the C-C composite.

## Discussion

### Oxidation mechanism of $ZrB_2$ -20%vol SiC for temperatures between 1800°C and 2250°C.

According to this study, when temperatures are between 1800°C and 2250°C in air, the schematic representation of  $ZrB_2$ -20%vol SiC oxidation mechanism can be represented as presented figure 4.a. At the material/oxide interface, SiC is oxidized with the SiO, CO/CO<sub>2</sub> gas formation due to the low oxygen pressure. The high pressure of the formed gases favors their elimination toward the surface through the porous  $ZrO_2$  layer generated by  $ZrB_2$  oxidation. For the top surface, where the oxygen pressure is high, SiO<sub>(g)</sub> undergoes a passive oxidation allowing the liquid silica formation (figure 4.a). Silica combines with B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gas (generated by  $ZrB_2$  oxidation) to form borosilicate glass. But B<sub>2</sub>O<sub>3(g)</sub> preferentially evaporates from the scale surface, and the outer glass becomes enriched with SiO<sub>2</sub>. On one hand, the presence of a liquid oxide is essential in order to fill up porosity and to keep a minimum oxygen flow to the material (active oxidation of SiC must be avoided). On the other hand, the presence of liquid oxide favors the departure of the gaseous products from the material/oxide interface in order to avoid an accumulation and a high pressure on this interface). That's why the evaporation of boria does not catastrophically disrupt the oxide scale because of its dissolution in silica [3]. Moreover, the new formation of SiO<sub>2</sub> from SiO vapor suggests a cyclic protective/non-protective scale-forming sequence allowing the good lifetime of  $ZrB_2$ -20%vol SiC for this range of temperatures in air [3].

However the oxidation mechanism occurring at the top surface requires to control the SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> ratio to limit the amount of the liquid phase (a liquid phase is more permeable to oxygen than a solid phase) [4].

The microstructure of the outer layer (figure 2) is in agreement with the expected phases equilibria: rich-ZrO<sub>2</sub> grains (no silica detected) are developed under needle form of 6 μm length around a nucleus with a diameter of 6 μm. The whole is drowned in SiO<sub>2</sub> matrix (partially crystallized during the cooling). In addition, the efficient stabilization of SiO<sub>2</sub> by ZrO<sub>2</sub> is not established. The vaporization of SiO<sub>2</sub> can be supposed quicker than the reaction with ZrO<sub>2</sub> allowing the partial chemical stabilization of SiO<sub>2</sub> (low amount of silica in relation to the quantity of consumed SiC).

In  $ZrB_2$ -20%vol SiC, boron contributes to B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formation which: no react with ZrO<sub>2</sub> and allows glass formation and evaporation without the oxide scale disruption.

**Oxidation mechanism of  $ZrB_2$ -20%vol SiC above 2400°C.** When temperature reaches 2400°C (figure 4.b), silica is thermo chemically instable and is evaporated, ( $P_{SiO_2} > 50$  Pa calculated in atmospheric pressure) [4]. The silica does not insure the role of oxygen barrier. In addition, the thermal barrier is composed of ZrO<sub>2</sub> but due to the react between ZrO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> forming a liquid phase, there is a progressive disruption of this layer. On the material/oxide interface, active oxidation of SiC is accelerated. The SiC depletion zone in  $ZrB_2$  is large and porous due to the SiO, CO/CO<sub>2</sub> gases evacuation. Indeed, the silica is unstable under low oxygen pressure and is decomposed under SiO gas (reaction 1), at  $P_{O_2} < 500$  Pa and at  $T = 2227^\circ C$ .



With the consequence that the SiC is not protected by silica and is quickly consumed by oxygen (active oxidation of SiC).

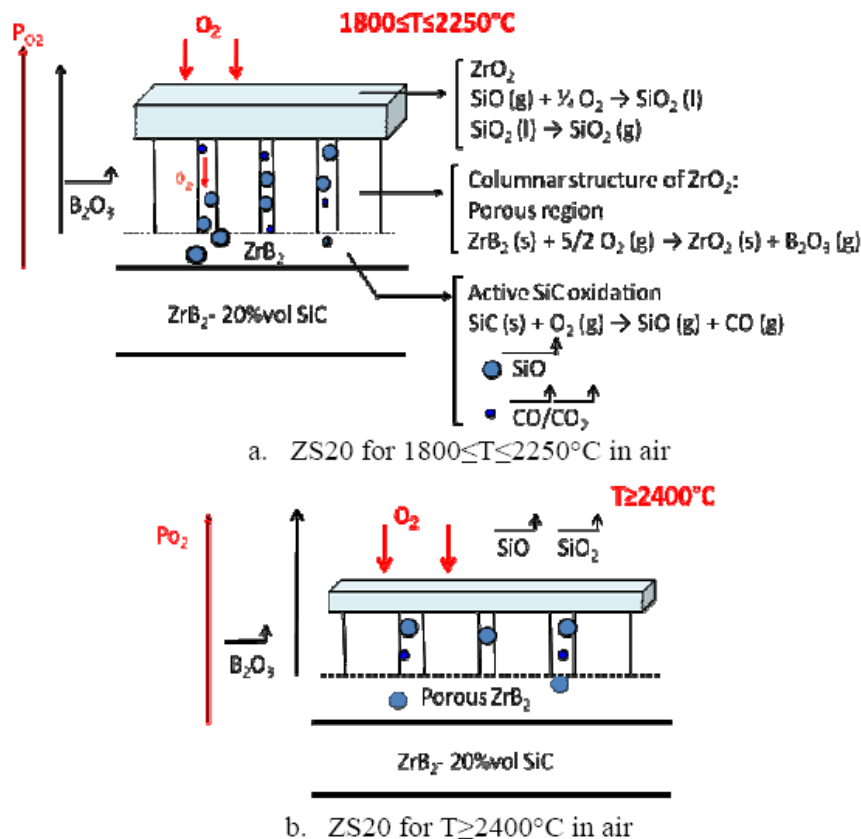
**Effect of SiC content on the oxidation mechanism of  $ZrB_2$ -SiC above 2400°C.** In  $ZrB_2$ -SiC material, a decrease of the SiC amount allows to conserve the ZrO<sub>2</sub> refractory phase. The silica

amount is very low: (i) at  $T \geq 2400^\circ\text{C}$ , the silica is thermo chemically instable and (ii) the initial SiC amount is lesser than the one in ZS20 (respectively the one of formed  $\text{SiO}_2$ ).

In addition, at this test temperature, because of active oxidation of SiC in the material, the self-healing by silica is not observed in comparison with ZS20 tested at  $T_{\text{cn}}=2250^\circ\text{C}$ . The oxidation rates are thermo activated and the residual  $\text{ZrO}_2$  layer is thicker than the one in ZS20 tested at  $2400^\circ\text{C}$ . The  $\text{ZrO}_2$  conserves the role of thermal barrier.

For ZS7.5 compared to ZS20, when the SiC amount decreases, the theoretical residual amount of pores decreases from 20% to 7.5% volume due to the  $\text{SiO}$ ,  $\text{CO}/\text{CO}_2$  gases evacuation. After cooling, in ZS7.5, the  $\text{ZrB}_2$  layer is dense because the sample crumbling does not occur on contrary to ZS20 tested at  $T \geq 2400^\circ\text{C}$ .

As a conclusion for  $T \geq 2400^\circ\text{C}$ , the silica phase contributes to oxygen consumption in  $\text{ZrB}_2$ . The decrease of SiC amount allows to improve the oxidation resistance of  $\text{ZrB}_2$ -SiC materials.



**Figure 4.** Schematic representation of ZS20 and ZS7.5 oxidation mechanism for  $1800 \leq T \leq 2250^\circ\text{C}$  and  $T \geq 2400^\circ\text{C}$ , in air and for 3 min

## Conclusion

The microstructure and composition of  $\text{ZrB}_2$ -20vol% SiC tested with a solar furnace are in agreement with theoretical oxidation mechanism identified in air for  $T > 2000^\circ\text{C}$  [2]. The oxide scale architecture highlights the active/passive cyclic oxidation of SiC through the porous and refractory  $\text{ZrO}_2$  layer. The microstructure of  $\text{ZrB}_2$ -20vol% SiC tested at  $T > 2250^\circ\text{C}$  presents a low amount of protective silica associated to  $\text{ZrO}_2$  and a SiC depletion zone in  $\text{ZrB}_2$  close to oxide/material interface. If  $T > 2400^\circ\text{C}$ , the reduction of the SiC amount improves the oxidation resistance as observed for  $\text{ZrB}_2$ -7.5vol% SiC. Moreover, at  $T > 2600^\circ\text{C}$  in air for 3 min, a C-C composite can be protected by a  $\text{ZrB}_2$ -20vol% SiC coating of 2 mm thick.



**References**

- [1] M.M. Opeka, I.G. Talmy, J.A. Zaykoski, *Journal of materials sciences*, Vol. 39 (2004), p. 5904
- [2] T.A. Parthasarathy, R.A. Rapp, M. Opeka, R.J. Kerans, *Acta Materialia*, Vol. 55 (2007), p. 5999
- [3] S.R. Levine, E.J. Opila, M.C. Halbig, J.D. Kiser, M. Singh, J.A. Salem, *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 22 (2002), p. 2757
- [4] J.Han, P.Hu, X. Zhang, *Composites Science and technology*, Vol. 68 (2008), p. 799

# Oxidation tests, in a solar furnace above 2300K in air, on ZrB<sub>2</sub>-SiC materials

Anne-Sophie Andreani<sup>1</sup>, Francis Rebillat<sup>1</sup>, Angéline Poulon-Quintin<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Université Bordeaux, LCTS, UMR 5801 (CNRS-SAFRAN-CEA-UB1), Pessac, France

<sup>2</sup> CNRS, Université Bordeaux, ICMCB, Pessac, France

## 1. Introduction

At very high temperature and in oxidizing atmosphere, zirconium and hafnium borides can be used as protective coatings of Carbon-Carbon composites [1-2]. ZrB<sub>2</sub> and HfB<sub>2</sub> compounds form, in oxidizing atmosphere at high temperature (above 2000°C) porous solid oxides and a B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liquid phase (melting point about 450°C). However, almost all B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide evaporates at 1800°C [1]. In order to obtain a decrease of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liquid volatility, SiC is added to ZrB<sub>2</sub> or HfB<sub>2</sub> in order to form a borosilicate [2-3-4]. In literature, composition with 20vol% SiC has been identified as the best compromise between the bond to the C-C composite and the oxidation resistance [2-5]. This paper describes the oxidation resistance of ZrB<sub>2</sub>-SiC materials at very high temperature (above 2200°C). The tested compositions are ZrB<sub>2</sub> with 20vol% SiC (named ZS20) and ZrB<sub>2</sub> with 7.5vol% SiC (named ZS7.5). The coating ZrB<sub>2</sub>-20vol% SiC is also tested as an oxidation protection of C-C composite (named ZSC20).

## 3. Experimental procedures

### 3.1. Elaboration

Two kinds of ZrB<sub>2</sub>-SiC samples are fabricated by Spark Plasma Sintering (SPS): a monolithic sample and a C-C composite (supplied by Snecma Propulsion Solide, Safran group, France) coated with sample. The commercial powders used in this study are ZrB<sub>2</sub> (Neyco, particles diameter: 44 µm, purity: 99.5%) and SiC (Chempur, particles diameter: 60 µm and purity: 98.8%). In the case of ZSC20 elaboration, the C-C composite is put in the mold, wholly embedded by the powder (to get a 2 mm thick uniform coating below and above). Sintering is done under high vacuum with heating conditions [7-8]: rise at 1900°C with a ramp of 100°C.min<sup>-1</sup>, then a dwell time for 5 min and finally, a temperature decrease down to 600°C in 30 min. An uniaxial stress of 100 MPa is progressively applied as soon as the temperature rise. After elaboration, the samples dimensions (with or without C-C composite) are 5 mm height and 15 mm in diameter.

### 3.2. Oxidation test: solar furnace

For oxidation tests, sample surfaces are subjected to a solar flow of  $15.5 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}$  constant for 1 min up to 5 min. A homogeneous Infra Red radiation is obtained on  $1 \text{ cm}^2$ . The temperature of surface material is measured by a monochromatic pyrometer calibrated for a surface emissivity of 1. The black body temperature ( $T_{\text{cn}}$ ) given by the pyrometer is lower than the real sample temperature. Experiment duration depends on the temperature value reached; respectively 1 min 30s for  $2400^\circ\text{C}$ , 1 min for  $2000^\circ\text{C}$ . When the solar flow is shuttered off, the cooling ramp is around  $1000 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . The tests are realized in air with  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  values ranging between 0.45 and 0.65 kPa.

### 3.3. Physical and chemical characterizations

The microstructures and the composition of samples are observed before and after oxidation tests (surfaces and sections) and analyzed by Scanning Electron Microscopy (Quanta 400 FEG, FEI), by X rays Diffraction (PW 1820 Bragg Brentano geometry  $\theta 2\theta$ , Philips) and by Electron Probe MicroAnalyser (EPMA Cameca SX 100).

## 4. Results



### 4.1. Density and microstructure

The final density is 93% for all samples. The XRD analysis confirms the presence of  $\text{ZrB}_2$  and SiC phases. Repartition of elements shows that SiC powder grains are surrounded by  $\text{ZrB}_2$  matrix. EPMA quantitative analysis of SPS samples validates the initial atomic ratio expected:  $\text{Zr/Si}=2.7$  and  $\text{Zr/Si}=8.1$ . The ZSC20 samples present more microcracks than others due to a bad thermal stresses relaxation during the cooling. However, for the ZSC20 composite sample, the coating is bonded to the C-C composite without presence of cracks and pores at the coating/composite interface. Along this interface, no significant carbon diffusion from the C-C composite to the coating is noticed.

### 4.2. Oxidation resistance of $\text{ZrB}_2$ -20%vol SiC at very high temperature

The table 1 summarizes the test conditions realized in order to observe the degradation evolution of ZS20 materials with the temperature increase.

Table 1. Test conditions for ZS20 samples

ZS20_1	ZS20_2	ZS20_3	ZS20_4
			
<b>Tcn (°C) – Dwell time (min)</b>			
2400-3	2250-5	2000-1	1750-4

When temperature is higher than 2000°C, the oxidized coating is composed of succession of layers as observable on figure 1. The ZS20\_2 consumption is one fifth of the initial sample thickness ( $1.2 \pm 0.1$  mm) and the oxidized layer thickness estimated is less than 1 mm.

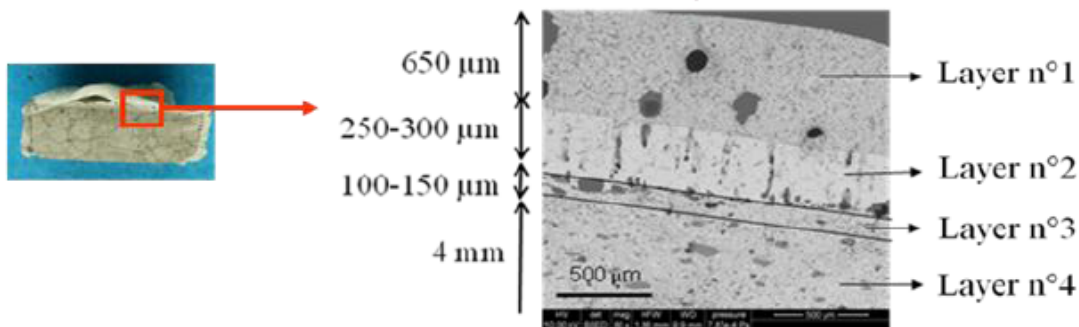


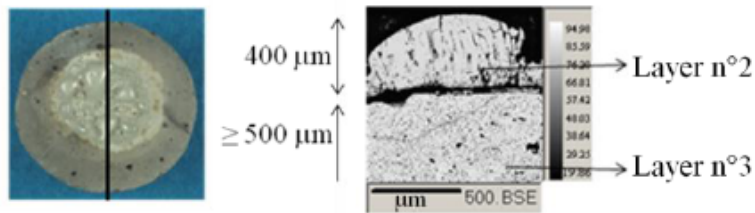
Figure 1. Optical photography and BSE-SEM image of a ZS20\_2 section after oxidation test (2250°C, in air, 5 min)

- The layer n°1 is constituted of  $ZrO_2$  and  $SiO_2$ .
- The layer n°2 is mainly constituted of  $ZrO_2$  with silicon traces inside the cylindrical pores.
- The layer n°3 is mainly constituted of porous  $ZrB_2$  without the presence of SiC
- The layer n°4: is composed of ZS20 material with the SiC presence.

The  $B_2O_3$  is volatilized due to its thermal instability and chemical reaction with water inside the oxide scale.

#### 4.3. Effect of SiC content on the oxidation mechanism of $ZrB_2$ -SiC at $T_{cn}=2400^\circ C$

In comparison with ZS20\_1, the ZS7.5 sample is less porous for the similar test conditions. Comparison between cross-section micrographs of oxidized samples, ZS7.5 seems to be more refractory than ZS20\_1. A glassy phase also covers its surface.



**Figure 2.** Optical photography (on top view) and BSE-SEM image of oxidized ZS7.5 cross section (2400°C, in air, 3 min)

The ZS7.5 material thickness reduction is  $1.4 \pm 0.1$  mm. Compared to the cross section of ZS20\_2 sample, the same four layers are observable on figure 2. The main difference is the thickness of the layer 1 reduced down to  $1 \mu\text{m}$  ( $650 \mu\text{m}$  for ZS20\_2) with negligible trace of silicon, whereas for ZS20\_2,  $\text{SiO}_2$  presence has been validated for the top layer n°1.

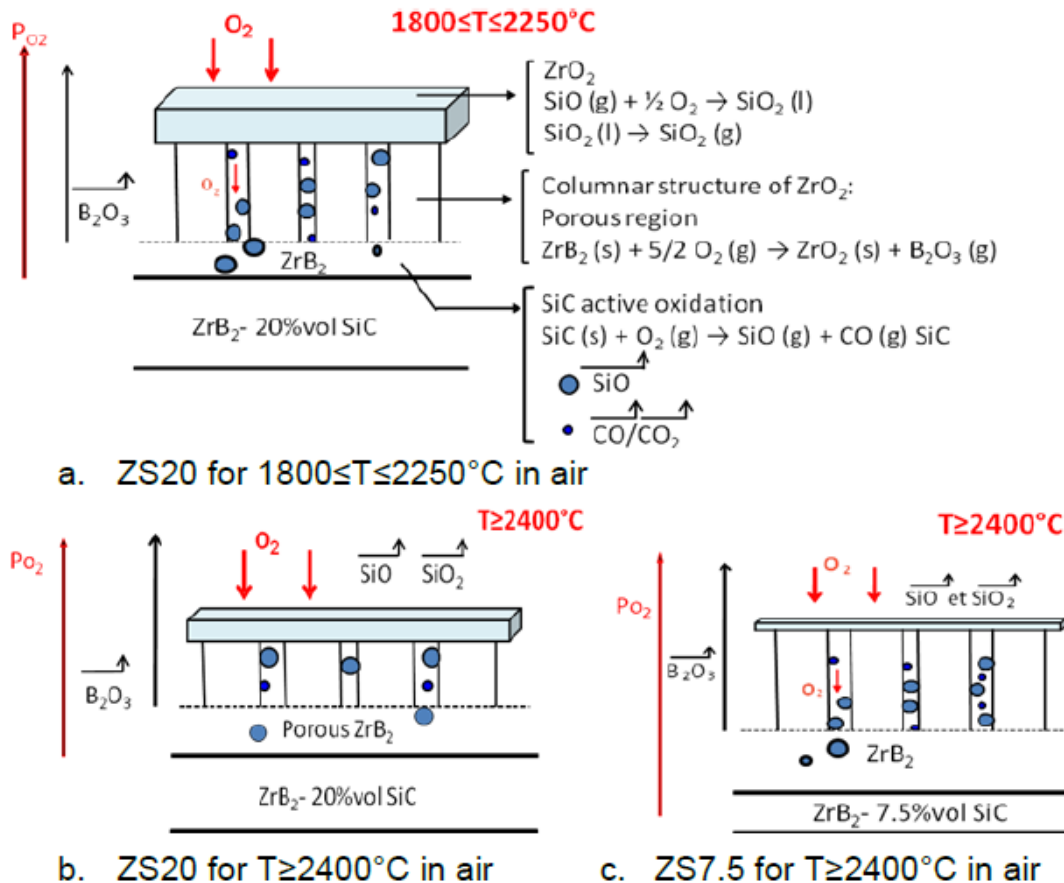
#### 4.4. Oxidation test of $\text{ZrB}_2$ -20%vol SiC on C-C composite at $T_{\text{cn}}=2600^\circ\text{C}$

The morphology of the oxidized coating top surface as well as the succession of layers are similar to those observed for ZS20. The temperature reached is higher leading to the consumption of  $1.6 \pm 0.2$  mm, that is 75% of the initial coating thickness. However, the C-C composite remains protect. No crack and pore attests to the ZS20 coating bonding with the C-C composite after oxidation. EPMA analysis shows silicon diffusion ( $5 \pm 0.5$  %at) into porous  $\text{ZrB}_2$  phase and inside the C-C composite.

## 5. Discussion

For temperatures between  $1800^\circ\text{C}$  and  $2250^\circ\text{C}$  in air, at the material/oxide scale interface, SiC is oxidized with the SiO and CO/CO<sub>2</sub> gases formation due to the low oxygen pressure (figure 3.a). At this interface, the high pressure of these gases favors their elimination toward the surface through the porous  $\text{ZrO}_2$  generated by  $\text{ZrB}_2$  oxidation. For the extreme top surface, where the oxygen pressure is higher, SiO gas undergoes a passive oxidation allowing the liquid silica formation (figure 3.a). On one hand, the presence of a liquid oxide is essential in order to fill up porosity in  $\text{ZrO}_2$  [4]. On the other hand, it favors the departure of the gaseous products from the material/oxide interface in order to avoid an accumulation and an increase of pressure. In addition, the  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$  ratio must be controlled in order to limit the amount of the liquid phase able to be formed as observable on  $\text{ZrO}_2$ - $\text{SiO}_2$  phase diagram [3] because a liquid phase is more permeable to oxygen than a solid phase [6]. However, the efficient stabilization of  $\text{SiO}_2$  by  $\text{ZrO}_2$  must be proved. Indeed, the vaporization of  $\text{SiO}_2$  can be supposed quicker

than the reaction with  $ZrO_2$  allowing the partial chemical stabilization of  $SiO_2$  (low amount of silica in relation to the quantity of consumed SiC). Oxidation of  $ZrB_2$  leads to the  $B_2O_3$  formation, oxide which not reacts with  $ZrO_2$  and form glass. The quick evaporation of boria oxide from the scale surface does not catastrophically disrupt the oxide scale because of its dissolution in silica [2].



**Figure 3.** Schematic representation of ZS20 and ZS7.5 oxidation mechanism for  $1800 \leq T \leq 2250^\circ\text{C}$  and  $T \geq 2400^\circ\text{C}$ , in air and for 3 min

For ZS20 (figure 3.b), for temperature higher than  $2400^\circ\text{C}$ , silica is thermochemically instable and is evaporated ( $P_{SiO_2} > 50$  Pa at  $2400^\circ\text{C}$  for atmospheric pressure) [3]. In addition, the silica is unstable under low oxygen pressure and is decomposed into SiO gas for  $P_{O_2} < 500$  Pa and  $2227^\circ\text{C}$ . The SiC phase is not protected by silica and is quickly consumed by oxygen (active oxidation of SiC). Silica does not ensure the role of oxygen barrier. On the material/oxide interface, active oxidation of SiC is accelerated in the ZS20 compared to ZS20 tested at  $2200^\circ\text{C}$ . The SiC depletion zone in  $ZrB_2$  is large and porous due to SiO, CO/CO<sub>2</sub> gas evacuation. However, when the SiC amount decreases, the theoretical residual amount of pores decreases from 20% to 7.5% volume in  $ZrB_2$  (respectively ZS20 and ZS7.5).

For ZS7.5 material (figure 3.c), a decrease of SiC amount allows to conserve the ZrO<sub>2</sub> refractory phase and its role of thermal barrier.

## 6. Conclusion

The microstructure and composition of ZrB<sub>2</sub>-20vol% SiC tested with a solar furnace are in agreement with theoretical oxidation mechanism identified in air for T>2000°C [2]. The oxide scale architecture highlights the active/passive cyclic oxidation of SiC through the porous and refractory ZrO<sub>2</sub> layer. The microstructure of ZrB<sub>2</sub>-20vol% SiC tested at T>2250°C presents a low amount of protective silica associated to ZrO<sub>2</sub> and a SiC depletion zone in ZrB<sub>2</sub> close to oxide/material interface. If T>2400°C, the reduction of the SiC amount improves the oxidation resistance as observed for ZrB<sub>2</sub>-7.5vol% SiC. Moreover, at T>2600°C in air for 3 min, a C-C composite can be protected by a ZrB<sub>2</sub>-20vol% SiC coating of 2 mm thick.

## References

- [1] T.A. Parthasarathy, R.A. Rapp, M. Opeka, R.J. Kerans, A model for the oxidation of ZrB<sub>2</sub>, HfB<sub>2</sub> and TiB<sub>2</sub>, *Acta Materialia*, 55, 2007, 5999-6010.
- [2] M.M. Opeka, I.G. Talmy, J.A. Zaykoski, Oxidation-based materials selection for 2000°C+hypersonic aerosurfaces : Theoretical considerations and historical experience, *Journal of materials sciences*, 39, 2004, 5887-5904.
- [3] J. Han, P. Hu, X. Zhang, oxidation-resistant ZrB<sub>2</sub>-SiC composites at 2200°C, *Composites Science and technology* 68, 2008, 799-806.
- [4] S.R. Levine, E.J. Opila, M.C. Halbig, J.D. Kiser, M. Singh, J.A. Salem, Evolution of ultra-high temperature ceramics for aeropropulsion use, *Journal of the European Ceramic Society*, 22, 2757-2767, 2002
- [5] S. Johnson, Processing, properties and arc jet oxidation of hafnium diboride/silicon carbide ultra high temperature ceramics, *Journal of materials science*, 39, 5925-5937, 2004
- [6] P. Hu, X. Zhang, J. Han, Ablation behavior of ZrB<sub>2</sub>-SiC ultra high temperature ceramics under simulated atmospheric re-entry conditions, *Composites Science and Technology* 68, 1718- 1726, 2008
- [7] F. Monteverbe, Ultra-high temperature HfB<sub>2</sub>-SiC ceramics consolidated by hot-pressing and spark plasma sintering, *Journal of alloys and compounds* 428, 2007, 197-205.
- [8] D. M. Hulbert, D. Jiang, D.V. Dudina, A. K. Mukherjee, The synthesis and consolidation of hard materials by spark plasma sintering, *Int. Journal of refractory Metals & Hard Materials* 27, 2009, 367-367.

## Mécanisme d'oxydation de $ZrB_2$ -SiC au four solaire au-dessus de 2200 ° C.

Anne-Sophie ANDREANI<sup>a</sup>, Francis REBILLAT<sup>a</sup> Angéline POULON-QUINTIN<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Université Bordeaux1, LCTS, UMR 5801 (CNRS-SAFRAN-CEA-UB1), Pessac, France

<sup>b</sup> CNRS, Université Bordeaux1, ICMCB, Pessac, France

### Résumé

Une méthode originale est utilisée pour tester le matériau  $ZrB_2$ -SiC (vol 20%) à très haute température (supérieures à 2200°C), à l'air ambiant et avec un temps d'exposition de plusieurs minutes. Le four solaire est un système de chauffage basé sur la concentration de rayons solaires sur la surface du matériau. Le flux solaire surfacique a une puissance d'environ 15.5 MW/m<sup>2</sup> sur une surface homogène de 10 mm<sup>2</sup>. Cette méthode permet de tester facilement une quantité d'échantillons importante dans une large gamme de température et de temps d'exposition. Les échantillons massifs de géométrie cylindrique sont préparés par frittage flash à 1900°C sous une pression de 100 MPa pendant 5 minutes. Grâce à cette méthode, les échantillons sont testés à une température supérieure à 2250°C pendant 5 minutes sous oxygène. L'architecture de l'oxyde complexe se formant pendant l'oxydation de  $ZrB_2$ -SiC est reproductible par cette méthode de test. Il se compose d'une couche mince de silice et de zirconium en couche externe, d'une zone de zirconium poreuse et fissurée, et d'une région de  $ZrB_2$  appauvri en SiC.

### Introduction

Pour améliorer la durée de vie en service à haute température et sous atmosphère oxydante (température d'au moins 2000°C pendant 3 min), les composites C/C peuvent recevoir une protection de surface constituée d'un matériau ultra réfractaire. Les critères de sélection de cette protection sont basés sur des données thermodynamiques et thermomécaniques rendant compte des problèmes de volatilisation des oxydes et de décohésion de la couche d'oxydes formée. En effet, le revêtement devra être stable chimiquement, compatible thermo mécaniquement et adhérent avec le composite C/C utilisé de la température ambiante à celle d'utilisation.

### Contexte et objectifs

Les diborures d'hafnium et de zirconium sont des candidats intéressants: ils ont une température de fusion de l'ordre de 3200°C, des densités faibles (6.09×10<sup>3</sup> kg/m<sup>3</sup> et 1.05×10<sup>4</sup> kg/m<sup>3</sup>), une dureté élevée, une haute conductivité électrique et thermique, une résistance aux chocs thermiques élevée et une bonne résistance à l'oxydation à haute température. Cependant,  $ZrB_2$  et  $HfB_2$  forment tous deux un oxyde réfractaire poreux à une température supérieure à 2000°C. En raison de sa température de fusion plus basse (d'environ 450 ° C), la phase liquide  $B_2O_3$  s'évapore quasi totalement lorsque la température est supérieure à 1400 ° C. C'est pourquoi, la phase de SiC a été rajoutée pour conduire à la formation d'une phase

liquide  $SiO_2$  moins volatile que  $B_2O_3$  à haute température et pouvant s'écouler dans les pores de la couche d'oxyde réfractaire. En adjoignant du SiC à  $HfB_2$  et  $ZrB_2$ , l'oxydation de ces composites conduit à un squelette réfractaire poreux de  $HfO_2$  ou de  $ZrO_2$  (résistant à la température) nappé en surface par une phase liquide visqueuse constituée de  $SiO_2$ , qui a la propriété de diminuer l'apport d'oxygène à la surface du revêtement, et donc de diminuer sa vitesse d'oxydation [3-6]. Des différentes compositions de  $ZrB_2$  ( $HfB_2$ ) + SiC fabriquées, celle comportant 20%vol de SiC semble présenter le meilleur compromis entre adhérence et résistance à l'oxydation [7]. L'adhérence est favorisée par une compatibilité chimique entre le composite et le revêtement, ainsi qu'une similitude entre leurs coefficients de dilatation. Une fois la température supérieure à 2000 ° C, la protection effective de  $ZrB_2$  ( $HfB_2$ ) + SiC est affaiblie en raison de l'oxydation active du carbure de silicium produisant  $SiO$  gazeux, [3]. Les principaux tests d'oxydations utilisés actuellement aux températures supérieures à 2000°C sont le four à arc, la torche oxyacétylène, le chauffage par effet joule et le four solaire [8]. Le four à arc est une méthode très onéreuse, la torche oxyacétylène génère des gaz oxydants complexes et beaucoup d'impuretés rendant difficile l'explication du mécanisme d'oxydation du matériau testé et enfin le chauffage par effet Joule est limité en température maximale atteinte. Le four solaire permet de tester des matériaux rapidement sous air ambiant à des températures très élevées. C'est pourquoi il est choisi pour donner une première évaluation des matériaux testés comme revêtements ultra réfractaires.

Le but de cet article est d'évaluer la résistance à l'oxydation du matériau  $ZrB_2$  + SiC et d'optimiser la teneur en SiC pour minimiser l'effet néfaste de l'oxydation active du SiC dans ce matériau. Les matériaux testés sont :  $ZrB_2$  + 20%vol SiC (noté ZS20),  $ZrB_2$  + 7.5%vol SiC (noté ZS7.5),  $ZrB_2$  + 20%vol SiC +composite C/C (noté ZSC20).

### Procédure expérimentale

#### Préparation des échantillons par frittage flash

Deux types d'échantillons  $ZrB_2$  + SiC sont élaborés : un matériau monolithique de revêtement et un composite enrobé dans le même matériau. Les caractéristiques des poudres commerciales utilisées dans cette étude sont présentées dans le tableau 1. Les mélanges de poudres sont réalisés dans un mélangeur gyroscopique pendant 2h. Ensuite, les poudres sont compactées dans un moule de graphite qui sera placé dans le four de frittage flash entre deux pistons. Dans le cas des mélanges  $ZrB_2$  + SiC avec la présence de composite, celui-ci est placé dans le moule de manière à être au centre de la pastille formée. Les pastilles



de composites C/C sont fournies par Snecma Propulsion Solide (Le Haillan, France) sont de diamètre 10 mm, d'épaisseur 2 mm et de densité  $1,2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ .

Le frittage est réalisé sous vide, pour limiter des réactions possibles entre les différents constituants d'un mélange. Les conditions de frittage de  $\text{ZrB}_2 + \text{SiC}$  sont issues de la littérature scientifique [9-13]. Les paramètres de température choisis sont : une montée à  $600^\circ\text{C}$  en 3 min, suivie d'une montée à  $1900^\circ\text{C}$  (température de frittage) avec une vitesse de  $100^\circ\text{C}/\text{min}$ , puis un palier à cette température pendant 5 min et enfin une descente à  $600^\circ\text{C}$  en 30 min puis l'arrêt du chauffage. Le choix de la vitesse de montée en température est optimisé de façon à éviter la croissance intergranulaire provoquant une porosité intragranulaire difficile à faire disparaître. En effet, la diffusion en volume est plus lente que celle au joint de grain. Une pression de 100 MPa est appliquée dès le début de la montée en température à  $600^\circ\text{C}$  pour refermer la majorité des pores présents et éviter la présence de chemins privilégiés lors du passage du courant qui créeraient une hétérogénéité de densification dans le matériau après le frittage flash. Un matériau dense est globalement obtenu où le contact entre les grains est optimal. Le refroidissement contrôlé permet d'éviter la présence de fissures et de microfissures formées par relaxation des contraintes résiduelles d'origine thermique et de changement de structure.

Après élaboration, les échantillons avec ou sans présence du composite, sont des pastilles de 15 mm de diamètre et de 5 mm d'épaisseur. Avant le test d'oxydation, les échantillons sont polis et nettoyés à l'éthanol dans un bac à ultrasons. Leur compacité respective est mesurée par un pycnomètre à hélium.

Poudres (Source)	Diamètre des particules ( $\times 10^{-6} \text{ m}$ )	Pureté (%)
$\text{ZrB}_2$ (Neyco)	44	99,5
$\text{SiC}$ (Chempur)	60	98,8

Tableau 1. Caractéristiques des poudres utilisées pour la préparation des échantillons  $\text{ZrB}_2 + \text{SiC}$ .

### Le test d'oxydation au four solaire

Le four solaire est un système fondé sur la concentration par des miroirs réfléchissants des rayonnements lumineux émis par le soleil pour le chauffage de la surface des matériaux. Il permet des montées en température très rapides et d'atteindre des températures très élevées sous air ambiant ou sous atmosphère contrôlée.

L'échantillon est placé dans la zone focale du four de manière à avoir une irradiation sur  $1.6 \text{ cm}^2$ , homogène sur environ 80% de cette surface. Il est disposé sur une platine d'aluminium refroidie par un circuit d'eau. Seuls les phénomènes intervenant sur la surface chauffée de l'échantillon sont étudiés, le gradient de température présent dans l'échantillon ne sera pas pris en compte pour l'interprétation des tests.

La mesure de température en surface de l'échantillon est réalisée par un pyromètre optique calibré avec une émissivité de 1. Il donne alors une lecture de la

température de corps noir inférieure à la température réelle de l'échantillon.

L'objectif du test d'oxydation au four solaire est de soumettre des échantillons à un flux solaire incident constant de  $970 \text{ W.m}^{-2}$ . Lorsque la température corps noir (notée  $T_{cn}$ ) de la surface de l'échantillon se stabilise, le chauffage est maintenu constant pendant 3 min. Le refroidissement à température ambiante n'est pas contrôlé : lors de la coupure du flux solaire, la rampe de descente en température est de l'ordre de  $1000^\circ\text{C}/\text{min}$ . Le matériau subit une trempe et conserve la microstructure et la composition chimique obtenues à très haute température. Les tests sont réalisés sous air ambiant à  $16^\circ\text{C}$  avec  $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$  compris entre 0.45 et 0.65 kPa.

### Techniques de caractérisations

Les microstructures et les compositions chimiques des échantillons avant test, des surfaces et des sections verticales oxydées des échantillons après test, sont observées et étudiées au Microscope Electronique à Balayage, à la microsonde de Castaing et par diffraction des Rayons X. Le MEB permet de regarder les défauts et la répartition des phases par contraste chimique. La microsonde apporte une analyse chimique quantitative et valide les compositions initiales ainsi que celles apparues lors de l'oxydation et leurs localisations. La diffraction des RX permet de connaître les phases présentes dans les pastilles avant et après oxydation.

## Résultats et discussion

### Densité et microstructure des échantillons

L'intérêt de l'élaboration par frittage flash est de densifier les mélanges de poudres pour obtenir des matériaux massifs avec une porosité minimale par un frittage rapide et non réactif afin de conserver la composition initiale des mélanges de poudre avec un rapport atomique  $\text{Zr}/\text{Si}=2.7$ .

Matériaux	Compacité (%)
ZS20	93
ZS7.5	92
ZSC20	93
ZSC7.5	92

Tableau 2. Valeurs des compacités calculées pour les matériaux  $\text{ZrB}_2 + \text{SiC}$  frittés.

La compacité finale des différents matériaux  $\text{ZrB}_2 + \text{SiC}$  (tableau 2) est de l'ordre de 93%. La présence des petites fissures sur l'échantillon de  $\text{ZrB}_2 + \text{SiC}$  est due à une vitesse de refroidissement en fin de frittage trop rapide.

L'analyse du spectre RX de ZS20 confirme la présence des composés initiaux  $\text{ZrB}_2$  et  $\text{SiC}$ , et révèle des traces de carbone libre et de  $\text{SiO}_2$ . La présence de  $\text{B}_4\text{C}$  et  $\text{ZrC}$  n'est pas clairement établie. Cette contamination de surface en carbone est due à l'utilisation de papyex lors du frittage. Il n'y a donc pas de réaction entre les différents constituants lors du frittage flash.

La répartition des éléments est en accord avec la granulométrie des poudres utilisées. Sur une surface de l'ordre de  $1.5 \text{ cm}^2$ , l'analyse quantitative montre que le ratio atomique de  $\text{Zr}/\text{Si}=2.7$  est conservé après frittage des poudres. Ainsi, la surface exposée au flux solaire conserve la composition initiale du mélange de poudres.

Les échantillons ZSC20 et ZSC7.5 présentent des macro fissures à la surface du revêtement dues à la non relaxation des contraintes résiduelles d'origine thermique. Le temps de refroidissement utilisé n'est pas assez long. Enfin, le revêtement  $ZrB_2 + SiC$  a une bonne adhérence sur le composite C/C sans présence de fissures ou de pores à l'interface revêtement/composite. Le carbone diffuse sur une épaisseur de 10  $\mu m$  à cette interface mais le phénomène de carburation du zirconium est très négligeable (confirmé par microsonde).

**Résistance à l'oxydation de  $ZrB_2 + SiC$  (20%vol) à haute température**

**Conditions de test**

Le domaine d'étude du mécanisme d'oxydation des matériaux se situe aux très hautes températures ( $T > 2000^\circ C$ ). La température résiduelle surfacique de  $ZrB_2 + SiC$  est difficile à élever lors du chauffage au four solaire. En effet, pour un même flux incident, c'est-à-dire pour un même apport énergétique, l'échantillon doit être isolé thermiquement pour obtenir une température de surface élevée. La diffusivité thermique est le facteur déterminant dans le contrôle de la température de surface de ce matériau. Le tableau 3 résume les essais réalisés avec différents flux incidents pour obtenir la plus haute température en surface.

ZS20 n°1	ZS20 n°2	ZS20 n°3	ZS20 n°4
			
Flux incident ( $\times 10^6 W.m^{-2}$ )			
15.5	11.7	15.5	15.5
Tcn ( $^\circ C$ ) - durée du palier (min)			
2400-3	2250-5	2000-1	1750-4

Tableau 3. Récapitulatif des conditions d'essais réalisés au four solaire sur ZS20.

**Mécanisme d'oxydation de  $ZrB_2 + SiC$  (20%vol) à  $T_{cn}=2250^\circ C$**

Le matériau de référence (ZS20 n°2 du tableau 3) présente une importante phase vitreuse et poreuse (figure 1). La perte en masse de l'échantillon témoigne de la volatilisation sous forme gazeuse d'une part importante des oxydes formés. Environ 1 mm de ZS20 a été consommé, soit un cinquième de l'épaisseur initiale du revêtement, pendant l'oxydation. D'après la morphologie de cet échantillon oxydé, la mise en solution de  $ZrO_2$  par réaction avec la silice et la volatilisation de  $B_2O_3$  et de  $SiO$  semblent être une hypothèse plausible.

La figure 1 montre une succession de couches d'oxydes (épaisseur totale de 950  $\mu m$  à 1 mm) de compositions et de morphologies différentes du matériau ZS20 après test.

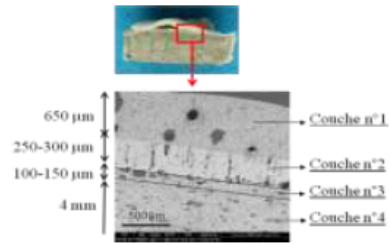


Figure 1. Photographie optique et image BSE (image avec un détecteur d'électron rétrodiffusé) de la section de l'échantillon ZS20 après oxydation (testé à  $T_{cn}=2250^\circ C$  pendant 5min sous air ambiant).

Les cartographies réalisées à la microsonde (figure 2) montrent la phase riche en Silicium proche de la surface externe et puis les couches suivantes majoritaires en Zirconium.

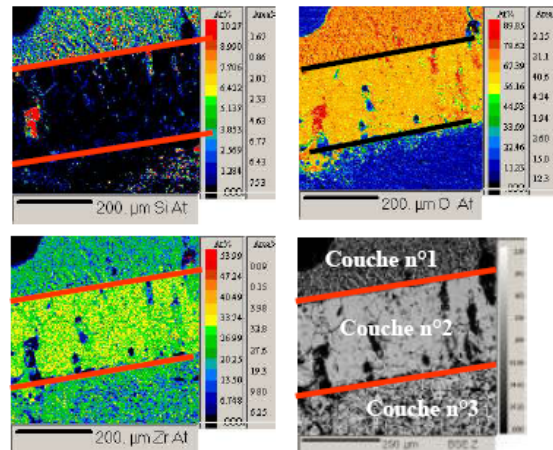


Figure 2. Profils de concentrations et répartition des différents éléments présents dans l'interface oxyde/matériau de l'échantillon ZS20 oxydé, déterminés par microsonde.

Le profil quantitatif en concentration des éléments réalisé sur une section du matériau témoigne de l'absence de l'élément bore ( $0 \pm 0,4\%$  at). Le composé  $B_2O_3$  s'est volatilisé ( $T_{eb}=2065^\circ C$ , instabilité thermique et réactivité chimique avec  $H_2O$  pour former des hydroxydes volatils) à la surface du matériau et ainsi, l'hypothèse de l'existence d'un borosilicate n'est pas vérifiée dans notre cas.

- **Couche externe n°1**, le diffractogramme de DRX de la surface témoigne de la présence des phases  $ZrO_2$  et  $SiO_2$ . Il ne révèle pas la présence du composé  $ZrSiO_4$  à l'état cristallisé. D'après le diagramme de phases  $ZrO_2-SiO_2$ , à  $T > 1775^\circ C$ , il existe une décomposition péritectique de  $ZrSiO_4$  pour former une solution solide de  $ZrO_2$  et le liquide. Le matériau de surface serait alors constituée de 2 phases : un liquide saturé en  $ZrO_2$  (%mol =15%) et d'une solution solide de  $ZrO_2$  avec 10% mol de  $SiO_2$ . La microstructure de cette couche, à plus fort grossissement, est en accord avec les équilibres de phases attendues : des grains riches  $ZrO_2$  ( $SiO_2$  non détectée) se développant en aiguilles de 6  $\mu m$  de long autour d'un noyau de 6  $\mu m$  de

diamètre, le tout noyé dans une matrice de SiO<sub>2</sub> (qui a du partiellement cristallisée lors du refroidissement).

- La couche n°2 d'épaisseur de 250 µm à 300 µm (figure 1), est essentiellement formée de ZrO<sub>2</sub> dans laquelle subsistent des traces de silicium. Ce dernier semble se répartir le long des pores présents dans ZrO<sub>2</sub> sous forme de canaux. Cette microstructure renforce l'hypothèse de l'évacuation des gaz de SiO à travers la structure colonnaire poreuse de ZrO<sub>2</sub>.
- La couche n°3 d'épaisseur de 100 à 150 µm (figure 1), est constituée principalement de ZrB<sub>2</sub>. Le profil de concentration des éléments dans cette sous couche témoigne de la disparition du silicium et du carbone et de la présence d'une teneur en bore de 66%at. L'oxydation active du carbure de silicium avec la formation des gaz SiO, CO et/ou CO<sub>2</sub> expliquerait cette répartition de concentration. En effet, la silice est instable sous faible pression d'O<sub>2</sub> et se volatilise sous forme de SiO. Le SiC, n'étant plus protégé par la silice, est consommé de façon accélérée. Ainsi, le SiC s'oxyde de manière active dans ZrB<sub>2</sub> dont la porosité résiduelle facilite l'évacuation des gaz (850 µm environ à partir de la surface du matériau).
- A partir de 950 µm à 1 mm de la surface du matériau (couche n°4), la composition correspond à la composition initiale sur le profil en concentration des éléments.

### Effet de la diminution de SiC dans le mécanisme d'oxydation de ZrB<sub>2</sub> + SiC

En comparaison à l'échantillon ZS20 testé à T<sub>cn</sub>=2400°C pendant 3 minutes, la pastille ZS7.5 avec seulement 7,5% volumique de SiC, n'est pas détruite pour des conditions proches. ZS7.5 (figure 3) est plus réfractaire et présente un aspect vitreux

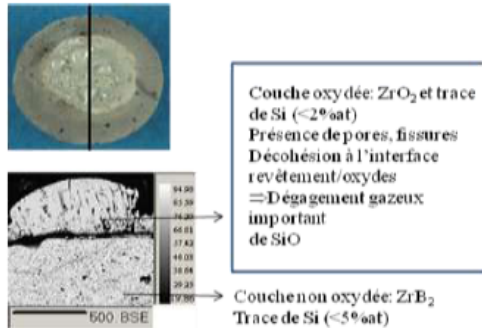


Figure 3. Photographie optique vue de dessus de ZS7.5 oxydé sous un flux incident de  $15.5 \times 10^6 \text{ W.m}^{-2}$  pendant 3 min à T<sub>cn</sub>=2450°C sous air ambiant, et image BSE en section.

Une épaisseur minimum de 500±10 µm de ZS7.5 a été consommée. En suivant, la succession de couches oxydées en surface de ZS7.5 est décrite en reprenant celle précédemment identifiée sur le matériau ZS20 oxydé à 2200°C (figure 3) :

- La couche n°1 se développe uniquement en extrême surface (de l'ordre du µm d'épaisseur). La quantité de silice est très faible puisque : (i) à au moins 2450°C, SiO<sub>2</sub> est très instable thermodynamiquement et se volatilise sous forme de SiO et (ii) la quantité de SiC initiale dans le

matériau est moindre (respectivement celle de silice formée).

- La couche n°2 est d'épaisseur 400±25 µm. Cette couche ZrO<sub>2</sub> est poreuse et fissurée à cause de l'évacuation des gaz SiO, CO et CO<sub>2</sub>.
- La couche n°3 se développe sur au moins sur 500 µm. L'oxydation préférentielle du SiC de façon active conduit à l'élimination totale de SiC cette couche, maintenant constituée uniquement de ZrB<sub>2</sub>.
- Dans la zone observée, correspondant à plus de 500µm en profondeur, le matériau sein n'est pas retrouvé.

A cette température de test, l'oxydation active du SiC est déjà très avancée dans le matériau, le rôle autocicatrisant de la silice n'est plus observé, comparativement à ZS20 à 2250°C. Respectivement, les vitesses d'oxydation étant thermo-activées, la couche d'oxyde résiduelle ZrO<sub>2</sub> est comparativement très épaisse tout en gardant son rôle de squelette solide réfractaire. Au bilan, à cette température de test, la surface de ce matériau est lié à l'oxydation de l'oxydation de la couche formée uniquement ZrB<sub>2</sub> (appauvrie en SiC). De plus, l'échappement des gaz SiO, CO et CO<sub>2</sub>, provoque une porosité très importante dans ZrB<sub>2</sub>. En diminuant la quantité de SiC (ZS20 comparé ZS7.5) le taux résiduel de porosité dans ZrB<sub>2</sub> est moindre, théoriquement de 20 à 7,5% volumique. Cette couche étant respectivement plus dense, l'effritement de la pastille ne se produit plus, après refroidissement.

La silice est inefficace dans la résistance à l'oxydation, mais contribue vis-à-vis de la consommation d'une grande partie de l'oxygène dans ZrB<sub>2</sub>.

### Effet du composite C/C

L'échantillon ZSC20 est testé au four solaire sous air ambiant pendant 3 min à une température corps noir de 2600°C. La morphologie et le mécanisme d'oxydation en surface de cet échantillon sont identiques à l'échantillon ZS20. Du fait de la très haute température de test, la porosité due à l'évacuation des gaz CO, CO<sub>2</sub> et SiO est très importante. La moitié de la couche de revêtement de matériau ZS20 au dessus du composite C/C a été consommée soit 1 mm. Dans la partie de revêtement restante, le silicium a diffusé dans la phase ZrB<sub>2</sub> et les pores sont très nombreux et il existe une oxydation différentielle des éléments.

A l'interface revêtement/composite C/C, une légère oxydation différentielle des éléments est présente mais le composite C/C reste protégé. La figure 4 témoigne de l'absence de fissure et de pore à l'interface, l'accrochage entre le revêtement et le composite C/C reste intact. L'épaisseur de la couche de diffusion du carbone à l'interface entre le revêtement et le composite C/C reste a priori identique après le test d'oxydation.

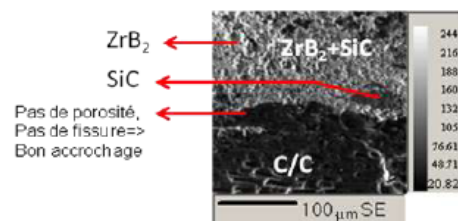


Figure 4. Image SE (image avec un détecteur d'électron secondaire de l'interface revêtement/composite C/C de l'échantillon ZSC20, oxydé au four solaire à  $T_{cn}=2600^{\circ}\text{C}$  pendant 3 min sous air ambiant.

## Conclusion

Les matériaux ont été élaborés par frittage flash (sous forme monolithique) puis testés à très hautes températures et sous air, au four solaire. Le frittage flash s'avère être la technique nécessaire pour densifier les composés réfractaires choisis afin d'obtenir des pastilles de dimensions adaptées au four solaire. De plus, la répartition des éléments est en accord avec les compositions attendues.

La composition et la microstructure du matériau  $\text{ZrB}_2 + \text{SiC}$  (20%vol) testé au four solaire sont en accord avec le mécanisme d'oxydation présenté dans la littérature scientifique pour  $T > 2000^{\circ}\text{C}$ . L'architecture de la couche d'oxyde en plusieurs sous couches de compositions et de microstructures différentes met en évidence le principe d'oxydation cyclique passive/active du SiC à travers le squelette solide réfractaire de  $\text{ZrO}_2$  poreux. La microstructure de l'échantillon testé à  $T > 2250^{\circ}\text{C}$  présente également un appauvrissement en SiC dans  $\text{ZrB}_2$ , dans une zone proche de l'interface oxyde/revêtement témoignant d'une consommation accélérée de SiC dans le revêtement. Ainsi, ce cycle d'oxydation active/passive du SiC qui assure la durée de vie du système est menacé, lorsque l'oxydation du SiC est uniquement active. A très haute température, la diminution de la teneur en SiC dans le matériau  $\text{ZrB}_2 + \text{SiC}$  (7.5%vol) permet d'améliorer la résistance à l'oxydation pour  $T > 2400^{\circ}\text{C}$ . Par ailleurs, l'application d'un revêtement de  $\text{ZrB}_2 + \text{SiC}$  (20%vol) de 2 mm d'épaisseur sur un composite C/C, porté à  $T > 2600^{\circ}\text{C}$  sous air ambiant, permet de le protéger de l'oxydation pendant 3 min.

## Références

- [1] G.D. Semchenko, I.Yu. Shuteeva, O.N. Slepchenko, L.A. Angolenko, Protection of graphite and graphite-containing materials from oxidation, refractories and industrial ceramics, vol.46, no.4, 2005, 260-267.
- [2] T.L. Dhami, O.P.Bahl, B.R. Awasthy, Oxidation-resistant carbon-carbon composites up to  $1700^{\circ}\text{C}$ , Carbon, vol. 33, no.4, 1995, 479-490.
- [3] M.M. Opeka, I.G. Talmy, J.A. Zaykoski, Oxidation-based materials selection for  $2000^{\circ}\text{C}$ +hypersonic aerosurfaces: Theoretical considerations and historical experience, Journal of materials sciences, 39, 2004, 5887-5904.
- [4] T.A. Parthasarathy, R.A. Rapp, M. Opeka, R.J. Kerans, A model for the oxidation of  $\text{ZrB}_2$ ,  $\text{HfB}_2$  and  $\text{TiB}_2$ , Acta Materialia, 55, 2007, 5999-6010.
- [5] S.R. Levine, E.J. Opila, M.C. Halbig, J.D. Kiser, M. Singh, J.A. Salem, Evolution of ultra-high temperature ceramics for aer propulsion use, Journal of the European Ceramic Society, 22, 2002, 2757-2767.
- [6] S. Zhou, W. Li, X. Zhang, P.Hu, C. Hong, L. Weng, Ablation behavior of  $\text{ZrB}_2\text{-SiC-ZrO}_2$  ceramic composites by means of the oxyacetylene torch, Corrosion science, 2009.
- [7] Y. Song, F. W. Smith, Phase diagram for the interaction of oxygen with SiC, American Institute of Physics, vol. 81, 16, 2002, 3061-3063.
- [8] J.Han, P.Hu, X. Zhang, oxidation-resistant  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  composites at  $2200^{\circ}\text{C}$ , Composites Science and technology 68, 2008, 799-806.
- [9] F. Monteverbe, Ultra-high temperature  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$  ceramics consolidated by hot-pressing and spark plasma sintering, Journal of alloys and compounds 428, 2007, 197-205.
- [10] F. Monteverbe, Microstructure and mechanical properties of an  $\text{HfB}_2 + 30\%\text{vol SiC}$  composite consolidated by spark plasma sintering, Materials Chemistry and Physics 100, issues 2-3, 2006, 513-519.
- [11] Zhang, Xu, Du, Spark plasma sintering and hot pressing of  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  ultra high temperature ceramics, Journal of alloys and compounds, 2007, article in press.
- [12] Zhao, Wang, Zhang, Effect of holding time and pressure on properties of  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  composite fabricated by the spark plasma sintering reactive synthesis method, Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2007, article in press.
- [13] D. M. Hulbert, D. Jiang, D.V. Dudina, A. K. Mukherjee, The synthesis and consolidation of hard materials by spark plasma sintering, Int. Journal of refractory Metals & Hard Materials 27, 2009, 367-367.



# Frittage flash de matériaux réfractaires appartenant au système Hf, Gd, C, N, B

A.-S. Andréani<sup>a</sup>, F. Rebillat<sup>a</sup>, A. Poulon-Quintin<sup>b</sup> et C. Estournes<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Université Bordeaux1, Laboratoire des Composites Thermostructuraux, UMR 5801 CNRS-SAFRAN-CEA-UB1, Pessac, France

<sup>b</sup> CNRS, Université Bordeaux1, ICMCB, Pessac, France

<sup>c</sup> CIRIMAT, UMR 5085 CNRS - UPS -INP & Plate-forme Nationale de Frittage Flash, PNF2-CNRS Module de Haute Technologie Université Paul Sabatier, Toulouse, France

## Résumé

Une nouvelle sélection de matériaux ultra réfractaires basée sur des données thermodynamiques rendant compte des problèmes de volatilisation des oxydes et de décohésion de la couche d'oxydes, a conduit aux matériaux appartenant au système Hf, Gd, C, N, B. Le rapport entre les constituants Hf et Gd est celui couramment proposé dans le système  $ZrB_2$  ( $HfB_2$ ) + SiC, comportant 20%vol de SiC, appartenant à la famille des matériaux UHTC (Ultra High Temperature Ceramics). Ces matériaux sont élaborés par frittage flash afin d'obtenir des matériaux denses pour effectuer des futurs tests en oxydation. Les conditions de frittage sont déduites de celles de  $ZrB_2$ +SiC issues de la littérature scientifique. Les paramètres de frittage sont la pression appliquée, la température du palier de frittage (1200°C à 1900°C) et la nature de l'atmosphère. La compacité, la microstructure, la composition chimique des échantillons frittés sont observés et étudiés par MEB, microsonde et diffraction des RX. Les résultats sont discutés en termes d'équilibres de phases solide/liquide/gaz lors des processus de frittage, et leurs rôles sur le retrait de l'échantillon suivant l'axe d'application de la charge et la modification de la pression dans l'enceinte.

## Introduction

La densification des matériaux ultraréfractaires tels que les diborures et carbures d'hafnium et de zirconium est une difficulté récurrente dans les différents domaines d'application (métallurgie, microélectronique,...) [1]. Les propriétés suivantes de ces composés les rendent très attractifs : température de fusion très élevée, dureté élevée, conductivité électrique et thermique élevée, stabilité chimique et haute résistance à l'ablation en atmosphère oxydante. Plus récemment, ces matériaux sont utilisés dans l'industrie aérospatiale comme revêtement protecteur vis-à-vis de l'oxydation à très haute températures. Le système  $(Zr,Hf)B_2$ +SiC (20%vol) a été développé dans ce contexte (caractérisé par un rapport atomique (Zr,Hf)/Si égal à 2.7) [2-4]. La technique de frittage flash permet de fritter ces matériaux à plus basse température et avec des temps plus courts que le frittage conventionnel. Par exemple,  $HfB_2$ +SiC (20%vol) a été fritté à 1800°C pendant 8 minutes sous une pression de 80 MPa (rampe de montée en température de 200°C/min) [5]. La compacité obtenue est proche de 100% mais des microfissures intra et intergranulaire subsistent dans le matériau. Parallèlement,

le système des éléments (Hf/Gd/B/N/C) semble intéressant à étudier dans le cadre de la résistance à l'oxydation à haute température. Le choix de ce système s'appuie sur des données thermodynamiques des oxydes, en termes de stabilité chimique et thermique dans ce domaine de très hautes températures. A 1100°C, des composés définis existent dans le diagramme de phases de  $B_2O_3$ - $Gd_2O_3$  impliquant qu'à plus haute température ces deux oxydes liquides garderaient une affinité chimique très forte, permettant d'accroître leur stabilité. Selon les composés disponibles commercialement, des matériaux appartenant aux systèmes à base de GdN ou  $GdB_6$  et  $HfB_2$ , HfC ou Hf sont élaborés. Le frittage de ces systèmes est étudié en conservant le rapport atomique Hf/Gd égale à 2.7. Les ajouts de frittage tels que  $MoSi_2$  ou  $B_4C$  ne seront pas utilisés pour respecter les proportions atomiques initiales dans chaque système.

## Procédure Expérimentale

### Caractéristiques des poudres des composés

Les caractéristiques des poudres commercialement disponibles pour la préparation des échantillons sont rassemblées dans le tableau 1.

Matériau	Source	Taille des particules ( $\mu m$ )	Pureté (%)
Hf	Alfa Aesar	44	99.6
$HfB_2$	Neyco	44	99.9
HfC	Alfa Aesar	44	99.5
$GdB_6$	Cérac	44	99.9
GdN	Neyco	250	$Gd_2O_3$ hydroxyde de Gd

Tableau 1. Caractéristiques des poudres utilisées pour la préparation des échantillons

La poudre GdN n'est pas pure : la présence de  $Gd_2O_3$  et d'hydroxyde de gadolinium est révélée par DRX, en quantité non négligeable. Cependant, les essais de frittage sont réalisés avec cette poudre. Les autres poudres ne présentent pas d'impuretés détectables.

Les mélanges de poudres sont réalisés dans un mélangeur gyroscopique pendant 2h. Ensuite, ces poudres sont compactées dans un moule de graphite qui sera placé dans le four de frittage flash entre deux pistons en graphite.

### Elaboration par frittage flash

Les matériaux sont élaborés respectivement, en mélangeant : GdN avec HfB<sub>2</sub>, HfC et Hf, et GdB<sub>6</sub> avec HfC et Hf. Tous ces matériaux élaborés par frittage flash sont résumés dans le tableau 2. Les conditions de frittage de ces systèmes de matériaux à base de diborures ou de carbures sont inspirées de celles sur le frittage de ZrB<sub>2</sub>+SiC [1, 2, 5-10]. Les données thermodynamiques sur GdN et GdB<sub>6</sub> sont très incomplètes. Cependant, par analogie à d'autres composés de terres rares tels qu'YbN, CeN et CeB<sub>6</sub>, une estimation des températures de décomposition ou de fusion des composés de gadolinium est possible. Le nitrure d'ytterbium se décompose sous 10<sup>2</sup> Pa à 1227°C. Le borure de cérium a une température de fusion de 2190°C et se décompose sous 10<sup>2</sup> Pa à 1827°C. Les borures de terres rares étant plus réfractaires que les nitrures, ces composés devraient être stables thermiquement. L'instabilité thermique des nitrures peut provoquer la formation de gadolinium métallique (T<sub>f</sub>=1312°C) à la température de frittage. Finalement, seul le frittage des matériaux à base de GdN est fait sous Argon à une pression de 5 kPa pour limiter la décomposition du nitrure (tableau 2).

Le cycle de frittage (décrit ci-dessus) reste identique pour chaque matériau ; seule la température finale de frittage est modifiée pour les essais (tableau 2).

matériaux	Température de frittage (°C)	Atmosphère de frittage
Hf+GdN	1300	Ar
Hf+GdB <sub>6</sub>	1300	Vide
HfC+GdN	1700	Ar
HfC+GdB <sub>6</sub>	1700	Vide
HfB <sub>2</sub> +GdN	1700	Ar

Tableau 2. Matériaux appartenant aux systèmes (Hf/Gd/B/N/C), élaborés par frittage flash.

Les paramètres de température choisis sont : une montée à 600°C en 3 min, puis une montée à la température finale de frittage avec une vitesse de 100°C/min et un palier à cette température pendant 5 min.

La vitesse de montée est de 100°C/min pour éviter la croissance intergranulaire provoquant une porosité intragranulaire difficile à faire disparaître car la diffusion en volume est plus lente que celle au joint de grain.

Une pression de 100 MPa est appliquée progressivement dès le début de la montée en température à 600°C pour refermer la majorité des pores restants et éviter une hétérogénéité de densification dans le matériau après le frittage. Ainsi, dès le début du frittage, un matériau globalement dense peut être obtenu, pour lequel le contact entre les grains est optimal.

Le refroidissement n'est pas contrôlé, des microfissures peuvent être formées par relaxation des contraintes résiduelles d'origine thermique et par changement de structure des phases présentes. Cependant, cette étude se concentre sur les réactions chimiques lors du processus de frittage de ces systèmes.

Après élaboration, les dimensions des échantillons cylindriques sont un diamètre de 15 mm et une épaisseur

de 5 mm. Avant le test d'oxydation, les échantillons sont polis et nettoyés à l'éthanol dans un bac à ultrasons.

### Techniques de caractérisation

Les microstructures et les compositions chimiques des échantillons sont observées et étudiées au Microscope électronique à balayage, à la microsonde de Castaing et par diffraction des Rayons X. Le MEB permet d'observer les fissures, les porosités et la répartition des phases par contraste chimique. La microsonde apporte une analyse chimique quantitative afin de vérifier l'accord entre les compositions obtenues et celles visées. La diffraction des RX détecte les nouvelles phases formées lors du frittage flash.

## Résultats

### Frittage des composés seuls

Le borure et le carbure d'hafnium ont une température de fusion respective de 3250°C et de 3890°C. Ces composés ultraréfractaires sont frittés sous vide à 2000°C avec une pression uniaxiale de 100 MPa pendant 5 min (rampe en température de 100°C/min pour HfB<sub>2</sub> et de 50°C/min pour HfC). Par contre, l'hafnium métallique (malgré une température de fusion élevée de 2222°C) se fritte à 1300°C dans les mêmes conditions qu'HfB<sub>2</sub>. Les compacités des pastilles obtenues de HfB<sub>2</sub>, de HfC et d'Hf sont respectivement de 83%, 100% et 97%. GdN est fritté à 1900°C pendant 5min avec une pression uniaxiale de 100 MPa sous Argon. Le frittage de GdN s'effectue de 1250°C jusque 1600°C. Le nitrure de gadolinium se décompose à 1850°C avec la libération du gadolinium sous métallique qui entre immédiatement en fusion (T<sub>f</sub>=1324°C et T<sub>eb</sub>=3000°C). Le borure de gadolinium se fritte à 1700°C pendant 5 min avec une pression uniaxiale de 100 MPa sous vide, avec une compacité de 95%.

La connaissance du comportement en frittage flash de tous ces composés seuls, permet d'anticiper leur température de frittage et de décomposition lors du frittage dans le système (Hf/Gd/B/N/C).

### Introduction du Gadolinium sous forme de nitrure dans le système (Hf/Gd/B/N/C)

Au regard de la température de décomposition du nitrure de gadolinium, le mélange Hf+GdN est fritté à 1300°C sous Argon. La figure 1 illustre l'évolution de certains paramètres de frittage de ce mélange. La courbe de dérivée du déplacement de l'échantillon entre les deux pistons indique que la température de fin du frittage de ce mélange est 950°C. L'augmentation progressive de la courbe de pression dans l'enceinte du four de frittage flash indique une décomposition du nitrure de gadolinium à partir de la fin du frittage. L'essai est arrêté lorsque la température de 1200°C est atteinte, pour éviter la fusion du gadolinium dans le moule. La compacité de la pastille obtenue est de 91%. Les diffractogrammes RX effectués sur cette pastille confirment la présence du gadolinium sous forme métallique et non sous forme de nitrure, et le maintien de l'hafnium sous forme métallique. De plus, les analyses de microsonde mettent en évidence le déplacement de l'azote en faible quantité liée à l'hafnium. La recombinaison de l'azote en diazote gazeux semble être favorisée par rapport à la formation du nitrure d'hafnium. La conservation du

rapport atomique initial Hf/Gd est validée par les analyses de microsonde.

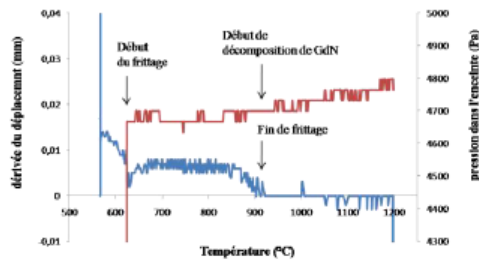
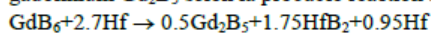


Figure 1. Courbes représentatives de la vitesse de retrait de l'échantillon et de la pression dans l'enceinte du four de frittage en fonction de la température, durant le frittage d'Hf+GdN sous Argon à 1300°C avec une pression uniaxiale de 100 MPa pendant 5 min.

Par ailleurs, les essais de frittage sur les mélanges HfC+GdN et HfB<sub>2</sub>+GdN sont arrêtés à 1650°C pour éviter la fusion du gadolinium sous forme métallique. Les pastilles obtenues présentent une porosité importante. Malheureusement elles reviennent spontanément à l'état pulvérulent sous air ambiant. Une analyse rapide de DRX sur ces pastilles témoigne que le frittage de ces mélanges à base de nitrure est de type réactif, avec la formation de BN et du gadolinium métallique. En effet, le déplacement de l'azote vers le bore ou l'hafnium est favorisé et entraîne la formation du gadolinium métallique. Le gadolinium se localise aux joints de grains et devient un résidu très réactif à l'air. Ces mélanges HfC+GdN et HfB<sub>2</sub>+GdN sont alors très difficiles à fritter. Pour éviter la décomposition de GdN, la température de frittage devrait être abaissée ; cependant, les composés réfractaires majoritaires dans ces mélanges ne commencent pas à fritter avant 1700°C. Dans le but de fritter des mélanges à base de ces matériaux ultraréfractaires, le gadolinium est introduit sous forme de borure GdB<sub>6</sub>, composé plus stable thermiquement que GdN.

#### Introduction du Gadolinium sous forme de borure dans le système (Hf/Gd/B/N/C)

Le frittage d'Hf+GdB<sub>6</sub> s'effectue de 1100°C à 1300°C, la courbe de pression dans l'enceinte du frittage flash n'indique pas la présence d'une décomposition du borure de gadolinium avec la formation de produits volatils ou de gadolinium métallique qui entrerait en fusion. La compacité de la pastille obtenue est de 90%. Cependant, la décomposition du borure de gadolinium est présente lors du frittage d'Hf+GdB<sub>6</sub>. Les diffractogrammes RX révèlent la présence HfB<sub>2</sub> et la présence de borures de gadolinium tels que Gd<sub>2</sub>B<sub>5</sub>. Les analyses de microsonde confirment que le rapport atomique initial Hf/Gd=2.7 est conservé. Sur la figure 2, elles indiquent aussi que le bore a une distribution relativement homogène sur l'ensemble du matériau avec la conservation du rapport atomique initial de Hf/B=2.2 : le bore n'ayant pas réagi avec Hf pour former HfB<sub>2</sub> resterait lié à Gd sous forme de borure de gadolinium Gd<sub>2</sub>B<sub>5</sub> selon la probable réaction suivante :



Ceci explique que cette décomposition de GdB<sub>6</sub> n'entraîne pas la formation de Gd sous forme métallique dans le

moule et que la courbe de pression dans l'enceinte du four reste constante, ne révélant pas le dégagement de Gd(g).

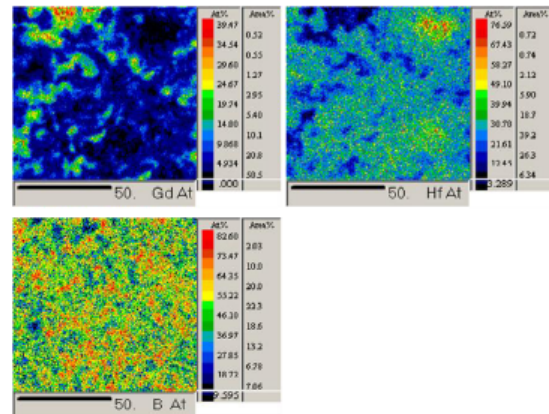


Figure 2. Profils de concentrations et de répartition, déterminés par microsonde, des différents éléments présents dans le mélange Hf+GdB<sub>6</sub>, fritté sous vide à 1700°C pendant 5 min avec une pression uniaxiale de 100MPa.

La pastille de mélange HfC+GdB<sub>6</sub> a une compacité de 91%. De même, Le frittage est réactif, l'analyse DRX confirme la décomposition majoritaire de GdB<sub>6</sub> pour former HfB<sub>2</sub> et la présence de GdC<sub>2</sub>, GdBC. Les analyses de microsonde montrent que le rapport atomique initial Hf/Gd est conservé. Lors du frittage réalisé à une température supérieure à celle de fusion du gadolinium, le gadolinium est stabilisé thermiquement sous forme de carbure. Ainsi, L'affinité chimique entre l'hafnium et le bore est plus forte qu'entre le bore et le gadolinium. Le déplacement du bore vers l'hafnium est favorisé, entraînant respectivement le déplacement du carbone sur le gadolinium (permettant de conserver la stabilité thermique du gadolinium).

## Discussion

Le frittage des systèmes (Hf/Gd/B/N/C) est réactif : au cours du frittage, il existe un déplacement des éléments entre les différents composés pour accroître la stabilité thermodynamique du système avec un abaissement de son énergie totale. N'ayant au préalable pour cette étude, aucune donnée thermodynamique sur les composés GdN et GdB<sub>6</sub>, il est impossible de connaître les réactions prépondérantes au cours du frittage de ces systèmes. Cependant, il est possible de travailler par analogie de certaines propriétés physico-chimiques entre les terres rares. De nombreuses propriétés de composés de terres rares sont proches, évoluant en fonction de leurs rayons ioniques [11-13]. Connaissant les données thermodynamiques de CeN et CeB<sub>6</sub>, il est possible d'expliquer par extrapolation les réactions in-situ dans le frittage des systèmes (Hf/Gd/C/N/B) en étudiant les mêmes réactions dans les systèmes (Hf/Ce/C/N/B) aux mêmes températures de frittage. Pour les valeurs d'équilibre thermodynamique, le rapport atomique Hf/Ce est égal à celui de Hf/Gd=2.7. Pour se placer dans des conditions les plus proches possibles de celles de frittage, les réactions à base de CeN sont simulées sous une



pression d'argon de 5 kPa, les calculs de fraction atomique des produits sont menés dans des systèmes isothermes et isochores (volume du four de frittage = 20 dm<sup>3</sup>) pour déterminer la teneur des produits volatils. Les réactions à base de CeB<sub>6</sub> sont simulées à une pression d'argon de 1 Pa, les calculs de fraction atomique des produits sont menés dans des systèmes isothermes et isochores (volume du four de frittage = 20 dm<sup>3</sup>). Ces données sont calculées avec le logiciel Gemini 2 est résumées dans le tableau 3.

Réactions	T. (°C)	Produits	Fractions atomiques/volumiques (%)
Hf+CeN	1200	HfN	27
		Hf	46
		Ce	27
		Ar (g)	100
HfC+CeN	1700	HfC	73
		CeN	27
		Ar (g)	100
HfB <sub>2</sub> +CeN	1700	HfB <sub>2</sub>	73
		CeN	27
		Ar (g)	100
Hf+CeB <sub>6</sub>	1300	HfB <sub>2</sub>	73
		CeB <sub>6</sub>	2.7
		Ce	24.3
		Ar (g)	100
HfC+CeB <sub>6</sub>	1700	HfB <sub>2</sub>	42.2
		C	42.2
		Ce	14.05
		CeB <sub>6</sub>	1.55
		Ar (g)	56.3
HfC+CeB <sub>6</sub>	1200	HfB <sub>2</sub>	58.7
		CeC <sub>2</sub>	19.55
		C	19.55
		CeB <sub>6</sub>	2.2
		Ar (g)	100

Tableau 3. Calculs des fractions massiques des produits des réactions dans (Hf/Ce/B/N/C) aux températures de frittage des systèmes (Hf/Gd/B/N/C).

Les enthalpies libres de formation de ces composés sont calculées aux températures de frittage des systèmes (Hf/Gd/N/B/C) et sont regroupées dans le tableau 4. D'après ces données, dans le cas d'Hf+CeN et Hf+GdN, le déplacement de l'azote vers l'hafnium est confirmé car HfN est le composé le plus stable thermodynamiquement. Pour les mélanges, HfB<sub>2</sub>+CeN et HfC+CeN, le nitrure ne se décompose pas, HfC et HfB<sub>2</sub> sont les composés les plus stables thermodynamiquement dans ces systèmes à ces températures. En comparaison aux systèmes HfB<sub>2</sub>+GdN et HfC+GdN, le nitrure de gadolinium se décompose mais le bore ou le carbone ne se déplace pas vers le gadolinium pour former un carbure ou un borure de gadolinium. Finalement, CeN pourrait avoir une enthalpie libre de formation plus basse que GdN à 1700°C.

Concernant le mélange Hf+CeB<sub>6</sub>, le borure de cérium se décompose. Le bore ainsi libéré se lie à l'hafnium pour former HfB<sub>2</sub>, composé le plus stable thermodynamiquement à cette température. Le bore n'ayant pas réagi avec Hf pour former HfB<sub>2</sub> reste lié au

cérium sous la forme CeB<sub>6</sub>. En comparaison au mélange Hf+GdB<sub>6</sub>, la décomposition du borure de gadolinium GdB<sub>6</sub> entraîne la formation de HfB<sub>2</sub>. Le gadolinium reste stabilisé sous forme de borure, à savoir Gd<sub>2</sub>B<sub>5</sub>. A 1300°C, le borure de gadolinium GdB<sub>6</sub> pourrait avoir une enthalpie libre de formation plus élevée que le borure de cérium CeB<sub>6</sub>.

Etant donné que le composé CeC<sub>2</sub> n'existe pas à 1700°C (température de frittage du mélange HfC+GdB<sub>6</sub>), le mélange HfC+CeB<sub>6</sub> est étudié à deux températures 1200°C et 1700°C afin de mettre en évidence le déplacement possible du carbone vers le cérium. Concernant le mélange HfC+CeB<sub>6</sub> à 1200°C, l'hafnium libère le carbone pour se lier au bore pour former HfB<sub>2</sub>: composé le plus stable. Le carbone se déplace alors vers le cérium resté libre, pour former le carbure CeC<sub>2</sub>. Cependant, le bore excédentaire par rapport à l'hafnium reste lié au cérium puisque CeB<sub>6</sub> est plus stable que CeC<sub>2</sub> (tableau 4). A 1700°C, l'hafnium libère le carbone pour se lier au bore pour former HfB<sub>2</sub>. Cependant, le carbone ne se déplace pas vers le cérium resté libre, pour former le carbure CeC<sub>2</sub>, puisque CeC<sub>2</sub> n'existe pas à cette température. Le cérium reste alors sous forme métallique et se volatilise partiellement. Par ailleurs, le bore excédentaire par rapport à l'hafnium reste lié au cérium sous la forme CeB<sub>6</sub>. Par comparaison au mélange HfC+GdB<sub>6</sub> fritté à 1700°C, le bore se déplace vers l'hafnium pour former HfB<sub>2</sub> et le carbone ainsi libéré se déplace vers le gadolinium pour former GdC<sub>2</sub> et GdCB. Ainsi, l'hypothèse que le borure de gadolinium GdB<sub>6</sub> ait une enthalpie de formation plus élevée que celle du borure de cérium CeB<sub>6</sub> semble juste à 1700°C. Finalement, l'analogie entre les terres rares permet de supposer un classement de la stabilité thermodynamique de leur carbures et borures respectifs même si pour certains d'entre eux, les données thermodynamiques sont inexistantes.

Composés	T. (°C)	-ΔGf (kJ/mol)
HfN	1327	225.2
	1727	191.6
HfC	1127	220.7
	1327	219.3
	1727	216.2
HfB <sub>2</sub>	1127	313.6
	1327	311.3
	1727	306.1
CeN	1327	160.3
	1727	117.7
CeB <sub>6</sub>	1127	300.7
	1327	289.8
	1727	266.6
CeC <sub>2</sub>	1127	116.1

Tableau 4. Calcul des énergies d'enthalpie libre de formation des composés présents dans le système (Hf/Ce/B/C/N) à 1127°C, 1327°C et à 1727°C et une pression de 1 atm, réalisés par le logiciel Gemini 2.

## Conclusion

Le frittage des matériaux disponibles commercialement dans le système (Hf/Gd/B/N/C) nécessite un compromis entre le caractère réfractaire de certains composés

impliquant une haute température de frittage et la décomposition possible d'un composé à plus basse température. Ce compromis est faisable lorsque l'élément métallique Gd est stabilisé sous forme de borure ou de carbure dont la température de décomposition reste au dessus de la température de frittage du système. Tous ces frittages sont réactifs et, plus particulièrement dans le cas d'Hf+GdB<sub>6</sub>. Ils permettent de favoriser la formation in situ de la phase HfB<sub>2</sub>, à une température de frittage plus basse que celle d'un mélange initial à base d'HfB<sub>2</sub>, sans additif, tout en limitant les quantités de bore introduites. Des conditions de frittage semblent concluantes pour densifier certains systèmes de l'ensemble (Hf/Gd/B/N/C). Cependant, la compacité peut être encore améliorée et les tests de propriétés mécaniques restent à mener pour optimiser ou valider ces conditions de frittage.

## Références

- [1] R. Orrù, G. Cao, Consolidation via spark plasma sintering of HfB<sub>2</sub>/SiC and HfB<sub>2</sub>/HfC/SiC composite powders obtained by self-propagating high-temperature synthesis, *Journal of Alloys and compounds* 478, 2009, 572-578.
- [2] G-J. Wang, Pressureless sintering mechanism and microstructure of ZrB<sub>2</sub>-SiC ceramics doped with boron, *Scripta Materialia*, 61, 2009, 177-180.
- [3] S.R. Levine, E.J. Opila, M.C. Halbig, J.D. Kiser, M. Singh, J.A. Salem, Evolution of ultra-high temperature ceramics for aeropropulsion use, *Journal of the European Ceramic Society*, 22, 2002, 2757-2767.
- [4] M.M. Opeka, I.G. Talmy, J.A. Zaykoski, Oxidation-based materials selection for 2000°C+hypersonic aerosurfaces: Theoretical considerations and historical experience, *Journal of materials sciences*, 39, 2004, 5887-5904.
- [5] A.K. Mukherjee, The synthesis and consolidation of hard materials by spark plasma sintering, *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 27, 2009, 367-375.
- [6] C-A. Wang, Processing and mechanical properties of zirconium diboride-based ceramics prepared by spark plasma sintering, *J. Am. Soc.*, 90, 7, 2007, 1992-1997.
- [7] F. Monteverbe, Ultra-high temperature HfB<sub>2</sub>-SiC ceramics consolidated by hot-pressing and spark plasma sintering, *Journal of alloys and compounds* 428, 2007, 197-205.
- [8] F. Monteverbe, Microstructure and mechanical properties of an HfB<sub>2</sub>+30%vol SiC composite consolidated by spark plasma sintering, *Materials Chemistry and Physics* 100, issues 2-3, 2006, 513-519.
- [9] Zhang, Xu, Du, Spark plasma sintering and hot pressing of ZrB<sub>2</sub>-SiC ultra high temperature ceramics, *Journal of alloys and compounds*, 2007, article in press.
- [10] Zhao, Wang, Zhang, Effect of holding time and pressure on properties of ZrB<sub>2</sub>-SiC composite fabricated by the spark plasma sintering reactive synthesis method, *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2007, article in press.
- [11] E.R. Andrievskaya, Phase equilibria in the refractory oxide systems of zirconia, hafnia and yttria with rare-earth oxides, *Journal of the European Ceramic Society*, 28, 2008, 2363-2388
- [12] H. Yokokawa, Phase diagram calculations for ZrO<sub>2</sub> based ceramics: thermodynamic regularities in zirconate formation and solubilities of transition metal oxides, *Sci. Technol. Zirconia V*, [Int. Conf.], 5th, Melbourne, Australia, 1992, Edited by S. P. S. Badwal, M. J. Bannister, and R. H. J. Hannink, Technomic Publishing Co., Inc., Lancaster, Pennsylvania, 1993. August 16-21, 59-68
- [13] L.I. Lin, Phase Diagram Estimation of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Re<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Systems, *Journal of Shanghai University (English Edition)* ISSN 1007-6417, Vol. 4, No.1, 2000, 72-80

