



HAL
open science

Comportement thermomécanique et en ablation d'un béton réfractaire à base de SiC pour applications en propulsion hybride

Raffaele D'Elia

► **To cite this version:**

Raffaele D'Elia. Comportement thermomécanique et en ablation d'un béton réfractaire à base de SiC pour applications en propulsion hybride. Matériaux. Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2014. Français. NNT: 2014EMAC0011 . tel-01146791

HAL Id: tel-01146791

<https://theses.hal.science/tel-01146791>

Submitted on 29 Apr 2015

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.

Université Fédérale



Toulouse Midi-Pyrénées

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

École Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux conjointement avec l'INP Toulouse

Présentée et soutenue par :

Raffaele D'ELIA

le vendredi 17 octobre 2014

Titre :

Comportement thermomécanique et en ablation d'un béton réfractaire à base de SiC pour applications en propulsion hybride

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED MEGEP : Génie mécanique, mécanique des matériaux

Unité de recherche :

Institut Clément ADER, site de l'École des Mines d'Albi-Carmaux

Directeur/trice(s) de Thèse :

Thierry CUTARD
Gérard BERNHART

Jury :

Jacques POIRIER, Pr., Polytech' Orléans, Rapporteur
Francesco NASUTI, Professore Associato, Università di Roma "La Sapienza", Rapporteur
Francis REBILLAT, Pr., Université Bordeaux 1, Président
Marianne BALAT-PICHELIN, Dr. de recherche, PROMES-CNRS-Odeillo, Examinatrice
Thierry CUTARD, Pr., École des Mines d'Albi-Carmaux, Directeur
Gérard BERNHART, Pr., École des Mines d'Albi-Carmaux, Co-Directeur
Martine DAUCHIER, SAFRAN-Herakles, Bordeaux, Invitée
Cédric THIEBAULT, CNES-DLA, Paris, Invité

Remerciements

Ce travail représente la synthèse de ma vie pendant ces trois dernières années. Un sujet complexe, une nouvelle langue et un (presque) nouveau pays. Je suis arrivé à Albi en octobre 2011, sans connaître du tout le Sud Ouest de la France, avec mon vocabulaire français très élémentaire, une valise pleine de rêves et beaucoup d'incertitudes sur mon futur. J'avais un peu peur de ne pas arriver au bout du chemin, mais les personnes qui ont appris à me connaître pendant ces trois ans, savent que je ne lâche pas si facilement, et que quand je commence un projet je dois le finaliser.

Maintenant trois ans sont passés depuis, et j'ai vécu un des moments les plus émouvants de ma carrière académique et de ma vie en général : la soutenance de thèse. Si j'ai pu soutenir ma thèse c'est grâce aussi aux personnes qui m'ont suivi au niveau scientifique, technique, financier et bien évidemment aux personnes qui ont été proches de moi, et qui m'ont encouragé, lorsque les difficultés semblaient insurmontables et que je sentais beaucoup de pression.

Je veux donc tout d'abord remercier la Région Midi Pyrénées et le Centre National d'Études Spatiales, qui ont financé ces travaux de thèse. En particulier je remercie Jean Oswald, chef du projet PERSEUS. Je veux ensuite remercier l'ensemble des membres du jury, qui ont accepté d'évaluer mes travaux et qui m'ont permis d'obtenir le grade de *Docteur en Matériaux et Structures Composites*.

Un titre honorable, que je n'aurai jamais pu obtenir sans l'encadrement régulier et rigoureux de mes deux directeurs de thèse : Thierry et Gérard. Je n'oublierai jamais mes premiers jours à Albi. C'est Gérard qui est venu me chercher à l'aéroport, m'a emmené à la banque, à l'assurance, puis m'a fait le tour de l'École pour me présenter le personnel de l'ICA. Lui et Thierry ont su m'encadrer sur un sujet multidisciplinaire et complètement nouveau par rapport à mes études d'ingénieur aérospatial. Tous les deux, comme Marianne et Gilles du PROMES, ont su me transmettre une forte passion pour la recherche et pour la découverte. Je veux les remercier pour cela et pour les multiples conseils qu'ils m'ont donnés. Je remercie également Gilles de l'ICA pour l'aide qui m'a fourni sur la modélisation du fluage, Luc et Vincent pour les conseils sur l'utilisation d'Abaqus et Yannick sur celle de Comsol et plus globalement pour les problèmes de thermique.

Je me rappelle de ma visite du laboratoire, le jour de mon arrivée. La première personne que j'ai rencontrée dans le couloir a été Serge. Je n'oublierai jamais son accueil très chaleureux... à l'italienne dirons-nous. Comme je n'oublierai pas toutes les images MEB qu'il a su prendre pour moi et qui sont présentées dans les chapitres de cette thèse. Avec lui j'ai connu Thomas, qui à chaque essai sur la MTS 50 kN savait déjà quel pouvait être le souci, en le réglant toujours. Je remercie également tous les autres techniciens : Jean-Michel (thermocouples), Didier (pour les photos du col de la tuyère et aussi pour l'aide avec la caméra D7000), Fabrice (scie), Sabine (analyse d'image), Karim (DSC et dilatométrie),

Florian (pour tous mes problèmes avec l'ordinateur). Je remercie Aurélien pour toute son aide concernant le béton, mais aussi parce qu'il est un peu italien, comme moi ! Je ne peux pas oublier Esther et Cathy, pour leur aide avec toutes les problématiques administratives. Je ne peux non plus oublier les cafés de Noémie et les discussions de détente pendant mes pauses avec elle.

Mais la vie d'un doctorant n'est pas faite que de travail, heureusement ! Pendant ces trois années j'ai pu connaître beaucoup de doctorants et de stagiaires, avec qui j'ai partagé des moments inoubliables.

Je ne peux que commencer par Maxime. On a fait un parcours commun, on a passé des soirées ensemble, on a appris à cuisiner, on a fait croire à Marta qu'il était un super-chef, même s'il n'était vraiment pas au début ! Et que dire de Marta. Quand je lui ai demandé si elle était espagnole elle aurait pu faire une REVOLUCION ! Je suis galicienne !!! *Boniur* ! Elle a coloré mes journées passées ici, qui autrement auraient été vraiment grises ! Ils sont comme un frère et une sœur pour moi. Ils resteront toujours dans mon cœur, même si nous serons loin dans le futur.

Ensuite j'ai connu les personnes qui constituaient mon premier bureau, le *mythique* 0M02 : Rémi, Pauline, Anthony, Nicolas, Anaïs. Je veux les remercier, parce qu'ils m'ont invité aux premières soirées sur Albi, quand je ne connaissais personne et étais perdu et un peu seul. Eux comme Guillaume ont représenté un peu mon initiation à la vie française.

Je veux en particulier remercier Rémi, parce qu'il est une des personnes avec qui je m'entends le mieux, et avec qui je pourrais discuter durant des heures sans arrêt ! Mais après il faut quand même qu'il s'occupe de Célia et de Vanessa ! Même si maintenant, avec son groupe de musique, il ne sort plus !

Ensuite le bureau a changé, sont arrivés Marie, Sam, Ilisio, Damien, Igor, Charline et Aurélien. J'en ai vu des personnes dans ce bureau ! Avec eux j'ai vraiment passé de bons moments pendant ces trois ans et j'en suis vraiment content. Je pense que Marie est un peu moins contente d'avoir passé deux ans dans le bureau avec moi. Il a été difficile de ne pas devenir folle avec mes « *qu'est que t'en penses de cette courbe ? ! Et la présentation ? Et ma lettre ? Penses-tu que ça va le français ?* ». Heureusement que Renaud était toujours là pour la tranquilliser ! Et je pense que Damien a dû penser la même chose, déjà après quelque semaine. Mais c'était ma période Abaqus et les *subroutines* étaient un sujet quotidien de discussion avec tout le monde ! Avec Sam, Ilisio et Igor on a passé vraiment des bons moments, même si quand les trois sont ensemble et ils commencent à parler de MatLab, vision, robotique et d'autres sujets imprononçables c'est vraiment pénible !

Après il y a mon voisin, Rémi, qui m'a fait passer des moments inoubliables depuis son déménagement à ma résidence. Je ne veux pas rentrer dans les détails, mais tout le monde se rappellera longtemps de sa lettre et de ces photomontages. Mais ça n'aurait pas été la même chose sans lui. Ni sans Jonathan, Mehdi, Ludovic, Paul, Jérémie, André, Etienne, Fabien, Karin, Élodie, Myriam, Stéphan ou Minh Quan, et les stagiaires et ingénieurs du laboratoire de ces trois ans.

Après il y a la famille des brésiliens, qui quand je suis arrivé ont été les premiers à m'accueillir, à me prêter des casseroles, à m'emmener au Leclerc. Je parle en particulier de Wellington, Nayane, Jacqueline, qui sont rentrés au Brésil, mais aussi de Paulo, Andréa, Bruna, Julia, Sarah. Je veux aussi remercier Benjamin, qui n'est pas brésilien, mais il fait quand même partie de ce petit groupe d'amis. Je ne peux pas ensuite oublier William et Tania, Graciela et Stéphane, avec qui j'ai noué des liens très profonds. Et après aussi tous les autres doctorants de RAPSODEE et GI, comme Fanny, Guillaume, Andrés, Marion, Nibal et beaucoup encore.

Plusieurs fois je me suis demandé si les images avaient un sens, si les équations étaient correctes, si mes théories n'étaient pas trop folles, si les pièces de mon puzzle pouvaient enfin être mises à leur place. Après trois ans, je peux dire que j'y suis arrivé, j'ai enfin réussi à trouver du sens à mes recherches et à me donner des réponses. Cela a été possible à l'aide aussi de ces personnes magnifiques qui composent l'ensemble du personnel de l'ICA-Albi et de l'École des Mines d'Albi-Carmaux, mais aussi à l'aide des autres personnes qui ont participé au projet, comme Jouke Hijlkema de l'ONERA et Christophe Magnière d'Herakles.

La vie est magnifique. On vit dans un monde de plus en plus globalisé. Il y a 30 ans, mes parents habitaient à 1200 km de distance, et chaque voyage qu'ils devaient faire pour se voir était un voyage de l'espoir. Aujourd'hui, heureusement ce n'est plus le cas. Je parle presque tous les jours avec ma famille par téléphone, on se voit deux ou trois fois par ans. Mais les difficultés restent et la distance physique ne peut pas être oubliée. Ils sont venus à Albi trois fois depuis mon arrivée, et la dernière a été évidemment la plus importante. Le 17 octobre ils ont été à mes côtés, pour fêter ma soutenance, comme à Rome il y a trois ans. Ils sont venus avec mon frère qui cette année habite à Nancy. Il a justement décidé d'aller d'abord à Rome voir sa copine et après remonter en avion à Albi pour (enfin !) rentrer en train à Nancy. Je l'adore même pour ça. Je suis sûr que tous les autres membres de ma famille sont très heureux, qu'ils soient en France, en Italie ou qu'ils ne soient plus parmi nous.

La thèse représente un moment de partage. Partage de souffrance, mais aussi d'émotions. Amitié, joie, tristesse, amour. Cette expérience m'a permis de connaître Suenia, qui avant de sortir avec moi me considérait comme un adolescent ayant un peu trop grandi. Mais là on est ensemble depuis un moment. Elle a été mon phare dans ce brouillard qui est la thèse. Elle a su conseiller, m'aimer, me faire m'énerver aussi. Mais c'est l'amour, et parfois la vie de couple est plus belle si mouvementée ! Elle est tellement à l'avance, qu'elle a commencé à penser à mon pot de thèse avant même de me connaître. J'avoue que j'étais plus terrorisé par mon pot que par mon manuscrit et ma présentation à cause d'elle ! On a souffert beaucoup ces derniers temps. À la fin de sa thèse, en mai 2013, elle a du rentrer au Brésil pendant quatre mois et je me sentais complètement perdu avec la distance qui nous séparé. Elle a ensuite trouvé un travail à Clermont-Ferrand. Je dois donc remercier ma Mégane II, la RN88, la A75 et le site blablacar, qui nous ont permis de nous voir tous les weekend.

Ces trois ans m'ont permis de devenir enfin un homme. J'ai passé la moitié de ma vie à me poser des questions sur le futur, sur la carrière, sur la vie même et sur ce qu'il pourrait y avoir après, sur les raisons qui nous ont emmené à être ici, dans cet endroit géographique et dans cette période historique. Ma tête était une espèce de tourbillon qui tournait en continu,

sans arrêt. La thèse m'a permis de me poser, de limiter les questions à celles qui sont vraiment pertinentes avec ma vie et ma dimension espace-temps. On est des êtres humains, et à présent on ne peut pas tout savoir. Les questions qu'on se pose doivent se limiter à notre domaine de compétence scientifique. Le reste on peut le laisser au futur, ou à notre fantaisie, qui est toujours là pour nous aider dans les moments de difficulté ou de solitude.

Table des Matières

<i>Remerciements</i>	<i>I</i>
<i>Table des Matières</i>	<i>V</i>
<i>Notations</i>	<i>IX</i>
<i>Introduction générale</i>	<i>1</i>
Chapitre 1. – Etude bibliographique	5
1.1. La tuyère et l’environnement de propulsion hybride	5
1.1.1. La balistique intérieure des moteurs hybrides	6
1.1.2. La tuyère et son fonctionnement.....	7
1.1.3. Les sollicitations aérothermiques dans la tuyère	8
1.2. Les bétons réfractaires	13
1.2.1. Généralités sur les bétons réfractaires	13
1.2.2. L’évolution microstructurale des ciments alumineux réfractaires.....	14
1.2.3. Le comportement thermomécanique	23
1.2.4. Synthèse du comportement thermomécanique des bétons réfractaires	27
1.3. Stabilité thermodynamique et à l’ablation des bétons réfractaires à base de carbure de silicium et modélisation de l’ablation	28
1.3.1. Les matériaux ablatifs pour cols de tuyères.....	28
1.3.2. Stabilité à haute température des bétons réfractaires.....	30
1.3.3. Modélisation de l’ablation	32
1.3.4. Le carbure de silicium	34
1.4. Conclusion	40
Chapitre 2. – Matériaux et méthodes	43
2.1. Introduction	43
2.2. Le microbéton réfractaire	43
2.2.1. Généralités, mise en œuvre et microstructure.....	43
2.2.2. Propriétés physiques du microbéton	46
2.3. Caractérisation thermomécanique	52
2.3.1. Essais de flexion	52
2.3.2. Mesure du module d’Young par méthode vibratoire.....	54
2.4. Caractérisation à très haute température	55
2.4.1. Four solaire à concentration.....	55

2.4.2. Moteur HERA.....	61
2.4.3. Caractérisation de la surface oxydée	63
2.5. Conclusion.....	63
Chapitre 3. – Étude du comportement thermomécanique.....	65
3.1. Introduction.....	65
3.2. Mesures de module d’Young.....	66
3.3. Étude du comportement thermomécanique en flexion monotone.....	67
3.3.1. Essais à 20°C	68
3.3.2. Essais à haute température et comparaison avec les résultats à 20°C	69
3.3.3. Synthèse des résultats des essais monotones	72
3.4. Étude expérimentale et modélisation du comportement en fluage.....	73
3.4.1. Objectifs et hypothèses de l’étude	73
3.4.2. Définition du problème.....	75
3.4.3. Résultats des essais préliminaires de fluage anisotherme.....	76
3.4.4. Résultats des essais de fluage isotherme et identification des paramètres de la loi de Norton.....	78
3.5. Conclusion.....	86
Chapitre 4. – Étude expérimentale et modélisation de la cinétique d’oxydation sous flux solaire.....	89
4.1. Introduction.....	89
4.2. Essais d’oxydation sur un microbéton et sur un carbure de silicium 6H SiC-α fritté.....	89
4.2.1. Résultats des tests d’oxydation en fonction du temps d’exposition sur le microbéton et sur un carbure de silicium 6H SiC- α fritté.....	90
4.2.2. Analyse de la fumée produite lors des essais sur microbéton	93
4.2.3. Analyse des échantillons de SiC- α fritté.....	95
4.3. Mise en œuvre d’une méthode inverse pour la détermination de la température de surface des échantillons	97
4.3.1. Mesures de température de surface par pyrométrie à pointage laser sur les échantillons de microbéton	97
4.3.2. Définition du modèle et équations de bilan thermique.....	99
4.3.3. Mesures de température avec thermocouples et recalage du flux d’éclairement ...	101
4.3.4. Modèle thermique sous COMSOL [®]	105
4.4. Cinétique d’oxydation du microbéton.....	113
4.4.1. Analyse des résultats avec calcul thermodynamique GEMINI [®]	114

4.4.2. Évolution de la microstructure du microbéton en fonction de la température de surface.....	118
4.4.3. Description phénoménologique du comportement à l'oxydation.....	128
4.5. Conclusion.....	130
Chapitre 5. – Étude expérimentale de la tuyère, modélisation et validation.....	133
5.1. Introduction.....	133
5.2. Essais sur les tuyères du projet PERSEUS à l'ONERA.....	134
5.2.1. Description des trois tirs effectués.....	134
5.2.2. Courbes de pression et vitesse d'ablation.....	137
5.2.3. Analyse de l'état de surface après le tir.....	141
5.3. Modèle aux différences finies sous MatLab®.....	144
5.3.1. Calcul thermique.....	147
5.3.2. Calcul thermomécanique [105].....	151
5.3.3. Résultats du modèle.....	153
5.4. Modèle aux éléments finis sous Abaqus®.....	155
5.4.1. Modèle de cylindre composite.....	155
5.4.2. Modèle de la tuyère PERSEUS.....	166
5.5. Conclusion.....	170
Conclusion générale et perspectives.....	173
Annexes.....	179
Annexe A. – Le béton CC85 et le microbéton.....	181
A1. Propriétés du béton CC85.....	181
A2. Analyse par diffraction aux rayons X du microbéton.....	182
A3. Module d'Young à température ambiante sur éprouvettes de microbéton et de béton CC85, stabilisées à différentes températures.....	183
A4. Évolutions du module d'Young avec la température lors de la première chauffe sur microbéton et béton CC85 jusqu'à 700°C.....	184
A5. Fluage anisotherme sur béton CC85 stabilisé à différentes températures.....	185
Annexe B. – Loi de Norton.....	187
B1. Paramètres de la loi de Norton.....	187
B2. Tableau avec les résultats du modèle de fluage isotherme.....	188
Annexe C. – Équations pour la correction des mesures de température par pyrométrie à pointage laser.....	189

<i>Annexe D. – Évaluation de la résistance thermique de contact à partir du modèle de Cooper [103].....</i>	<i>191</i>
<i>Annexe E. – Résultats de perte de masse en régime d'oxydation active pour le microbéton MBs700</i>	<i>195</i>
<i>Annexe F. – Modèle aux différences finies sous MatLab®</i>	<i>197</i>
F1. Discrétisation de l'équation de la chaleur	197
F2. Résolution du problème thermomécanique pour le cylindre multicouche	200
<i>Table des figures.....</i>	<i>203</i>
<i>Liste des tableaux</i>	<i>211</i>
<i>Bibliographie</i>	<i>213</i>

Notations

Abréviations pour les phases et pour les hydrates dans les ciments

A	Al_2O_3
C	CaO
H	H_2O
S	SiO_2
A_3S_2	$(\text{Al}_2\text{O}_3)_3 \cdot (\text{SiO}_2)_2$ (mullite)
AH_3	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ (tri-hydrate d'alumine)
$C_{12}A_7$	$(\text{CaO})_{12} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_7$
C_2AH_8	$(\text{CaO})_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_8$
C_3A	$(\text{CaO})_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (aluminat de tri-calcium)
C_3AH_6	$(\text{CaO})_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$
CA	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (mono-aluminat de calcium)
CA_2	$\text{CaO} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_2$ (di-aluminat de calcium)
CA_6	$\text{CaO} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_6$ (hexa-aluminat de calcium)
CAH_{10}	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{10}$

Mécanique

Grandeur Description [Unité de mesure]

\dot{f}	Vitesse de fluage (à partir de la flèche) [m/s]
w_i	Fraction massique
X_i	Fraction molaire
$\dot{\epsilon}$	Vitesse de déformation [s^{-1}]
A	Coefficient de la loi de Norton [$\text{MPa}^{-n}\text{s}^{-1}$]
b	Largeur de l'éprouvette de flexion 4 points [mm]
E	Module d'Young [Pa]
E_a	Énergie d'activation [J/mol]
f	Flèche mesurée [mm]
h	Hauteur de l'éprouvette de flexion 4 points [mm]
n	Exposant de contrainte de la loi de Norton

p	Porosité ouverte du matériau [%]
T_S	Température de stabilisation du microbéton [K]
α	Coefficient de dilatation thermique [K ⁻¹]
ε	Déformation
ρ	Masse volumique du matériau [kg/m ³]
σ	Contrainte [MPa]

Thermique

<i>Grandeur</i>	<i>Description [Unité de mesure]</i>
ΔT_{surf}	Différence de température dans la jonction de contact entre le microbéton et le porte-échantillon [K]
c_p	Chaleur spécifique à pression constante [J/kg·K]
c_v	Chaleur spécifique à volume constant [J/kg·K]
E_λ	Radiance spectrale normalisée [W/sr·m ³]
α_{th}	Diffusivité thermique [m ² /s]
α_λ	Coefficient d'absorption (pour une longueur d'onde λ)
ε_λ	Emissivité spectrale (pour une longueur d'onde λ)
ρ_λ	Réflectivité (pour une longueur d'onde λ)
Φ_{conv}	Pertes par convection [MW/m ²]
Φ_e	Flux solaire concentré (flux d'éclairement) [W/m ²]
Φ_{oxy}	Pertes par oxydation active du microbéton [MW/m ²]
Φ_{pertes}	Pertes thermiques [MW/m ²]
Φ_{ray}	Pertes par rayonnement [MW/m ²]
Φ_{thE}	Flux thermique équivalent [MW/m ²]
DNI	Direct Solar Irradiance [W/m ²]
<i>Gain</i>	Gain de la caméra
H	Coefficient d'étalonnage radiométrique
k	Conductivité thermique [W/m·K]
K_p	Constante de vitesse parabolique de l'oxydation passive
N, \bar{N}	Niveau de gris et niveau de gris moyen [n = niveau de gris]
P	Puissance calorimètre [W]
P_0	Puissance d'offset du calorimètre [W]
X	

RTC	Résistance thermique de contact [m^2K/W]
α_{abs}	Coefficient d'absorption pour un corps opaque
ϵ	Emissivité intégrée d'un matériau
$\zeta = \frac{DNI_{instantané}}{DNI_{référence}}$	
λ	Longueur d'onde [μm]
Σ	Constante de Stefan-Boltzmann [$5.67 \cdot 10^{-8} \frac{W}{m^2K^4}$]
τ	Coefficient de transmittance de la fumée

Propulsion hybride et ablation

<i>Grandeur</i>	<i>Description [Unité de mesure]</i>
\dot{m}_{col}	Débit massique au col de la tuyère [kg/s]
\dot{m}_f	Débit de combustible [kg/s]
\dot{m}_o	Débit d'oxydant liquide [kg/s]
\dot{m}_{tot}	Débit total en chambre de combustion [kg/s]
ΔH_{abl}	Enthalpie d'ablation du microbéton [MJ/kg]
ΔH_{oxy}	Enthalpie d'oxydation active du microbéton [MJ/kg]
Δt_c	Durée du tir [s]
A_e	Section de sortie de la tuyère [m^2]
A_t	Section au col de la tuyère [m^2]
c^*	Vitesse caractéristique de l'écoulement [m/s]
H_{abl}	Chaleur d'ablation [J/kg]
h_c	Coefficient de convection [W/m^2K]
H_{ero}	Chaleur d'érosion [J/kg]
p_a	Pression atmosphérique [Pa]
p_c	Pression en chambre de combustion [Pa]
p_e	Pression dans la section de sortie de la tuyère [Pa]
\dot{r}	Vitesse de combustion [m/s]
T_∞	Température statique de l'écoulement [K]
T_c	Température des gaz en chambre de combustion [K]
v_{abl}	Vitesse d'ablation [m/s]
V_e	Vitesse d'éjection des gaz [m/s]

v_{ero}	Vitesse d'érosion [m/s]
v_{reg}	Vitesse de régression [m/s]
Δr_{abl}	Epaisseur au col ablatée [m]
Δt_{abl}	Durée d'ablation [s]
A_c	Aire à l'entrée du convergent [m ²]
C	Constante de Sutherland [K]
C_F	Coefficient de poussée
D	Diamètre de la section générique de la tuyère [m]
D_t	Diamètre au col de la tuyère [m]
F	Poussée [N]
F_0	Poussée d'une chambre de combustion sans tuyère [N]
H_c	Enthalpie spécifique dans la chambre de combustion [m ² /s ²]
H_e	Enthalpie spécifique dans la section de sortie de la tuyère [m ² /s ²]
M	Nombre de Mach
M_f	Masse de combustible brûlée pendant le tir [g]
Nu	Nombre de Nusselt
O/F	Rapport de mélange oxydant/combustible
Pr	Nombre de Prandtl
p_t	pression statique au col, calculée avec RPA [bar]
R	Constant des gaz parfaits [J/kg K]
r	Facteur de récupération
Re	Nombre de Reynolds
$s(t)$	Frontière mobile [m]
S_b	Surface de combustion [m ²]
St	Nombre de Stanton
T_0	Température totale de l'écoulement [K]
T_{ad}	Température adiabatique de paroi [K]
T_{ad_col}	Température adiabatique de paroi au col, calculée avec RPA [K]
T_{film}	Température de film [K]
T_p	Température effective de paroi ou de surface dans les essais avec four solaire [K]

T_{ref}, μ_0	Valeurs de référence de l'équation de Sutherland, respectivement en [K] et [Pa·s]
U	Vitesse de l'écoulement gazeux [m/s]
$u_{son} = \sqrt{\gamma RT}$	Vitesse du son [m/s]
$\gamma = c_p/c_v$	Rapport des chaleurs spécifiques à pression constant et volume constant
$\Gamma = \gamma \left(\frac{2}{\gamma-1} \right)^{\frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)}}$	
μ	Viscosité dynamique [Pa·s]
ν	Viscosité cinématique [m ² /s]
Ω	Facteur de correction dans la formule de Bartz pour le divergent

Calcul numérique

<i>Grandeur</i>	<i>Description [Unité de mesure]</i>
Δl_{abl}	Épaisseur ablatée d'un élément du maillage Abaqus [®]
Δr_{col}	Différence entre les rayons minimaux avant et après essai [mm]
Δt_{max}	Incrément de temps maximal sous Abaqus [®] [s]
ΔY_{col}	Variation de la coordonnée Y de la position de la section minimale de tuyère [mm]
τ_{abl}	Temps caractéristique d'ablation [s]
Δr	Intervalle spatial [mm]
Δt	Pas de temps [ms]
FIELD	Paramètre Abaqus [®] permettant la variation des propriétés d'un élément du maillage
l	Taille d'un élément sous Abaqus [®] [m]
NT11	Température du nœud du maillage sous Abaqus [®] [K]
SDV	<i>Solution-dependent state variable</i> [Variable Abaqus [®]]
$T_{ablation}$	Température d'ablation recalée sous Abaqus [®] [K]
TEMP	Température au point d'intégration en Abaqus [®] [K]
T_{sink}	Température totale de gaz appliquée avec le sous-programme FILM [K]

Introduction générale

Le développement de nouvelles technologies pour l'espace, au niveau militaire et civil, a toujours été un défi que la France a posé au centre de son parcours de recherche et de développement économique et politique. Le CNES (Centre National d'Études Spatiales) est le plus grand centre de recherche français dans ce domaine, et l'un des plus importants dans le monde entier. Un de ses objectifs principaux est l'étude, la conception et la réalisation de nouveaux systèmes de lancement de satellites, pour répondre à la demande croissante au niveau mondial.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre la Direction des Lanceurs du CNES et la région Midi-Pyrénées, en relation avec le projet PERSEUS (Projet Étudiant de Recherche Spatiale Européen Universitaire et Scientifique) et le macro-projet PEGASE (Projet Étudiant Girondin – Activités Sciences Espace). Ces projets, lancés par le CNES en juin 2005, ont différents objectifs [1] : le développement de nouvelles technologies applicables aux systèmes de transport spatial ; la motivation des étudiants universitaires à envisager une carrière dans l'industrie de l'espace ; le développement d'un ensemble de démonstrateurs, sol et vol, permettant d'établir un dossier d'avant-projet d'un système de lancement de nanosatellites (~10 kg).

Actuellement, il existe deux principaux types de moteurs pour le lancement de satellites : les moteurs à propulsion solide et liquide. Un troisième principe est la propulsion hybride, au centre de la présente étude. Il s'agit d'un mode de propulsion encore peu utilisé, mais qui représente une alternative très intéressante. Une composante essentielle des systèmes à propulsion est la tuyère, qui transforme l'énergie thermique produite dans la chambre de combustion en énergie cinétique et donc en poussée. L'école des Mines d'Albi-Carmaux participe au projet PERSEUS/PEGASE avec ses étudiants, pour concevoir et réaliser une tuyère capable de résister dans un environnement de propulsion hybride. Les tuyères supersoniques (ou *tuyères de Laval*), sont constituées par une partie convergente et une partie divergente. Entre les deux, le col représente la section minimale. En accord avec les lois de la dynamique des gaz, dans la partie convergente les gaz sont accélérés dans le domaine subsonique, jusqu'à atteindre une vitesse égale à celle du son dans la zone de col (nombre de Mach = 1). Ensuite dans la partie divergente, l'expansion des gaz dans le domaine supersonique permet une accélération, jusqu'à atteindre un nombre de Mach de l'ordre de 2-3.

Dans les années universitaires 2008-09, 2009-10 et 2010-11, les étudiants de l'École des Mines d'Albi-Carmaux ont utilisé un *béton réfractaire* à base de *carbure de silicium*, avec une taille maximale d'agrégat de 3 mm, pour réaliser la partie convergente et un *tissu de basalte* imprégné avec une *résine géopolymère* pour réaliser la partie divergente. Le choix d'utiliser des matériaux à matrice inorganique est lié à l'environnement de propulsion hybride, qui par rapport à la propulsion solide est beaucoup plus oxydant ; par ailleurs la partie col est la plus sollicitée au niveau thermique, avec des températures statiques pouvant

atteindre 2800 K. Dans ces conditions, les matériaux à base de carbone peuvent être limités en performance.

Considérant d'une part les résultats antérieurs du projet PERSEUS/PEGASE aux Mines d'Albi, et d'autre part les tolérances plus serrées de la nouvelle géométrie de tuyère proposée par le CNES, ce travail de thèse a été focalisé sur l'étude d'un microbéton réfractaire à base de SiC, avec une taille d'agrégats de l'ordre de 0.8 mm, fourni par la société CALDERYS®. Le choix de diminuer la granulométrie des agrégats de SiC a été fait avec l'objectif d'améliorer la qualité dimensionnelle et géométrique de la tuyère.

L'objectif de la thèse est l'étude du microbéton, soumis à l'environnement produit par les gaz propulsifs du moteur hybride dans la tuyère, d'un point de vue du comportement thermomécanique, de la réponse à l'oxydation et à l'ablation. En général, les bétons réfractaires ne sont pas encore utilisés dans ce type d'applications ; la présente étude porte donc une innovation très forte dans ce domaine, et dans la littérature aucun travail ne porte sur l'utilisation de ces matériaux dans les tuyères. La plupart des tuyères utilisées dans ce domaine est constituée par des matériaux à base de carbone, comme le graphite et les composites polymères, ou par des métaux réfractaires. Les principaux travaux dans la littérature qui traitent de bétons réfractaires en contact avec des écoulements gazeux sont ceux qui étudient les matériaux pour les carneaux d'évacuation des gaz de moteurs fusées. D'autres études sur la stabilité à haute température des bétons réfractaires ont été menées dans le cadre des accidents nucléaires graves, avec une évaluation de l'ablation quand ces matériaux sont en contact avec le *corium* liquide des réacteurs nucléaires (MCCI - *Molten Core Concrete Interaction*).

La stabilité à haute température du carbure de silicium, principal composant du matériau à l'étude, a été très étudiée au PROMES-CNRS d'Odeillo, à l'aide d'un four solaire à concentration. Une collaboration très intéressante a donc été développée pendant les trois années de thèse avec ce centre de recherche, et cette collaboration a permis de comprendre les mécanismes d'oxydation à haute température du microbéton dans des conditions statiques, c'est à dire en absence d'écoulement gazeux. Pour évaluer l'influence de l'écoulement gazeux à haute température sur le matériau, une collaboration avec le site du Fauga de l'ONERA a été engagée. Dans ce centre d'essais, trois tuyères réalisées au centre ICA d'Albi ont été testées au banc, sur le moteur HERA, constitué par du polyéthylène solide et du protoxyde d'azote liquide

Ce mémoire de thèse synthétise les résultats de l'étude. Il est structuré en 5 chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique. Il contient une description de l'environnement de propulsion hybride, avec des éléments sur le fonctionnement des tuyères supersoniques et les échanges thermiques entre les gaz propulsifs et les tuyères. Dans un second temps, les bétons réfractaires sont présentés avec un accent particulier sur leur microstructure, leur évolution avec la température à la fois microstructurale et thermomécanique. La problématique de la stabilité à haute température des bétons réfractaires est décrite, avec un accent particulier accordé au carbure de silicium et à son comportement à l'oxydation et à la sublimation. En général, le carbure de silicium présente deux types d'oxydation : l'oxydation passive et l'oxydation active.

Le deuxième chapitre présente le matériau de l'étude et les méthodes expérimentales utilisées pour caractériser son comportement thermomécanique, à l'oxydation et à l'ablation. Dans une première partie la méthode de mise en œuvre du microbéton réfractaire est présentée ; ensuite les différentes propriétés thermiques, mesurées ou calculées, sont présentées. Le chapitre continue avec la présentation de l'installation utilisée pour réaliser les essais thermomécaniques, du four solaire à concentration d'Odeillo utilisé pour les tests d'oxydation et du moteur HERA utilisé pour tester le matériau sous un écoulement gazeux à haute vitesse et à haute température (~2800 K).

Le troisième chapitre est consacré à l'étude du comportement thermomécanique du microbéton réfractaire. Le chapitre démarre avec une présentation des résultats des mesures de module d'Young par méthode vibratoire. Ensuite, dans une deuxième partie du chapitre, les résultats des essais monotones en flexion 4 points sont présentés ; ces résultats mettent en évidence la nature élasto-visco-plastique du comportement, évolutive avec la température de ce matériau. La troisième partie du chapitre concerne l'étude du fluage isotherme et anisotherme du microbéton. En particulier, les essais de fluage isotherme sont utilisés pour déterminer les paramètres d'une loi de type Norton, nécessaire à modéliser la composante visco-plastique du matériau. Ce comportement semble être lié à une formation importante de phases liquides, générées par la matrice cimentaire du microbéton.

Le quatrième chapitre concerne l'étude et la modélisation de la cinétique d'oxydation du microbéton dans le four solaire. Il s'agit de la première étape de l'étude de stabilité à haute température du matériau, en particulier en absence d'écoulement gazeux. Le chapitre est divisé en trois parties. Dans la première, les résultats d'essais d'oxydation sur microbéton sont mis en relation avec les résultats d'essais d'oxydation sur du carbure de silicium fritté. Ensuite un modèle COMSOL[®] est proposé pour pouvoir corréler la température de surface des échantillons, lors des essais, avec le flux d'éclairement solaire. Cette démarche a été nécessaire à cause d'une intense génération de fumée pendant les tests sur le microbéton, fumée qui empêche une mesure directe de la température de surface. La température déterminée, la troisième partie du chapitre présente une étude détaillée de l'évolution de la microstructure de surface du matériau avec la température, à l'aide d'images MEB et de microscopie optique. Une description phénoménologique du comportement du matériau est proposée pour conclure ce chapitre.

Le cinquième chapitre est consacré à l'étude expérimentale et à la modélisation de la tuyère du projet PERSEUS. Trois tuyères ont été testées au centre Fauga de l'ONERA. Le chapitre est divisé en deux parties. Dans une première partie, les essais sur tuyère sont présentés et analysés, à l'aide d'images MEB et en microscopie optique. Ces résultats ont permis d'évaluer une vitesse d'ablation moyenne au col de la tuyère, utilisée dans la suite du chapitre pour modéliser le phénomène d'ablation. La deuxième partie concerne la modélisation du comportement thermo-élastique-ablatable du béton. Le matériau est considéré élastique linéaire isotrope, et une hypothèse de thermo-élasticité découplée est faite. Un premier modèle simple de cylindre est résolu avec la méthode des différences finies. Cela permet de déterminer la taille des éléments du maillage et d'autres paramètres importants utilisés dans un deuxième modèle aux éléments finis, qui est appliqué à une géométrie plus complexe, basée sur la première tuyère du projet PERSEUS/PEGASE.

Finalement une conclusion résume les principaux résultats de la thèse, pour ensuite développer quelques perspectives à l'ensemble du travail.

Chapitre 1. – Etude bibliographique

1.1. La tuyère et l'environnement de propulsion hybride

Un propulseur hybride est un moteur-fusée qui utilise, dans sa configuration standard, un comburant liquide et un combustible solide [2]. Les comburants typiques sont l'oxygène liquide (LOX), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), le protoxyde d'azote (N_2O), des substances avec une haute *électronégativité* ou un haut *numéro d'oxydation* [3] ; les combustibles utilisés sont des polymères à base de carbone avec de nombreux groupes *carboxyles* et *hydroxyles*, avec pour rôle de transférer l'hydrogène du réducteur à l'oxydant. Des exemples de ces polymères sont le polyéthylène (PE), le polybutadiène (PB), les paraffines [2].

Le choix de la combinaison oxydant-combustible et du rapport de mélange est très important, puisqu'ils sont à l'origine des caractéristiques du moteur, mais aussi de la composition des gaz de combustion, qui seront en contact direct avec les parois de la tuyère.

Le propulseur hybride présente de nombreux avantages par rapport aux autres types de fusées : par rapport aux *propulseurs solides*, il présente la possibilité de re-allumage, de modulation de la poussée avec une impulsion spécifique plus élevée ; par rapport aux *moteurs liquides*, il présente l'avantage d'une simplicité plus grande et de coûts plus limités, liés à la présence d'un seul système d'alimentation et d'un seul réservoir.

Les inconvénients les plus importants proviennent du changement du rapport de mélange pendant le fonctionnement, de la complexité des géométries du combustible solide, entraînant un résidu de combustion, des fluctuations de pression à basse fréquence, et d'une balistique interne très complexe [2]. Un autre inconvénient important de ce type de moteurs est la faible vitesse de régression du grain de combustible, qui engendre une poussée inférieure aux deux autres types de moteurs. Plusieurs travaux sont en cours pour étudier des géométries alternatives de grain de combustible et limiter ce problème.

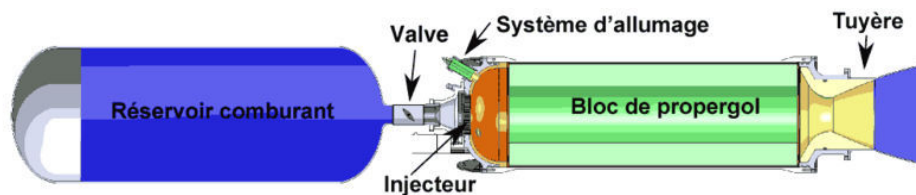


Figure 1.1 Schéma d'un propulseur hybride.

La Figure 1.1 montre le schéma typique d'un propulseur hybride avec ses principaux systèmes [2] : *le réservoir de comburant*, qui peut être alimenté soit avec un système à gaz en pression soit avec un système d'alimentation à turbopompes ; *une valve* et un (des) *injecteur(s)* qui doivent régler le débit massique, atomiser et rendre homogène l'oxydant qui rentre dans la chambre de combustion ; *un système d'allumage* ; *une chambre de combustion* qui contient le bloc de *propergol solide* et dans laquelle a lieu la combustion ; *une tuyère* où les gaz de combustion sont accélérés jusqu'à des vitesses supersoniques, afin de produire la poussée.

1.1.1. La balistique intérieure des moteurs hybrides

La balistique intérieure concerne les phénomènes qui se produisent dans une fusée avant l'éjection des gaz propulsifs à travers la tuyère ; en d'autres termes elle concerne la combustion du propergol dans la chambre de combustion.

Il s'agit d'une partie très importante dans l'étude de toutes les fusées, vu que toute la conception et le développement du moteur se basent sur elle.

La balistique intérieure permet de calculer des paramètres fondamentaux pour un propulseur hybride : la *vitesse de régression du combustible* et la *pression en chambre de combustion* qui vont être considérées en détail ici.

La *vitesse de régression du combustible* représente le déplacement de la surface de combustion, perpendiculairement à elle même, par unité de temps [2] :

$$\dot{r} = aG^n x^m \quad (1.1)$$

Dans cette formule apparaît la dépendance de la vitesse de combustion \dot{r} [m/s] au flux totale de masse G [kg/m²s], à la distance x [m] de la section d'entrée du bloc de combustible, et à trois constantes de régression (a , m et n) qui dépendent du propergol. Cette vitesse pour les moteurs à propulsion hybride est de l'ordre de 0.4 – 4 mm/s ; dans le cas des moteurs à propulsion solide le paramètre équivalent est la vitesse de combustion, de l'ordre de 7 – 14 mm/s, qui dépend principalement de la pression en chambre. Cette différence importante engendre une poussée plus faible dans les moteurs à propulsion hybride par rapport aux moteurs à propulsion solide.

Le débit massique ($\dot{m}_{tot} = G \cdot \frac{\pi D^2}{4}$ [kg/s]), qui donne la poussée, est calculé comme la somme entre le débit d'oxydant (\dot{m}_o [kg/s]) et le débit de combustible (\dot{m}_f [kg/s]) :

$$\dot{m}_{tot} = \dot{m}_o + \dot{m}_f \quad (1.2)$$

$$\dot{m}_f = \dot{r}_{moy} \rho_f S_b \quad (1.3)$$

où ρ_f [kg/m³] est la masse volumique du bloc de combustible, S_b [m²] la surface de combustion et \dot{r}_{moy} est la vitesse de régression moyenne sur toute la longueur du bloc de combustible.

A partir de l'expression du *débit massique au col* de la tuyère \dot{m}_{col} [kg/s], du rapport de mélange O/F = \dot{m}_o/\dot{m}_f et de la *vitesse caractéristique* c^* [m/s] :

$$\dot{m}_{col} = \frac{\Gamma p_c A_t}{\sqrt{RT_c}} \quad (1.4)$$

$$c^* = \frac{\sqrt{RT_c}}{\Gamma} \quad (1.5)$$

avec $\Gamma = \sqrt{\gamma} \left(\frac{2}{\gamma+1} \right)^{\frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)}}$, $\gamma = c_p/c_v$ rapport entre les chaleurs spécifiques à pression constante (c_p [J/kg·K]) et à volume constant (c_v [J/kg·K]), R constant des gaz parfaits [J/kg·K] et A_t section transversale au col de la tuyère [m²], il est possible de calculer la valeur de la pression dans la chambre de combustion p_c , en considérant que le débit massique des gaz au col est égal au débit total dans la chambre de combustion [4] :

$$\dot{m}_{col} = \dot{m}_{tot} \quad (1.6)$$

$$\frac{p_c A_t}{c^*} = \dot{m}_o \left(1 + \frac{1}{O/F} \right) \quad (1.7)$$

$$p_c = \dot{m}_o c^* \frac{\left(1 + \frac{1}{O/F} \right)}{A_t} \quad (1.8)$$

1.1.2. La tuyère et son fonctionnement

La tuyère est un composant de la fusée qui a pour rôle d'accélérer les gaz chauds produits dans la chambre de combustion, afin d'obtenir un écoulement à vitesse supersonique dans sa section de sortie (A_e). Dans le cas des fusées, les tuyères sont constituées d'une première partie convergente qui accélère les gaz jusqu'à la vitesse du son ($M = 1$) dans la section du col. Une deuxième partie continue l'accélération des gaz dans le domaine supersonique ($M > 1$). Ce type de tuyère prend le nom de *tuyère de Laval*, à partir du nom de son créateur en 1887 [4].

La vitesse d'éjection des gaz (V_e [m/s]) dépend de la différence entre les enthalpies spécifiques dans la chambre de combustion (H_c [m²/s²]) et de la section de sortie de la tuyère (H_e [m²/s²]) :

$$H_c = H_e + \frac{1}{2} V_e^2 \quad (1.9)$$

$$V_e = \sqrt{\frac{2\gamma}{\gamma-1} R T_c \left(1 - \left(\frac{p_e}{p_c} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right)} \quad (1.10)$$

avec T_c température des gaz en chambre de combustion [K] et p_e pression dans la section de sortie de la tuyère [Pa]. L'unité de mesure de l'enthalpie spécifique est [m²/s²], et elle est définie comme le rapport entre l'enthalpie et la masse du système.

La poussée F [N] est directement liée à la vitesse d'éjection V_e [m/s], mais dépend aussi du débit massique au col et de la différence $p_e - p_a$, où p_a est la pression atmosphérique :

$$F = \dot{m} V_e + (p_e - p_a) A_e \quad (1.11)$$

Le coefficient de poussée C_F exprime les performances de la tuyère. Il est calculé comme le rapport entre la poussée réelle et la poussée d'une chambre de combustion sans tuyère (F_0) :

$$C_F = \frac{F}{F_0} = \frac{F}{p_c A_t} \quad (1.12)$$

La tuyère donne les coefficients de poussée les plus élevés pour $p_e = p_a$: cette condition s'appelle *condition de tuyère adaptée*. La valeur maximale est obtenue pour une tuyère adaptée qui fonctionne dans le vide ($p_a \sim 0$ Pa).

Une tuyère ne peut pas être en condition d'adaptation pendant toute la durée de fonctionnement, parce que la pression atmosphérique change avec l'altitude. C'est pour cela qu'elle fonctionne en régime de *sur-détention* ($p_a > p_e$) ou de *sous-détention* ($p_a < p_e$). Dans le premier cas, quand la p_a dépasse de 2.5-3 fois la p_e (*Critère de Sommerfield-Oates* [2]), le phénomène de *décollement* a lieu : l'écoulement du gaz ne respecte plus le profil de veine de la tuyère, avec recirculation des gaz, instabilités et déviation de l'écoulement.

Un phénomène très fréquent dans les tuyères pour les moteurs spatiaux est l'augmentation du diamètre au col, engendrée par l'ablation du matériau à haute température et sous un écoulement à haute vitesse. Cet aspect est critique dans le fonctionnement des tuyères, parce que leurs performances sont affectées négativement par l'augmentation du rapport des aires (A_e/A_t) et la variation du coefficient de poussée C_F . La stabilité géométrique du col de la tuyère est donc fondamentale pour optimiser le fonctionnement du moteur, et fera l'objet d'une partie de ce travail de thèse.

1.1.3. Les sollicitations aérothermiques dans la tuyère

Le moteur hybride utilisé pour les tests à l'ONERA s'appelle HERA. Il s'agit d'un système à base de N_2O liquide et d'un bloc de polyéthylène. Dans le premier test réalisé en septembre 2013 sur la tuyère du projet PERSEUS (HERA 15), la pression en chambre était de 4.6 bar. Le moteur a fonctionné pendant 20 secondes. À partir de la valeur de pression et des propergols utilisés, le logiciel RPA (*Rocket Propulsion Analysis*), disponible en ligne [5], permet de calculer les performances du moteur. En particulier, la température en chambre de combustion calculée pour un rapport de mélange optimal est de 2780 K. Ces aspects seront discutés plus en détail dans le cinquième chapitre de cette thèse.

Les échanges thermiques par convection et rayonnement dépendent directement de la différence entre la température des gaz et la température de surface intérieure de la tuyère. L'interaction entre ces flux thermiques et le matériau engendre des transformations de phase (fusion, évaporation, sublimation) ou bien de réactions de surface (oxydation, pyrolyse) : cela entraîne une consommation de masse, définie avec le terme *ablation*.

L'échange thermique par *convection* dépend principalement d'un coefficient de convection :

$$\Phi_{conv} = h_c (T_{ad} - T_p) \quad (1.13)$$

où Φ_{conv} est le flux de chaleur par convection [W/m^2], T_{ad} est la *température adiabatique de paroi* du gaz [K], T_p est la température effective de la paroi du côté du gaz [K], h_c est le *coefficient de convection* [W/m^2K].

En général, entre un écoulement de gaz et une paroi, il existe une *couche limite*, région très mince et complexe où ont lieu tous les phénomènes visqueux et d'échanges thermiques. Pour de très hautes vitesses, la température totale de l'écoulement T_0 , qui normalement reste constante, diminue à la paroi : cette température s'appelle *température adiabatique de paroi*, parce que définie à partir d'une hypothèse de paroi adiabatique. Elle est toujours inférieure à la température totale dans l'écoulement [2]. Sa définition est la suivante :

$$T_{ad} = r(T_0 - T_\infty) + T_\infty \quad (1.14)$$

où T_∞ est la température statique dans l'écoulement [K], T_0 est la température totale [K], et r est un *facteur de récupération*. Ce facteur peut être calculé à partir du nombre de Prandtl (défini après), avec des formules empiriques :

$$\begin{aligned} r &= Pr^{1/2} \quad (\text{écoulement laminaire}) \\ r &= Pr^{1/3} \quad (\text{écoulement turbulent}) \end{aligned} \quad (1.15)$$

Les valeurs typiques pour r sont comprises entre 0.86 et 0.93.

La problématique principale de la convection consiste à déterminer le coefficient de convection h_c . Son évaluation est basée sur une analyse adimensionnelle.

Le nombre de Prandtl (Pr) est un paramètre adimensionnel qui représente l'interaction entre la diffusivité thermique et la diffusivité du moment des forces :

$$Pr = \frac{\nu}{\alpha_{th}} \quad (1.16)$$

avec α_{th} diffusivité thermique ($k/\rho \cdot c_p$ [m²/s]) et ν viscosité cinématique (μ/ρ [m²/s]), μ est la viscosité dynamique [Pa·s], ρ est la masse volumique du matériau [kg/m³]. En première approximation, il peut être calculé en fonction de γ :

$$Pr = \frac{4\gamma}{9\gamma - 5} \quad (1.17)$$

Le nombre de *Reynolds* représente l'interaction entre les forces visqueuses et les forces inertielles (L représente une valeur caractéristique de la géométrie [m]) :

$$Re = \frac{GL}{\mu} \quad (1.18)$$

Le nombre de *Stanton* représente le rapport entre le flux thermique normal à la paroi et celui parallèle à la même paroi :

$$St = \frac{h_c}{Gc_p} \quad (1.19)$$

Le nombre de *Nusselt* représente le rapport entre le flux thermique par convection et le flux thermique par conduction :

$$Nu = \frac{h_c L}{k} \quad (1.20)$$

A partir de ces expressions, il est possible de montrer que [2] :

$$Nu = St \cdot Re \cdot Pr \quad (1.21)$$

La formule utilisée pour calculer le coefficient de convection est une formule empiriques obtenue par Bartz [6], [7].

La formule présentée est complexe, et dépend du nombre de Reynolds et du nombre de Prandtl (D et D_t sont respectivement les diamètres de la section générique et de la section de col de la tuyère [m]) :

$$h_c = \left[0.026 \cdot c_p \cdot Pr^{-2/3} \frac{\mu^{0.2}}{D_t^{0.2}} \left(\frac{p_c}{c^*} \right)^{0.8} \left(\frac{D_t}{D} \right)^{0.1} \right] \Omega \quad (1.22)$$

Dans cette formule apparaît un facteur de correction Ω , qui dépend de la température adiabatique de paroi, de la température totale de l'écoulement et du nombre de Mach ($M = U/u_{son}$), avec U vitesse de l'écoulement et $u_{son} = \sqrt{\gamma RT}$ vitesse du son :

$$\Omega = \left\{ \left[\frac{1}{2} \frac{T_{ad}}{T_0} \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2 \right) + \frac{1}{2} \right]^{0.67} \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2 \right)^{0.012} \right\}^{-1} \quad (1.23)$$

Toutes les grandeurs sont évaluées dans la chambre de combustion, où la vitesse d'écoulement est nulle. Pour calculer la viscosité dynamique, plusieurs modèles existent dans la littérature [8]. Dans cette étude la formule de Sutherland est utilisée :

$$\mu = \mu_0 \left(\frac{0.555 T_{ref} + C}{0.555 T + C} \right) \left(\frac{T}{T_{ref}} \right)^{3/2} \quad (1.24)$$

où μ est la viscosité dynamique [kg/m·s], T est la température statique [K], T_{ref} est une valeur de référence en K, μ_0 est une valeur de référence en kg/m·s, C est la constante de Sutherland [K]. Les valeurs de référence T_0 et μ_0 et la constante de Sutherland C sont obtenues à partir de la littérature [9].

Avec la formule de Bartz, une courbe de variation du coefficient de convection en fonction de la section transversale de la tuyère peut être tracée (Figure 1.2) : les valeurs obtenues avec la formule de Bartz sont en accord avec les mesures expérimentales [7]. Ces résultats montrent un pic du coefficient dans la zone du col de la tuyère, qui est évidemment la plus sollicitée au niveau thermique.

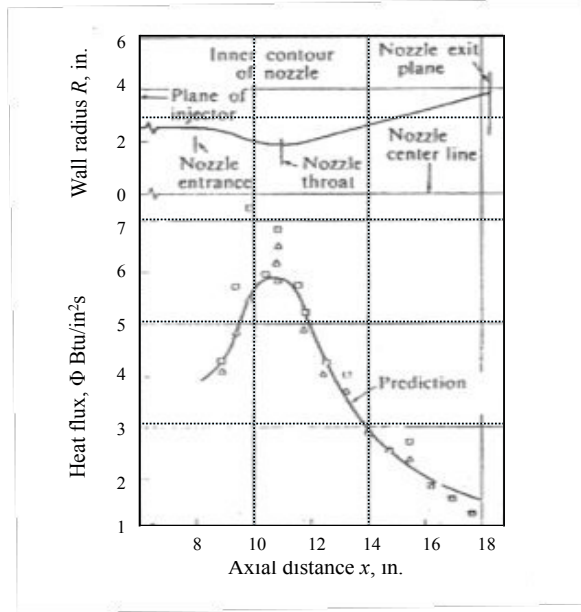


Figure 1.2 Coefficient de convection dans la tuyère, calculé avec les formules de Bartz [7].

Le **rayonnement** est l'autre phénomène d'échange thermique dans une tuyère. Les relations expérimentales de Stefan-Boltzmann montrent que la chaleur transmise par rayonnement est proportionnelle à la puissance quatrième de la température :

$$\Phi_{ray} \propto T^4 \quad (1.25)$$

où Φ_{ray} est le flux de chaleur par rayonnement [W/m²] et T est la température [K].

Pour un corps noir, qui est un corps idéal, donc un émetteur et un absorbeur idéal, la relation devient :

$$\Phi_{ray} = \epsilon \Sigma T_p^4 \quad (1.26)$$

$$\Sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \frac{W}{m^2 K^4} \quad (1.27)$$

où Σ est la *constante de Stefan – Boltzmann* et ϵ l'émissivité totale d'un corps réel, comprise entre 0 et 1. Pour ce qui concerne la chaleur absorbée par une surface, un coefficient d'absorption α_{abs} peut être défini : pour un corps opaque, il est égal à l'émissivité totale, en accord avec la loi de Kirchhoff à l'équilibre. La chaleur absorbée par rayonnement dans une tuyère est la différence entre la chaleur absorbée et la chaleur émise [10] :

$$\Phi_{ray} = \alpha_{abs} \epsilon_{gaz} \Sigma T_{ad}^4 - \epsilon \Sigma T_p^4 \quad (1.28)$$

En général, les gaz ont une émissivité totale très faible, de l'ordre de 0.2-0.3, alors que le carbure de silicium a une émissivité totale de l'ordre de 0.9. En conséquence, le terme radiatif sera moins important que le terme convectif.

L'**ablation** est l'ensemble des phénomènes liés au processus d'échange de masse par convection, en présence de changements de phase [11]. En général, l'ablation peut avoir lieu seulement s'il y a écoulement des gaz à haute énergie. Ces gaz amènent le matériau à fondre, s'évaporer, se sublimer, et donc ils l'entraînent dans l'écoulement gazeux. Il s'agit d'un phénomène qui conduit à une consommation de masse à travers des réactions physiques, mais aussi chimiques comme la pyrolyse, l'oxydation, la dépolymérisation, la corrosion, selon le type de matériau [11].

Les matériaux ablatifs ont pour but de disperser la chaleur à travers toutes ces réactions physico-chimiques et de protéger les matériaux structuraux de la fusée ou de la capsule de rentrée dans l'atmosphère. Les matériaux les plus utilisés sont des composites organiques ou inorganiques pour haute température, renforcés avec des fibres à haute résistance comme les verres de silice, les aramides (kevlar) ou bien les fibres de carbone, imprégnées avec des matériaux plastiques organiques ou des résines phénoliques ou époxydiques [4] : ces matériaux vont former une épaisseur de *char*, ou carbone poreux, qui peut résister jusqu'à des températures de l'ordre de 3500 K [4]. Il y a par contre une possibilité d'oxydation de cette épaisseur par certaines espèces oxydantes, avec une consommation à basse vitesse de régression. Il faut bien garder la géométrie pendant ce processus : cet aspect est critique pour ce qui concerne la section transversale au col de la tuyère, parce qu'une variation de la géométrie change aussi les performances de la fusée, comme déjà expliqué dans la section 1.1.2.

La problématique dans cette étude est liée à la température très élevée de l'écoulement gazeux, mais surtout à l'environnement de propulsion hybride, qui est beaucoup plus oxydant que dans le cas des propulsions solide et liquide : les espèces les plus oxydantes comme l'eau H₂O, le dioxyde de carbone CO₂ et l'oxygène moléculaire O₂, sont quasiment absentes dans les produits de combustion d'une fusée solide et sont très présentes dans les moteurs hybrides. Le calcul RPA à l'équilibre a permis d'évaluer la composition des gaz dans le cas du moteur HERA, pour une pression en chambre de 4.6 bar (Tableau 1.1).

<i>Espèce</i>	<i>BU-6919 (P-80, Vega)</i>	<i>HERA (hybride)</i>
CO ₂	1.17%	11.50%
H ₂ O	11.75%	13.23%
O ₂	0.00%	7.13%

Tableau 1.1 Fractions molaires des produits de combustion (col) en propulsions solide et hybride [12].

L'idée de ce travail est d'utiliser en lieu et place d'une épaisseur protectrice à base de carbone, un matériau nouveau qui puisse résister lui même à cet environnement. Cette étude sera concentrée sur des matériaux composites totalement inorganiques comme les bétons réfractaires.

1.2. Les bétons réfractaires

Pendant l'année scolaire 2009-2010, un groupe d'étudiants des Mines d'Albi a testé pour le projet PERSEUS deux types de bétons réfractaires pour la réalisation de la tuyère : l'un à base d'agrégats de *carbure de silicium* et l'autre à base d'*alumine*.

Ils ont étudié le comportement de deux plaques carrées d'épaisseur 1.15 cm et d'environ 100 cm² de surface, réalisées avec les deux bétons. Celles-ci ont été exposées pendant trois minutes à une flamme oxyacétylénique orientée à 30° par rapport à la normale à la surface de l'éprouvette. La température appliquée à la surface était proche de 3200°C. Les résultats ont montré que le béton base alumine fondait en surface et au niveau de la flamme, alors que le béton base SiC montrait une oxydation en surface, sans effets macroscopiques importants [13]. A partir de ces résultats, le choix du béton le plus conducteur à base de SiC a été fait pour réaliser des tuyères.

1.2.1. Généralités sur les bétons réfractaires

Au niveau étymologique le terme *réfractaire* vient du latin *refractarius, refriger*, qui veut dire *briser, résister, refuser de se soumettre* [14] ; en particulier un *matériau réfractaire* est un matériau qui "refuse de se soumettre" à haute température. À un niveau plus scientifique, un matériau réfractaire est une substance ou mélange de substances qui a une température de fusion supérieure à 1500°C [15], ou encore une matière autre que les métaux et les alliages, dont la résistance pyroscopique est équivalente à 1500°C au minimum [14], ce qui en d'autres termes veut dire que le matériau ne doit ni se ramollir, ni s'affaisser sous son propre poids avant d'atteindre 1500°C.

Selon la classification que fait J. Poirier dans son ouvrage [14], les matériaux réfractaires peuvent être classifiés selon différents modes : nature chimique et minéralogique (*acides, basiques*), poids et compacité (*légers et isolant* avec porosité > 45%_{vol} ou *denses*), forme (*façonnés* ou *non façonnés*), technologie de fabrication (*électro-fusion, frittage, réaction chimique*).

Les *bétons réfractaires* sont des matériaux réfractaires *non façonnés*, constitués par des mélanges pulvérulents, qui nécessitent une mise en forme avant emploi [14]. Ils sont constitués par des *granulats réfractaires* minéraux, le plus souvent oxydes, qui donnent le caractère réfractaire et les propriétés associées, et par une *matrice cimentaire*, constituée par un ciment, des additifs et des ultrafines, qui agit comme *agent de liaison* et confère la tenue mécanique au produit fini [16]. Un béton réfractaire est donc un matériau composite, dont les agrégats donnent les caractéristiques réfractaires et la matrice assure la tenue mécanique.

Cette famille de matériaux peut être classifiée selon la *nature du liant* (a), selon le *type de ciment utilisé* (b) ou bien selon la *teneur en ciment* (c).

- a) Il existe des bétons à *liaison chimique* (phosphore,...), avec une bonne résistance mécanique à haute température, ou des bétons à *liaison hydraulique* [14]. Le béton utilisé dans ce travail fait partie de ce dernier groupe.

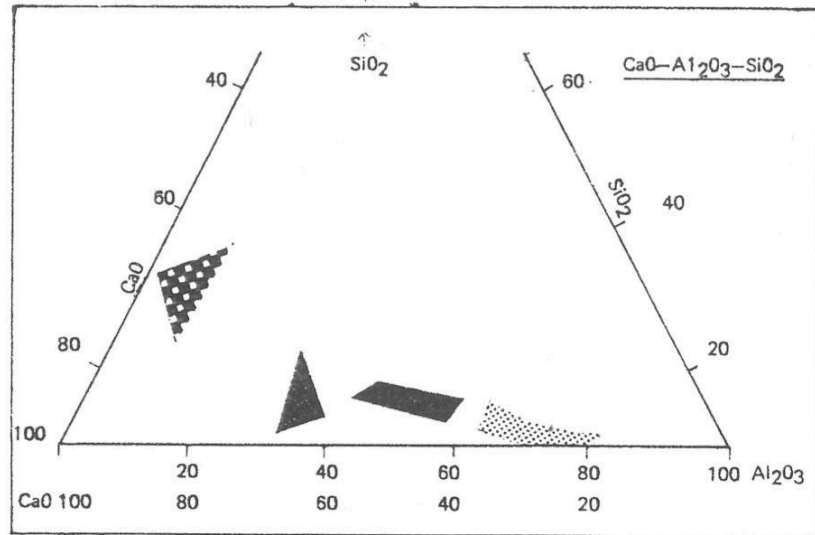


Figure 1.3 Ciments hydrauliques dans le diagramme ternaire CaO-Al₂O₃-SiO₂ [17].

- b) Les ciments les plus utilisés sont les ciments CaO-Al₂O₃-SiO₂ : dans la bibliographie de nombreux travaux portent sur la classification de ces ciments [16–19], mais tous s'appuient sur le premier travail de Briebach [17], qui divise les ciments hydrauliques en quatre groupes, selon *la teneur en alumine* (Figure 1.3). Le *groupe I* est constitué par les *ciments Portland* (5-12%_m), avec un point de fusion entre 1300°C et 1500°C et utilisés plutôt dans le génie civil ; les *groupes II* (35-45%_m), *III* (50-65%_m) et *IV* (65-80%_m) sont appelés souvent *calcium aluminate cements* (CACs) en anglais [16] ou *ciments alumineux réfractaires* en français [20], avec des points de fusion jusqu'à 1800°C pour les ciments les plus purs du quatrième groupe [16]. Le ciment utilisé dans ce travail fait partie du groupe IV (70.5%_m d'alumine).
- c) Il existe enfin les trois groupes des bétons à *haute teneur en ciment* (30%_m), à *basse teneur* (2-10%_m) et à *ultra basse teneur* (<2%_m).

La tenue mécanique des bétons réfractaires est assurée par la phase liante. Il est donc fondamental de connaître le comportement du ciment avec la température et son évolution microstructurale. Différentes études ont été réalisées sur l'évolution microstructurale des phases présentes dans le ciment lors de l'hydratation, la déshydratation, la cuisson à haute température. Ces phénomènes sont connus sous le nom de *conversion* [16], [18], [19].

1.2.2. L'évolution microstructurale des ciments alumineux réfractaires

Le ciment présent dans le béton utilisé dans cette étude est un SECAR71[®], avec 70.50%_m d'alumine, 28.70%_m de chaux, 0.35%_m de silice et des impuretés d'oxyde de fer (<0.10%_m) [21]. Les phases cimentaires présentes dans ce ciment dépendent de différents facteurs, dont la composition chimique est le plus important.

Il existe différentes phases dans le ciment, dont la plus importante est le *mono-aluminate de calcium* (CaO.Al₂O₃ ou CA), qui représente de 40 à 70%_m du total ; elle a un point de fusion très élevé (1600°C) et elle garantit la résistance mécanique la plus élevée entre les différentes phases présentes dans le ciment après hydratation [16].

La deuxième phase est le *di-aluminate de calcium* CA_2 qui est présente en pourcentage inférieur à 25%_m. Elle est plus réfractaire que CA, mais a besoin d'un temps trop long pour se développer après hydratation, même si à haute température le processus est fortement accéléré [22]. La présence de CA ralentit l'hydratation de cette phase, alors que l'hydratation du CA est accélérée par la présence de CA_2 [23].

La phase $C_{12}A_7$ s'hydrate rapidement et a un rôle important dans les phénomènes de *conversion* [16].

La phase CA_6 est la seule phase non hydratée dans le système alumine/calcium : il s'agit d'une phase très résistante aux chocs thermiques et fortement réfractaire [22], [24].

1.2.2.1. Hydratation

Dans la bibliographie, de nombreux travaux traitent du phénomène d'*hydratation* [16], [18], [25], mais faire une étude systématique est difficile : il n'est pas possible de détecter et de quantifier toutes les phases présentes dans le ciment aux différentes températures, parce qu'elles dépendent de trop de paramètres, comme la température, la durée et l'intensité du malaxage, l'humidité.

Il s'agit d'un mécanisme qui se produit lorsque le ciment est mélangé avec l'eau : les différentes phases présentes dans le ciment commencent à se dissoudre dans l'eau, formant une solution saturée d'ions. Les ions qui se forment dans les ciments alumineux réfractaires sont Ca^{2+} et $Al(OH)_4^-$ [16]. La réactivité des phases, et donc la quantité d'ions qui se forme pendant le malaxage, augmente avec le pourcentage de chaux et donc avec le rapport C/A (Tableau 1.2) [26].

	C_3A	$C_{12}A_7$	CA	CA_2	CA_6
C/A	3	1.7	1	0.5	0.2
Réactivité à 20°C	Très rapide	Rapide	Lente	Très lente	Non

Tableau 1.2 Réactivité de différentes phases dans les ciments alumineux réfractaires [26].

La température ambiante a une influence importante sur les hydrates qui se forment dans le ciment, en particulier la phase cimentaire CA produit les réactions présentées en Tableau 1.3.

En-dessous de 10°C il y a formation de l'hydrate hexagonal CAH_{10} (Figure 1.4 a) qui continue jusqu'à 27°C. Entre 10°C et 27°C avec le premier hydrate se forme un deuxième, hexagonal lui aussi, le C_2AH_8 (Figure 1.4 b).

Au-delà de 27°C, deux réactions principales se produisent :

- un troisième hydrate se forme directement pendant l'hydratation, le C_3AH_6 , cubique (Figure 1.4 c) ;

- les deux hydrates hexagonaux métastables, CAH_{10} et C_2AH_8 , se convertissent en hydrate cubique stable C_3AH_6 , avec formation d'un quatrième hydrate, le tri-hydrate d'alumine, AH_3 .

Température	Hydratation	Réaction
$< 10^\circ C$	$CA + 10H$	$\rightarrow CAH_{10}$
$10 - 27^\circ C$	$2CA + 11H$	$\rightarrow C_2AH_8 + AH_3$
	$CA + 10H$	$\rightarrow CAH_{10}$
$> 27^\circ C$	$3CA + 12H$	$\rightarrow C_3AH_6 + 2AH_3$
fonction de la température et du temps	$2CAH_{10}$	$\rightarrow C_2AH_8 + AH_3 + 9H$
	$3C_2AH_8$	$\rightarrow C_3AH_6 + AH_3 + 9H$

Tableau 1.3 Schéma d'hydratation pour le mono aluminat de calcium [26].

Toutes les réactions sont fonction du temps, de la température et de l'humidité. En particulier, la réaction de *conversion* des hydrates hexagonaux en hydrate cubique est très lente à température ambiante (il faut des années pour la compléter), à $40^\circ C$ elle arrive à l'équilibre en quelque mois, à $70^\circ C$ quelques heures seront suffisantes pour terminer la réaction [18], [19].

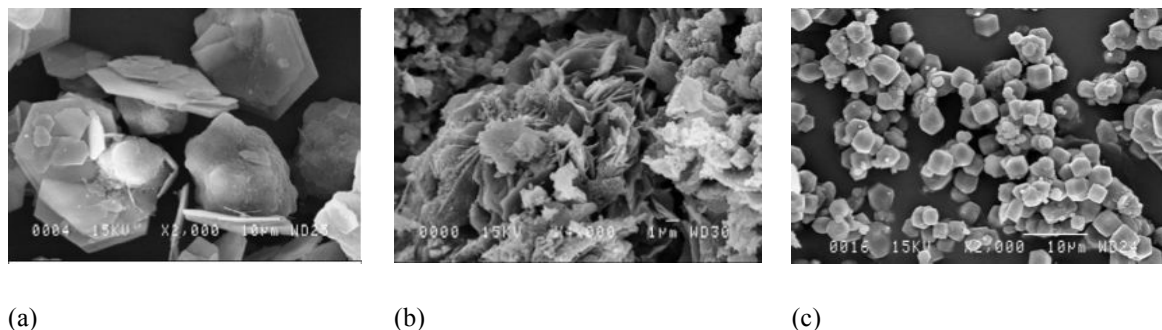


Figure 1.4 (a) CAH_{10} , hexagonal, masse volumique 1.72 g/cm^3 ; (b) C_2AH_8 , hexagonal, masse volumique 1.95 g/cm^3 ; (c) C_3AH_6 , cubique, masse volumique 2.52 g/cm^3 [26].

Si l'eau de gâchage n'est pas en quantité suffisante, la conversion des hydrates ne se produit pas et l'hydrate hexagonal C_3AH_{10} se déshydrate simplement, recristallisant éventuellement en CA, à une température de $900^\circ C$ [18].

La morphologie de AH_3 change avec la température : il existe sous forme de gel à faible température pour devenir de plus en plus cristallin avec l'augmentation de la température. Il s'agit d'un hydrate imperméable, qui pendant la conversion peut donner lieu à un phénomène d'écaillage explosif. Pour éviter ce problème, les bétons à base de ciments alumineux réfractaires sont séchés à une température supérieure à $27^\circ C$: en particulier durant les premières 24 heures, à une température de $30 - 38^\circ C$, couverts avec une membrane

imperméable pour avoir un environnement humide pour l'hydratation, suivies par 24 heures à l'air à la même température [27].

Le filmage du béton pendant le séchage est fait aussi pour éviter une évaporation d'eau excessive en surface et donc pour obtenir des conditions homogènes dans les échantillons pendant cette phase. Ces phénomènes de conversion sont très complexes, mais après 24 heures de cuisson à 110°C, les phases hydratées présentes sont seulement l'hydrate cubique C_3AH_6 et le AH_3 , sous forme cristalline [18].

Des réactions analogues peuvent être écrites pour les hydrates CA_2 et $C_{12}A_7$, alors que CA_6 ne s'hydrate pas, vu sa réactivité presque nulle.

1.2.2.2. Déshydratation et cuisson

Avec l'augmentation de la température commence une deuxième phase qui conduit à une perte de résistance mécanique [22], [28], [29], liée à la perte d'eau de gâchage, avec une forte restructuration des cristaux et un fort retrait de volume. Il s'agit de la *déshydratation*, qui continue jusqu'à la perte totale de l'eau de cristallisation.

Pour la phase CA, la déshydratation est présentée dans le Tableau 1.4.

<i>Hydrate</i>	CAH_{10}	C_2AH_8	C_3AH_6	AH_3
Température de déshydratation (°C)	100-130	170-195	300-360	210-300

Tableau 1.4 Température de déshydratation des hydrates de la phase CA [16].

Givan [28], Schneider [30] et Parker [18] ont montré l'évolution avec la température des deux hydrates C_3AH_6 et AH_3 stables après étuvage à 110°C jusqu'à 900°C. Ces réactions, présentées en Tableau 1.5, procèdent avec un taux de cristallinité croissant : c'est pour cette raison qu'à partir de la transformation 3, le processus est nommé *recristallisation*. Ainsi Givan [28] et Kronert [31] ont étudié les transformations minéralogiques qui interviennent pour des températures de cuisson supérieures à 900°C. Cette cuisson à haute température est appelée en anglais *firing*.

À une température de 1340°C, le ciment contenu dans le béton forme une phase liquide vitreuse dans le système ternaire $CaO-Al_2O_3-SiO_2$. Dans les systèmes réels, la présence de sulfates et de carbonates peut entraîner la production de phases eutectiques dès 800-900°C. Ces phases peuvent atteindre rapidement une quantité comprise entre 15 et 25%_m avec l'augmentation de la température. Leur présence est fondamentale dans les phénomènes de densification et de frittage de la matrice cimentaire [16], [32].

	<i>Température</i>	<i>Type de réaction</i>	<i>Réaction</i>
1	270°C	Déshydratation	$C_3AH_6 + AH_3 \rightarrow A$ (amorphe)
2	300°C	Déshydratation	$C_3AH_6 + AH_3 \rightarrow C_{12}A_7 + CH$
3	440°C	Recristallisation	$CH \rightarrow C$
4	900°C	Recristallisation	$C_{12}A_7 + A \rightarrow CA$
5	1000°C	Firing	$CA + A \rightarrow CA_2$
6	1300°C	Firing	$CA_2 \rightarrow CA_6$
7	1800°C	Firing	$CA_6 \rightarrow CA_2 + \text{fusion d'alumine } \alpha$

Tableau 1.5 Changements minéralogiques de la phase CA avec la température [18], [28], [31].

1.2.2.3. *Études expérimentales sur l'évolution microstructurale*

Il existe différentes techniques pour mettre en évidence les phénomènes de conversion dans la matrice cimentaire lors de la première chauffe. Ces essais peuvent être faits sur des éprouvettes en béton ou bien sur des éprouvettes en ciment, obtenues par tamisage du béton sec. En général, toutes les particules avec un diamètre inférieur à 200 μm constituent la matrice cimentaire.

Il y a dans la bibliographie beaucoup d'études qui ont abordé ce sujet, avec une dominante pour les agrégats à base d'oxydes [20], [21], [33], [34], comparé au *carbure de silicium* [35], [36]. Par ailleurs, les ciments des différentes études ont des compositions très proches et leur comportement avec la température est régi par les mêmes phénomènes.

Après étuvage à 110°C, nécessaire à la conversion des hydrates métastables, le béton est souvent cuit à haute température pour *stabiliser* la microstructure et obtenir certaines propriétés thermomécaniques, dépendantes de son histoire thermique. L'évolution de la microstructure et de ses propriétés peut être étudiée avec différentes techniques expérimentales : le *comportement dilatométrique* [21], [33], [37], la *microscopie électronique à balayage (MEB)* [21], la *diffraction des rayons X (DRX)* [21], [37], l'*évolution du module d'Young par échographie ultrasonore* [33], [37]. Il est possible aussi d'établir une corrélation entre les évolutions dilatométriques et celles du module d'Young : en particulier, [33] et [37] ont réalisé ce type d'analyse pour les bétons à base d'oxydes, [35] pour les bétons à base de *SiC*.

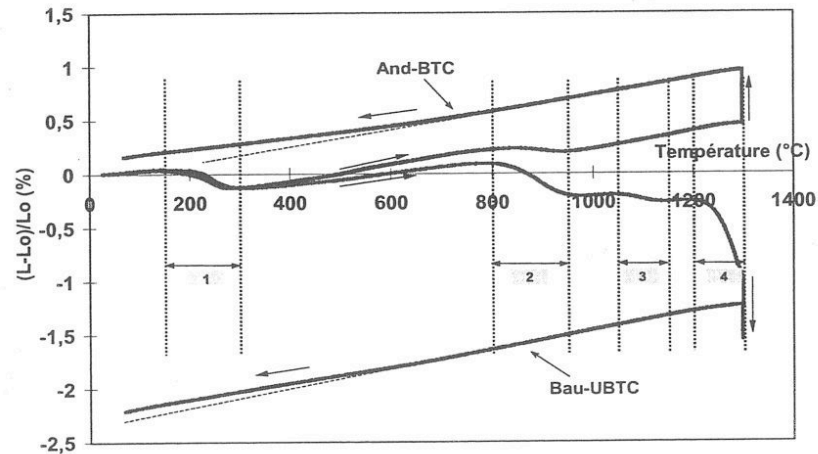


Figure 1.5 Comportement dilatométrique de la matrice de deux bétons réfractaires à base d'oxyde au cours de la première chauffe [21].

<i>Température</i>	<i>And-BTC</i>	<i>Bau-UBTC</i>
150 – 300°C	Retrait (déshydratation)	Retrait (déshydratation)
800 – 1000°C	Retrait (recristallisation)	Retrait (recristallisation)
1000 – 1300°C	Dilatation régulière (<i>mullitisation</i>)	Densification/retrait (<i>frittage</i>)
1300°C (palier)	Dilatation (<i>mullitisation</i>)	Retrait (<i>frittage</i>) → Dilatation (<i>mullitisation</i>)

Tableau 1.6 Evolutions dilatométriques dans deux bétons : And-BTC et Bau-UBTC [21].

Marzagui [21] a étudié le *comportement dilatométrique* de deux bétons à base d'oxydes : l'un à base d'*andalousite* et à *basse teneur en ciment* (*And-BTC*) et l'autre à base de *bauxite* et à *ultra-basse teneur en ciment* (*Bau-UBTC*) (Figure 1.5). Dans le Tableau 1.6 sont résumées les différentes phases de l'évolution microstructurale dans les deux bétons de l'étude. Il est intéressant de voir que les transformations de *mullitisation* et de *frittage* mènent respectivement à une expansion et à un retrait : les deux phénomènes sont en compétition dans le béton Bau-UBTC et, pendant le palier isotherme, les deux effets se développent en parallèle, avec un *frittage* dominant dans une première phase, suivi par une *mullitisation* plus intense dans la phase finale du palier. La *mullitisation* est la réaction qui mène à la formation de *mullite*, A_3S_2 ($A = Al_2O_3$ et $S = SiO_2$). Pendant le refroidissement, le comportement des deux bétons est *linéaire*. À partir de 600°C un changement de pente a lieu, à cause des différents coefficients de dilatation thermique entre la matrice et les agrégats. Après cuisson, le coefficient de dilatation thermique du béton sera *constant* au-dessous de la *température de stabilisation*. Ces résultats montrent l'influence importante de la composition du béton sur ses propriétés physiques et mécaniques.

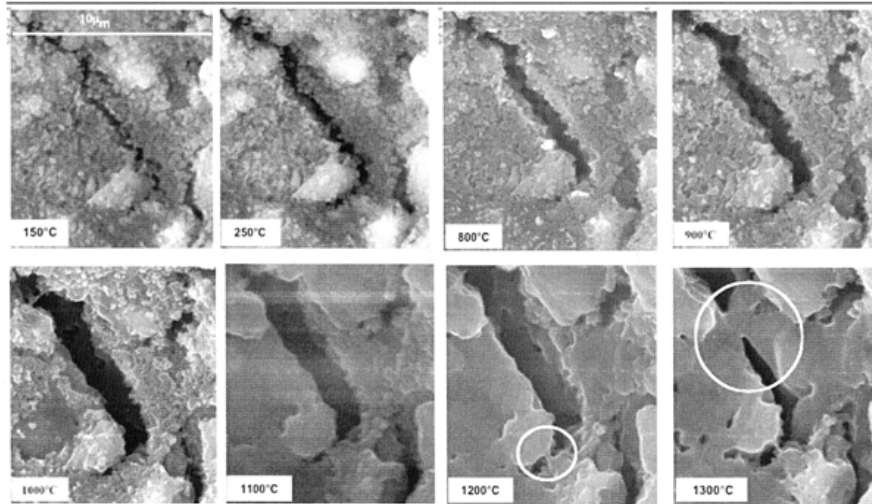


Figure 1.6 Observation in situ au MEBE d'un échantillon de matrice de And-BTC lors de la première chauffe [21].

Marzagui a aussi utilisé les techniques *MEBE* (Figure 1.6) et *DRX* pour étudier l'évolution des phases cristallines avec la température dans le béton And-BTC. Son étude identifie deux domaines principaux de comportement dans le matériau lors de la première chauffe :

- 150°C – 800°C (déshydratation) : *endommagement thermique* du béton, généré par la décohésion entre la matrice et les agrégats (différence de coefficients de dilatation thermique) ;
- 1000°C – 1500°C (recristallisation) : *formation de phases liquides*, avec réparation des microfissures, frittage de la matrice et densification.

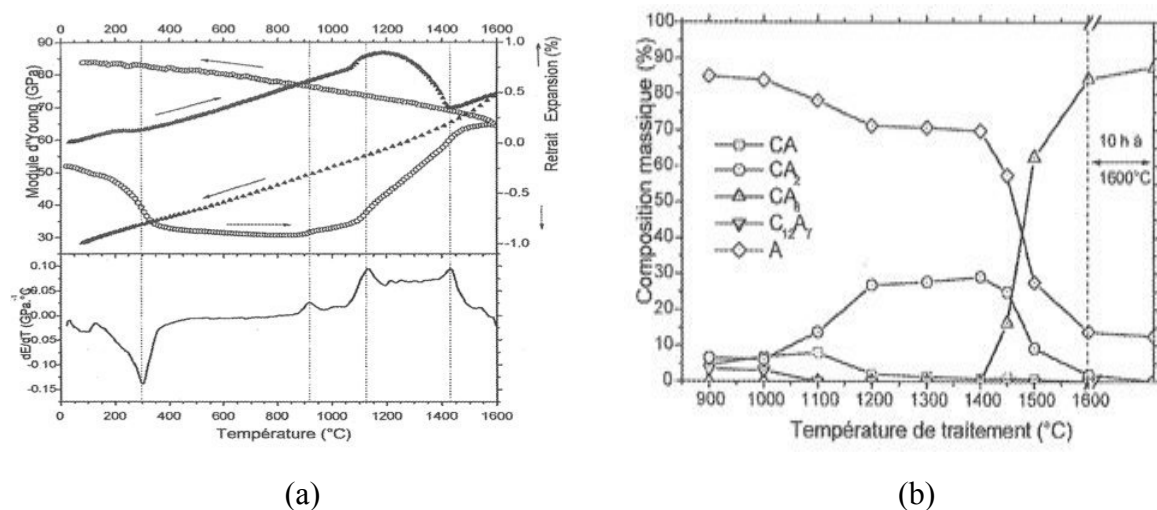


Figure 1.7 (a) Évolutions du comportement dilatométrique (♦), du module d'Young (o) et de sa dérivée en fonction de la température dans une phase liante associant un ciment SECAR71® et de l'alumine réactive [33]. (b) Évolution de la composition massique de la même phase liante [33].

<i>Température</i>	<i>Phénomène</i>
150°C – 800°C (<i>déshydratation</i>)	<i>Retrait</i> (augmentation des porosités du liant)
1070°C (<i>frittage</i>)	CA → CA ₂ : expansion + augmentation de E
1200 – 1400°C	Fin de la formation de CA ₂ : arrêt de l'expansion + augmentation de E
1400 – 1600°C	CA ₂ → CA ₆ : expansion et arrêt + arrêt de l'augmentation de E
1600°C	<i>Structure frittée</i> : microstructure stable, pas d'évolution pendant le refroidissement

Tableau 1.7 Résumé de l'étude de Nonnet [33].

Une intéressante corrélation entre le comportement dilatométrique, l'évolution du module d'Young et la composition massique du ciment a été réalisée par Nonnet [33]. Son étude porte sur un béton composé d'un ciment SECAR71[®] et d'alumine réactive, entre la température ambiante et 1600°C (Figure 1.7). Les mêmes phénomènes que ceux observés par Marzagui sont présents dans ce dernier matériau, avec déshydratation, recristallisation et frittage. Ce qui est intéressant d'observer dans cette dernière étude est la corrélation de ces phénomènes avec l'évolution des phases minéralogiques. Les observations de Nonnet sont présentées dans le Tableau 1.7 et sont basées sur les résultats de la Figure 1.7.

Le même type de corrélation a été réalisée par Bahloul [35], qui a étudié le comportement d'un béton réfractaire à base de carbure de silicium, le CV85 (propriétés en Tableau 1.8).

<i>Caractéristiques à l'état étuvé</i>	CV85
ρ_{app} (g/cm ³)	2,44 (±0,05)
Porosité ouverte (%)	15,9 (±1,2)

Tableau 1.8 Caractéristiques d'un béton réfractaire à base de SiC [35].

Le *carbure de silicium* est très sensible à l'oxydation à l'air, à haute température. Pour étudier les transformations microstructurales autres que celles liées à l'oxydation, Bahloul a réalisé des essais sous argon jusqu'à 1400°C. Les résultats sont montrés en Figure 1.8 et synthétisés dans le Tableau 1.9 [35].

Les mêmes phénomènes que ceux mis en évidence dans les travaux de Marzagui et Nonnet peuvent être observés : en particulier la déshydratation entraîne une perte de module d'Young et le frittage au contraire une augmentation. À partir de 970°C, la formation d'une nouvelle phase expansive est observée, le squelette, qui est en compétition avec le frittage. Le module reste donc constant entre 970°C et 1280°C. La diminution de module, dans la plage

comprise entre 1280°C et 1400°C, est provoquée par le comportement viscoélastique du matériau.

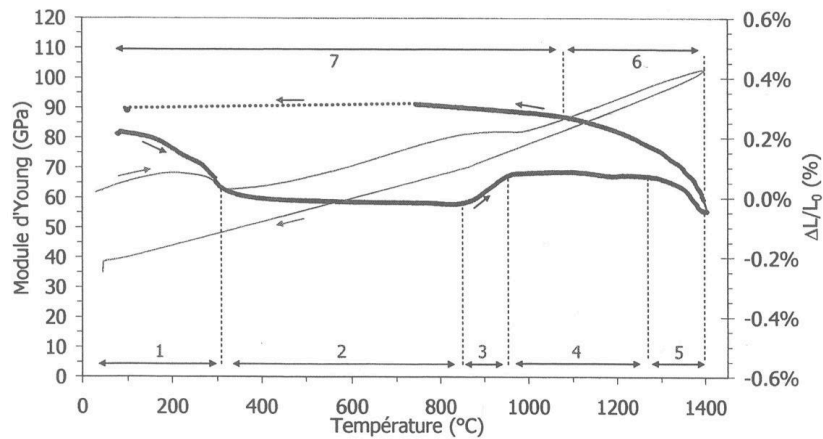


Figure 1.8 Comportement dilatométrique (trait fin) et du module d'Young (trait fort) du béton CV85 à base de carbure de silicium, sous argon, jusqu'à 1400°C [35].

<i>Température (°C)</i>	<i>Module d'Young</i>	<i>Dilatométrie</i>	<i>Mécanismes présumés à l'origine</i>
1 (20→300)	-17 GPa	Retrait 0,037% T>200°C	Déshydratation de la phase cimentaire
2 (300→850)	-6,1 GPa linéaire/T	Dilatation linéaire	Effet régulier de la température dans un matériau stable (état déshydraté)
3 (850→970)	+9,7 GPa	Retrait 0,009%	Frittage dans la matrice (phases cimentaires et silico-alumineuses)
4 (970→1280)	E ~ cte	Dilatation ~linéaire	Blocage du retrait : changement de phase expansifs + influence du squelette
5 (1280→1400)	Forte décroissance	Début de retrait	Comportement viscoélastique + frittage (phases cimentaires et silico-alumineuses de la matrice)
6 (1400→1100)	Forte croissance	Contraction linéaire	Diminution du comportement visqueux. Matériau fritté.
7 (1100→20)	+5GPa linéaire/T	Contraction régulière	Effet régulier de la température dans un matériau stable (état consolidé avec matrice fritté)

Tableau 1.9 Résumé des principaux effets de module et de dilatométrie observés par Bahloul sur le béton CV85 [35].

1.2.2.4. Conclusions

En conclusion, il existe plusieurs phénomènes qui régissent le comportement d'un béton réfractaire lors de la première chauffe et qui déterminent ses propriétés mécaniques et réfractaires. Avant d'utiliser un béton réfractaire, il est important d'étudier *sa composition, son évolution dilatométrique et l'évolution du module d'Young* en fonction de la température, en utilisant les différentes techniques présentées dans ce paragraphe, pour pouvoir choisir un traitement thermique approprié à l'environnement auquel le béton sera soumis.

1.2.3. Le comportement thermomécanique

Le comportement mécanique des bétons réfractaires est en général *non linéaire, endommageable et évolutif* avec la température. L'évolution de la microstructure lors de la première chauffe est une des principales causes de ce comportement.

Dans ce paragraphe, une distinction sera faite entre le comportement des bétons réfractaires à température ambiante après séchage et leur comportement thermomécanique, c'est à dire l'évolution du comportement mécanique avec la température, notamment lors de la première chauffe, où se produisent d'importantes évolutions de la microstructure.

Un béton réfractaire est un matériau hétérogène, avec une microstructure très complexe et évolutive avec la température, mais si l'échelle d'observation est suffisamment grande, le béton peut être considéré comme un matériau homogène et continu.

1.2.3.1. Comportement mécanique des bétons réfractaires à température ambiante

Bernard [38] décrit dans son travail de thèse le comportement macroscopique en traction uniaxiale direct d'un béton : il montre la corrélation entre le comportement mécanique et l'évolution des microfissures et des fissures (Figure 1.9).

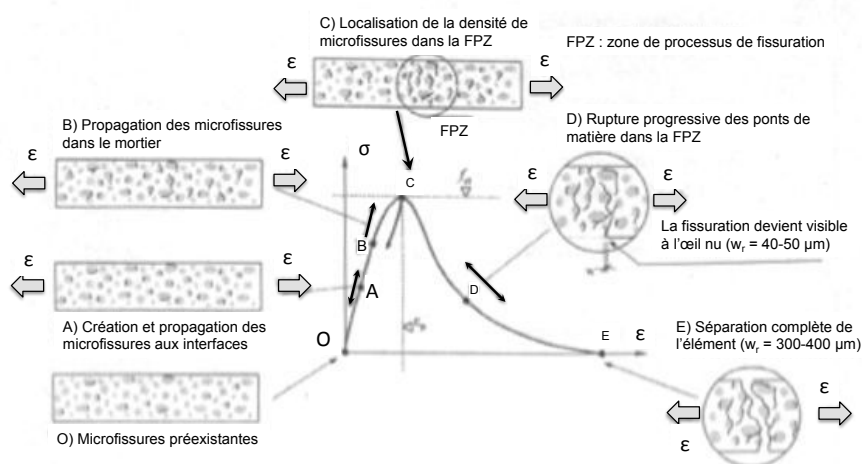


Figure 1.9 Comportement endommageable d'un béton en traction uniaxiale [38].

Il fait une distinction entre comportement *pré-pic* et *post-pic* : le pic correspond à la formation d'un réseau de microfissures localisé dans une région appelée FPZ (*fracture process zone*), même si des microfissures préexistent en début d'essai, dues aux phénomènes de retrait lors de la prise du béton. Dans la partie *post-pic*, le béton a un comportement adoucissant dans la FPZ et élastique en dehors de cette zone, avec une contrainte qui diminue pour une déformation constante. Quand la fissure ne transfère plus l'effort apparaît la rupture.

L'essai de traction directe n'est pas le seul type d'essai qui est fait sur les bétons : le même principe que celui expliqué par Bernard peut être appliqué aux essais de compression et de flexion quatre points. Ce dernier essai est montré en Figure 1.10 pour un béton à base de granulats d'andalousite (avec et sans ajout de fibres céramiques), stabilisé à 110°C [20].

Dans le chapitre 3 de cette thèse, les résultats de flexion 4 points à température ambiante sur des nuances de béton à base de SiC, stabilisées à plusieurs températures, seront présentés. Ce type d'essai présente une méthode de mise en œuvre plus simple par rapport aux essais de traction et de compression.

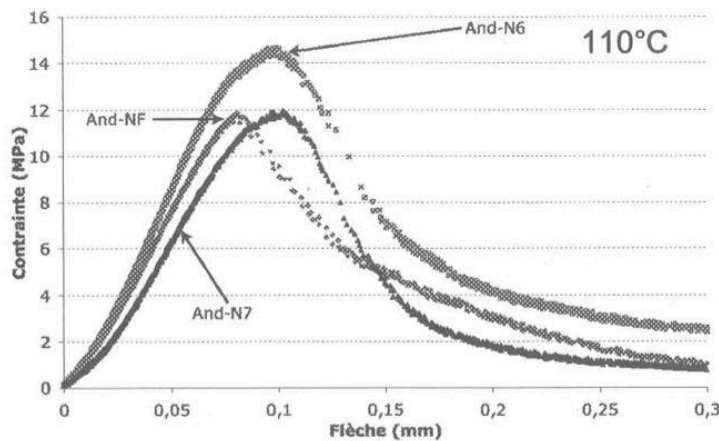


Figure 1.10 Essais de flexion 4 points sur un béton stabilisé à 110°C, à base d'andalousite, non fibré (And-NF) et avec ajout de fibres céramiques (And-N6 et And-N7) [20].

1.2.3.2. Comportement thermomécanique des bétons réfractaires

Il existe plusieurs résultats d'études reportant l'évolution des propriétés mécaniques des bétons réfractaires avec la température [20], [21], [33–35], [37], dont la majorité concerne des bétons à base d'oxydes. Ces travaux montrent que les effets observés à faible température sont imputables directement au comportement de la phase liante : c'est pour cela que les conclusions de ces études peuvent être utilisées directement dans le cas des bétons à base de *carbure de silicium*. Néanmoins, ces mêmes propriétés dépendent aussi, au-dessus de 800°C, de la nature des agrégats et de leur interaction avec la matrice cimentaire : c'est pourquoi une étude plus détaillée sur le comportement du SiC à haute température et de son interaction avec la matrice cimentaire est nécessaire. Elle fera l'objet du chapitre 3.

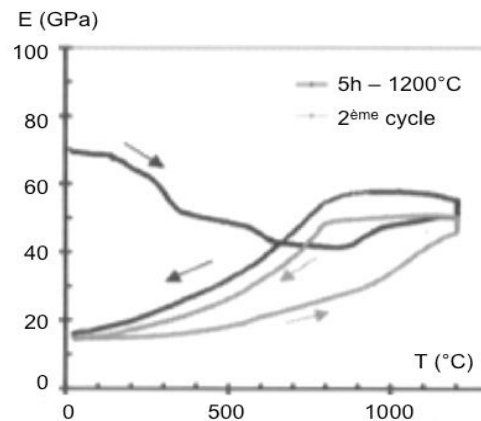


Figure 1.11 Variation du module d'Young d'un béton réfractaire à base d'andalousite au cours de deux cycles thermiques successifs jusqu'à 1200°C [37].

Yeugo-Fogaing [37] a étudié l'évolution du module d'Young d'un béton réfractaire à base de granulats d'andalousite, stabilisé à 1200°C pendant 5 heures (Figure 1.11). L'évolution présentée met en évidence une forte variation du module d'Young avec la température, comme déjà observé dans le paragraphe précédent. La variation du module est présentée lors de la première chauffe et sa valeur diminue progressivement jusqu'à 900°C environ. Ce phénomène est principalement associé à la déshydratation de la phase cimentaire et à l'endommagement qui en résulte. Ensuite, une augmentation du module est observée entre 900°C et 1200°C, liée à la céramisation du béton. Lors du palier isotherme à 1200°C, la densification et la cristallisation de nouvelles phases se poursuivent, conduisant à une augmentation du module d'Young. Pendant le refroidissement, le module reste constant jusqu'à 800°C puis diminue rapidement entre 800°C et 20°C. Lors d'un deuxième cycle à 1200°C, les résultats mettent de nouveau en évidence une augmentation du module d'Young qui est attribuée à la refermeture de microfissures. Une réversibilité du phénomène est à nouveau observée, avec cependant la mise en évidence d'une hystérèse.

La Figure 1.12 montre des résultats d'essais (obtenus par Marzagui [21]) de traction directe (a) et de flexion quatre points (b) à 20°C sur un béton à base d'andalousite, stabilisé à différentes températures comprises entre 110°C et 1100°C. Les courbes de traction monotones avec cycles de charge-décharge montrent une réduction des propriétés mécaniques et une augmentation de la ductilité avec la température de cuisson entre 110°C et 1100°C. Cette diminution est liée à une progressive déshydratation de ce matériau, avec diminution de la contrainte à la rupture. La déshydratation dans ce cas est la cause de cette diminution de contrainte jusqu'à 900°C. Au-delà les évolutions du comportement dépendent beaucoup de la composition du matériau.

La courbe de flexion (b) montre le même type de comportement, avec une augmentation assez importante de la déformation plastique à partir 900°C.

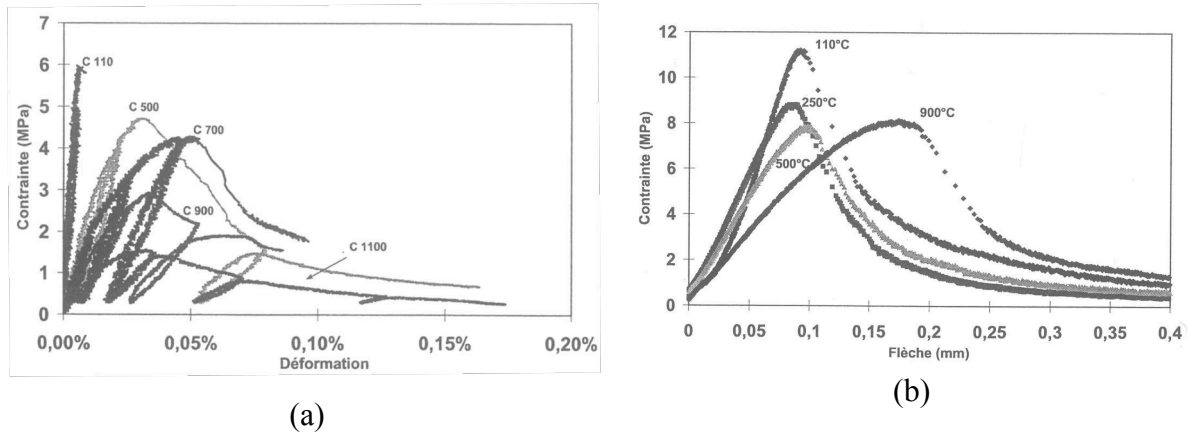


Figure 1.12 Comportement mécanique d'un béton réfractaire à base d'andalousite à 20°C, après cuisson à différentes températures, en traction directe (a) et en flexion 4 points (a) [21].

Il faut souligner que l'essai de traction donne des valeurs de contraintes maximales deux fois plus faibles qu'en flexion. Dans le cas des essais de compression, la contrainte maximale peut atteindre une valeur dix fois plus importante qu'en traction.

Le comportement à haute température des bétons réfractaires est très important, selon leur domaine d'application. La Figure 1.13 (a) montre le comportement en traction cyclique directe d'un béton à base de SiC stabilisé à 110°C, en fonction de la température d'essai [35] ; la Figure 1.13 (b) montre le comportement en flexion quatre points de ce même béton [35].

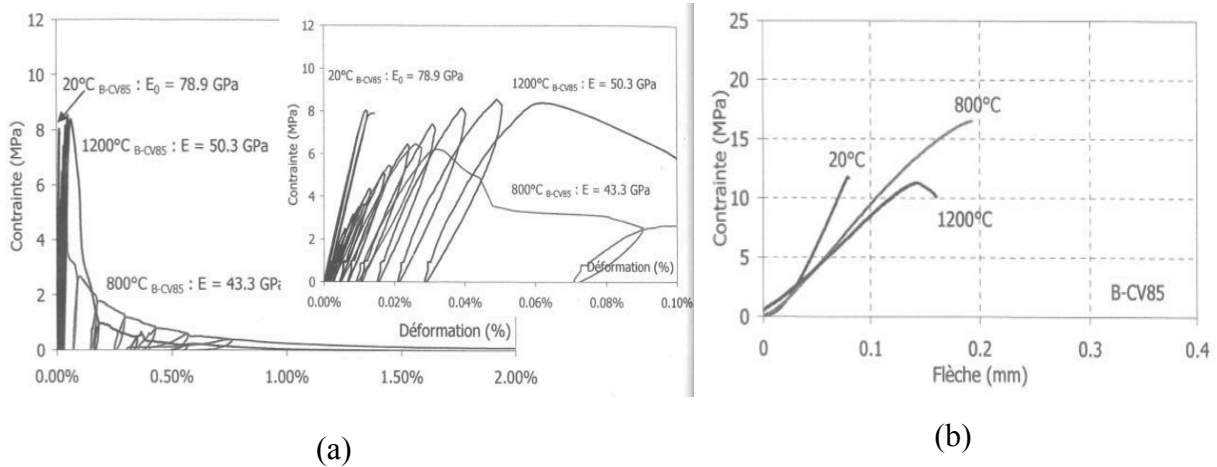


Figure 1.13 Evolution du comportement mécanique en traction directe (a) et en flexion quatre points (b) en fonction de la température d'essai d'un béton réfractaire à base de carbure de silicium, stabilisé à 110°C [35].

Les images montrent la différence de comportement entre un essai à température ambiante, avec un comportement élastique endommageable classique, et les essais à haute température (800°C et 1200°C). Dans le cas d'un essai de flexion (Figure 1.13 b), un comportement type élasto-visco-plastique est déjà observé à 800°C ; celui-ci est encore plus prononcé à 1200°C. Les phases liquides entraînent une accommodation des contraintes, avec un comportement adoucissant après le pic de contrainte. En considérant la courbe enveloppe

en Figure 1.13 a, les essais cycliques des tractions montrent un comportement similaire. La contrainte maximale en flexion est d'ailleurs au moins deux fois plus élevée que celle en traction. La présence d'une composante visqueuse à haute température entraîne une forte augmentation de la déformation avant rupture, pour les essais à 800°C et à 1200°C.

1.2.4. Synthèse du comportement thermomécanique des bétons réfractaires

Sur la base des différentes études faites au niveau national sur les bétons réfractaires [20], [21], [33–35], [37–41], une synthèse du comportement thermomécanique des bétons réfractaires est possible pour des températures entre l'ambiante et 1500°C, lors d'une première chauffe.

Dans cette gamme de températures il existe trois domaines de comportement, présentés en Figure 1.14.

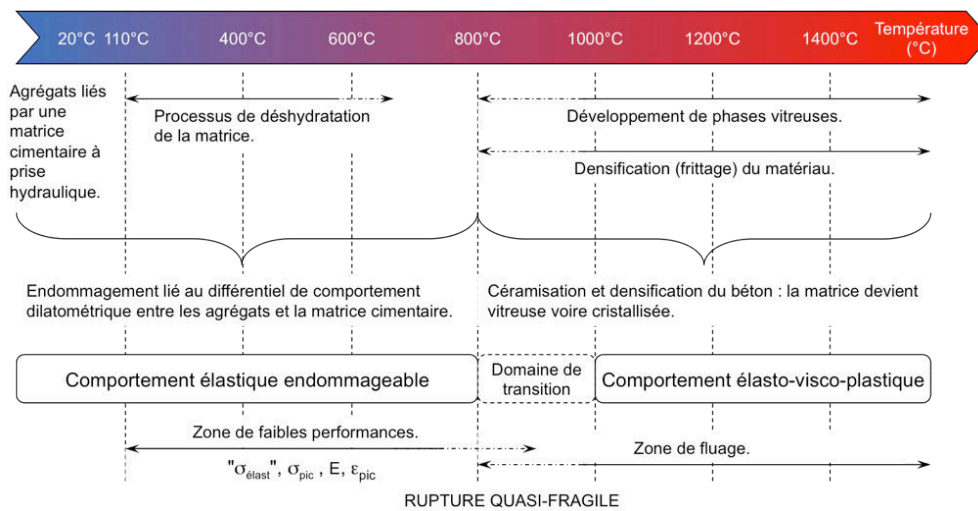


Figure 1.14 Synthèse des principales évolutions de microstructure et du comportement thermomécanique des bétons réfractaires en fonction de la température, notamment lors de la première chauffe : définition de trois domaines de température [20].

Le *premier domaine* correspond aux basses températures, de la température ambiante à 800°C, et dans ce domaine le comportement est de type *élastique endommageable*. Le comportement dépend presque exclusivement du processus de déshydratation, qui provoque une réduction des propriétés mécaniques, notamment du module d'Young et de la contrainte maximale à rupture quel que soit le type d'essai de compression, traction ou flexion. Les modifications microstructurales, liées aux différents comportements dilatométriques entre la matrice cimentaire et les granulats réfractaires, jouent un rôle critique dans cette phase.

Le *deuxième domaine*, entre 800°C et 1000°C, est un domaine de transition : les phases liquides commencent à apparaître, le comportement mécanique change et devient *élasto-visco-plastique*.

Dans le *troisième domaine*, situé au-delà de 1000°C, le comportement est *élasto-visco-plastique*. Plusieurs phénomènes ont lieu dans la matrice cimentaire et mènent à la densification du béton : la formation de phases liquides, la diffusion à l'état liquide et solide, la cristallisation. Ces mécanismes permettent le frittage du matériau, et donc une

augmentation des propriétés mécaniques. En particulier les phases liquides améliorent la sensibilité à l'endommagement et à la déformation, surtout grâce à une composante viscoplastique liée à la phase vitreuse. Cependant, il y a aussi une sensibilité plus forte au fluage, qui peut entraîner une perte des propriétés mécaniques, ou une réduction de la durée de vie à ces températures.

L'histoire thermique d'un béton réfractaire, quel que soit sa température d'utilisation, est très importante. Connaître cette histoire permet notamment d'avoir toutes les informations sur son degré de microfissuration, sur la présence de phases vitreuses et donc plus globalement sur l'état initial du béton et de sa microstructure.

1.3. Stabilité thermodynamique et à l'ablation des bétons réfractaires à base de carbure de silicium et modélisation de l'ablation

1.3.1. Les matériaux ablatifs pour cols de tuyères

Les tuyères sont généralement constituées de parties structurales à base de matériaux métalliques ou composites ; celles-ci assurent la tenue mécanique de la pièce. Le col de tuyère est la partie la plus sollicitée au niveau thermique : le coefficient d'échange par convection atteint un maximum dans cette zone et les matériaux atteignent leurs températures de fusion et sublimation. L'interaction avec la couche limite produit des phénomènes d'érosion et d'ablation très importants, qui changent la géométrie du col, avec une perte importante en terme de performances.

À l'université de Rome "La Sapienza", plusieurs travaux théoriques et numériques ont été conduits pour étudier l'érosion et l'ablation des matériaux de protection thermique des tuyères. Ces travaux sont pour la plus part centrés sur les composites à base de Carbone/Carbone [42][43] et sur des composites à base de résines phénoliques et carbone [44], pour des applications dans le tuyères des moteurs à propergol solide. Un travail a été mené par Rubini [45], sur l'ablation des résines époxydiques pour application dans un bouclier ablatif. Ce travail est centré sur le développement d'un durcisseur pour résine époxyde, avec une haute teneur en phénol, l'objectif étant d'augmenter la quantité de *résidu carbone* formé lors de la pyrolyse de la résine. Pour ce qui concerne les moteurs à propergol hybride Bianchi [46] a étudié le comportement à l'érosion de tuyères en graphite d'un point de vu numérique, en utilisant un solveur des équations de Navier-Stokes, couplé avec un modèle d'ablation thermo-chimique, qui prend en compte les réactions chimiques hétérogènes à la surface de la tuyère, la vitesse de diffusion des espèces dans la couche limite, l'injection des espèces ablatées dans la couche limite, la conduction dans le matériau et un certain nombre de paramètres thermo-chimiques.

À l'ONERA, une étude expérimentale a été conduite en 1997 [47]. Un matériau composite réalisé par Herakles, à base d'un renfort en Novoltex[®] (marque déposée par Herakles) et une matrice carbone déposé par infiltration par voie gazeuse, a été testé sous différentes conditions de pression et sous différentes atmosphères, pour évaluer les vitesses d'ablation au col.

Le Novoltex est une texture aiguilletée de fibres de carbone dont la marque est déposée par Herakles. Les travaux menés par l'ONERA ont été faits sur un matériau carbone/carbone (renfort Novoltex[®], matrice carbone déposé par infiltration par voie gazeuse) fabriqué par Herakles.

La Figure 1.15 montre la tendance des vitesses d'ablation pour ce matériau sous l'effet de la vapeur d'eau. Une augmentation importante de la vitesse est observée à partir de 2700 K environ. Les résultats obtenus en-dessous de cette température ne sont pas liés à l'ablation, mais plutôt à une dégradation thermomécanique du matériau, due aux chocs thermiques et à l'expansion thermique du support. Cette étude montre que les vitesses d'ablation obtenues sous l'effet du vapeur d'eau à 3000 K, sont trois fois plus importantes que dans le cas d'une atmosphère riche en hydrogène.

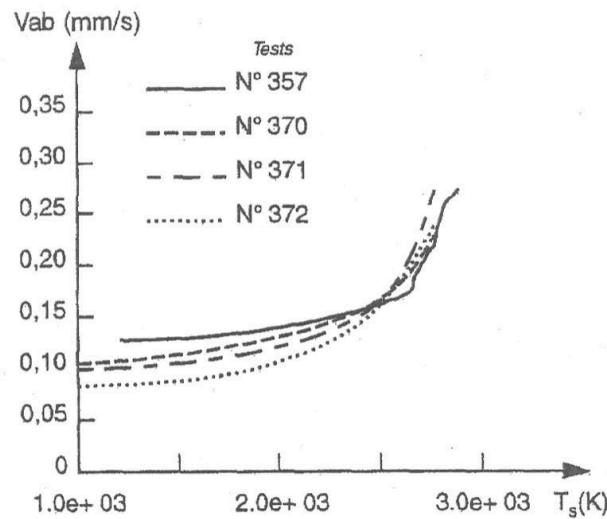


Figure 1.15 Vitesses d'ablation mesurées pour le Novoltex en fonction de la température, en présence de vapeur d'eau [47].

Le travail de Acharya [48] de l'Université de la Pennsylvanie, porte sur l'ablation du graphite. Cette étude montre en particulier l'influence de la pression en chambre et du type de propergol sur la vitesse d'érosion du col de la tuyère. D'autres travaux portent sur l'ablation des inserts pour les col des tuyères en métaux réfractaires comme le tungstène, le molybdène et rhénium [49], ou bien sur des carbures métalliques comme le carbure d'hafnium, de tantale ou de zirconium [49].

Quant aux matériaux céramiques, des études ont été menées pour étudier l'ablation et l'oxydation dynamique des UHTC (*Ultra-High Temperature Ceramics*). Il s'agit de matériaux céramiques obtenus par frittage. Les plus prometteurs sont les composites à base de ZrB_2 (*di-borure de zirconium*) et de HfC (*carbure d'hafnium*). Un exemple de ces travaux peut être trouvé dans l'article de Monteverde et al. [50]. Il s'agit d'une étude sur la réponse à l'oxydation d'un composite à base de ZrB_2 et de SiC (15%_m), sous un flux supersonique à base d'azote et oxygène, avec une enthalpie maximale de 20 MJ/kg. Les résultats de cette étude n'ont pas montré une ablation évidente.

1.3.2. Stabilité à haute température des bétons réfractaires

Dans la bibliographie, il n'existe pas de travaux sur des bétons réfractaires directement utilisés dans les tuyères. Néanmoins, Liang et al. [51] ont mené des études pour évaluer l'érosion de différentes nuances de bétons réfractaires dans les carneaux d'évacuation des moteurs fusées. Pour réaliser cette étude ils ont réalisé des analyses ATG et ATD et des tests avec flamme oxyacétylénique. En général, les analyses ATG et ATD n'ont pas dépassé une température de 1400°C. Ce niveau de température n'a pas été suffisant pour étudier le phénomène d'érosion. Dans le cas des tests avec flamme, le flux thermique maximal est de 2.5 MW/m². La chaleur d'ablation mesurée atteint une valeur maximale de 12000 MJ/kg. Il s'agit d'un indice d'ablation, calculé avec la formule suivante :

$$H_{abl} = \frac{\dot{q}}{\rho_i v_{abl}} \quad (1.29)$$

avec \dot{q} le flux thermique appliqué à l'échantillon, ρ_i la masse volumique du matériau et v_{abl} la vitesse d'ablation en m/s.

Dans le domaine de stabilité des bétons réfractaires à très haute température, de nombreux travaux portent sur leur utilisation dans des applications nucléaires, surtout pour protéger l'environnement externe des radiations produites par les éléments radioactifs contenus dans le corium, dans le cas d'accidents graves. Dans une centrale nucléaire, lors d'un accident grave, une montée incontrôlée de la température et une fusion partielle du corium est possible et l'interaction entre le béton et le corium est critique pour la sécurité dans une telle situation.

Dans le cas d'un tel accident, il peut y avoir formation d'un magma métallique, contenant du combustible nucléaire, des éléments de l'assemblage combustible et divers éléments du cœur avec lesquels le béton entre en contact. Ce magma est appelé *corium*, un néologisme formé par *core* (en anglais pour indiquer le cœur d'un réacteur nucléaire) et le suffixe *ium*, présent dans le nom de nombreux éléments radioactifs (uranium, plutonium, neptunium, etc.). Le *corium* se forme à très haute température (de l'ordre de 2400°C), avec la fusion de l'oxyde d'uranium. Il continue d'émettre sa chaleur résiduelle pendant des décennies, en raison de la désintégration des produits de fission.

C'est pour cela que des études ont été initiées sur l'interaction entre le *corium* et les *bétons réfractaires* qui se trouvent autour du corium, visant à chercher les meilleures solutions permettant de gérer la situation en cas d'accident grave. En général, dans la bibliographie, les mots clés liés à ce problème sont *Molten Core Concrete Interaction* (MCCI), avec différentes études menées dans ce domaine, surtout après les différents accidents nucléaires qui ont eu lieu dans le monde entier. Sur l'échelle des 7 niveaux de gravité, les plus importants ont été : Three Mile Island (USA) en 1979 (5^{ème} niveau), Chernobyl (URSS) en 1986 (7^{ème} niveau), Fukushima (Japon) en 2011 (7^{ème} niveau).

Concernant l'étude sur l'interaction entre le corium et les bétons réfractaires, différents travaux ont été lancés en Europe comme le programme VULCANO au *Technical Research Centre of Finland* (VTT) et le programme HECLA au Centre de Cadarache du CEA [52],

[53]. Le premier programme HECLA a été mené en 2006, le deuxième HECLA-2 en 2007. Le but de ces programmes est d'étudier l'ablation du béton en contact avec le corium dans la phase initiale, afin de vérifier la tenue de ce matériau (programme HECLA et HECLA-2), et pour étudier l'ablation sur une longue durée (programme VULCANO).

Pour simuler l'accident dans le programme HECLA, 20.4 kg d'un acier inoxydable ont été chauffés à 1560°C et coulés dans un creuset en béton à base de silice. Dans ce premier test, le béton subit une ablation inférieure à 1 mm, et la conclusion principale a été la possibilité d'utiliser le même béton pour une masse d'acier et des températures plus élevées. Dans le programme HECLA-2, 50 kg d'acier inoxydable ont été chauffés à 1700°C et coulés dans un creuset similaire à la première expérience. La durée de la phase de coulage a été de 21 secondes. Pour observer les résultats du test, le creuset a été coupé à 3 cm de l'axe central, après solidification de l'acier : le phénomène d'ablation observé est assez symétrique avec une ablation à la base du creuset d'environ 25-30 mm et une ablation au niveau des parois de l'ordre de 15 mm. Le programme VULCANO consiste dans la coulée de 25 ou 50 kg d'un *corium* composé par un mélange de UO_2 , ZrO_2 et FeO_x à une température maximale de 1900°C. Deux bétons ont été utilisés : un béton riche en calcaire et un béton riche en silice, avec une ablation isotrope observée dans le premier cas et une ablation plus prononcée sur les parois qu'à la base du creuset dans le deuxième cas.

D'autres expériences ont également été menées en Russie en 2000 [54] et au Japon en 2006 [55] sur ce sujet. Au Japon, une équipe des chercheurs a étudié le MCCI entre un mélange d'acier inoxydable et d'oxyde d'uranium, oxyde de zirconium et un béton basaltique, pour étudier l'ablation sur un temps assez long. Les résultats présentés sont similaires aux résultats des tests VULCANO et HECLA. En Russie a été étudié le MCCI entre un corium à base d'oxyde fondu et un béton à base de zircone.

Une étude réalisée en 1990 dans l'ex URSS par Pakhomov et al. [56] a permis d'obtenir des résultats de tests à l'ablation sur des bétons à base d'agrégats de zircone, stabilisés avec des oxydes de calcium ou d'yttrium, avec un ciment à base de zirconate d'aluminium et de baryum (*TsGB concrete*). Pakhomov a étudié le comportement d'une paroi réalisée avec ce béton et soumise à un écoulement de gaz naturels à haute vitesse et à très haute température (Tableau 1.10).

Paramètres	Chambre de combustion	Zone impactée
Oxygène (% _{vol})	40	-
Température de combustion (K)	2600 - 2700	2500 – 2650
Vitesse des gaz (m/s)	80	700
Pression (totale) (MPa)	0.25	0.25 – 0.15

Tableau 1.10 Paramètres de l'étude de Pakhomov [56].

L'observation directe et des mesures photométriques montraient qu'après une première phase de frittage de la surface, la corrosion cessait. L'analyse montre aussi une haute résistance à l'érosion et à l'ablation, avec une consommation moyenne de paroi inférieure à 1 µm/heure à une température de surface de 2200 – 2400 K. L'article met enfin en évidence dans ces bétons une résistance mécanique et aux chocs thermiques et une stabilité chimique très forte à haute température.

Il s'agit en général de travaux qui n'ont pas intégré le développement de modèles pour prédire l'ablation, mais qui se limitent à l'observation du phénomène pour déduire des conclusions scientifiques.

Les points en commun entre les différents travaux trouvés dans la bibliographie sont les suivants :

- L'ablation dépend beaucoup de la composition chimique et de la porosité du béton ;
- La température du corium joue un rôle critique dans le phénomène d'ablation (dans les tests HECLA, une différence de 140°C provoque des différences catastrophiques au niveau de l'ablation) ;
- La présence d'eau dans le béton provoque un phénomène d'écaillage, avec comme conséquences critiques une augmentation de l'érosion et de l'ablation ; c'est pour cela que le béton utilisé dans cette étude est séché et cuit avant utilisation dans la tuyère, en réduisant comme ça le phénomène d'ablation.

1.3.3. Modélisation de l'ablation

Un des premiers travaux concernant l'ablation dans les matériaux est celui de Landau [57], qui considère le problème d'un solide en fusion, avec évacuation immédiate du liquide qui se forme. Il s'agit d'un modèle non stationnaire, unidimensionnel, qui détermine la température du solide en fonction de l'espace et du temps, ainsi que l'épaisseur fondue en fonction du temps. Il permet ainsi de déterminer la vitesse d'ablation. Il considère un système avec changement de phase à l'interface : dans la tuyère, la couche limite est au contact avec le béton, produisant une interface avec changement de phase et évacuation de matière.

Le plus grand problème dans la modélisation de l'ablation est la détermination de la vitesse d'ablation, qui n'est pas connue a priori. Dans le cas d'un problème avec frontière mobile (*moving boundary*), il y a trois inconnues : la vitesse d'ablation, la température en surface et la température du matériau fondu, si le flux de chaleur est connu. Cela implique l'utilisation de trois équations pour résoudre le problème [58] :

$$\begin{aligned}
 \rho c_{pf}(T) \frac{\partial T_f}{\partial t} &= \nabla(kT_f) & 0 < x < s(t) \\
 \rho c_{ps}(T) \frac{\partial T_s}{\partial t} &= \nabla(kT_s) & s(t) < x < \infty \\
 k_f \frac{\partial T_f}{\partial x} - k_s \frac{\partial T_s}{\partial x} &= \rho \Delta h_{abl} \frac{ds(t)}{dt} & x = s(t)
 \end{aligned} \tag{1.30}$$

Dans les équations, l'indice f indique la zone en fusion et s le solide. Les trois équations peuvent être utilisées pour déterminer la vitesse d'ablation et la distribution de température, si les conductivités du matériau solide et en fusion et l'enthalpie d'ablation sont connues. En général, les deux derniers paramètres ne sont pas toujours connus, et la solution de ce système est assez complexe.

Ce travail s'appuie principalement sur des résultats expérimentaux, qui seront utilisés pour faire une modélisation du comportement du matériau. C'est pour cela que la vitesse d'ablation, évaluée à partir des données expérimentales, ne représentera pas une inconnue dans le modèle. Pour ce qui concerne la zone en fusion, le matériau fondu ou évaporé, sera considéré comme étant directement dégagé par l'écoulement gazeux de la tuyère.

Le système 1.30 peut être réécrit comme suit, dans un système de coordonnées cylindriques :

$$\begin{aligned} T &= T_{ad} & a < r < s(t) \\ \rho c_{p1}(T) \frac{\partial T}{\partial t} &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(k_1(T) r \frac{\partial T_i}{\partial r} \right) & s(t) < r < b \\ h_f [T_{ad} - T(s(t))] - k_s \frac{\partial T_s}{\partial r} &= \rho \Delta h_{abl} \frac{ds(t)}{dt} & r = s(t) \end{aligned} \quad (1.31)$$

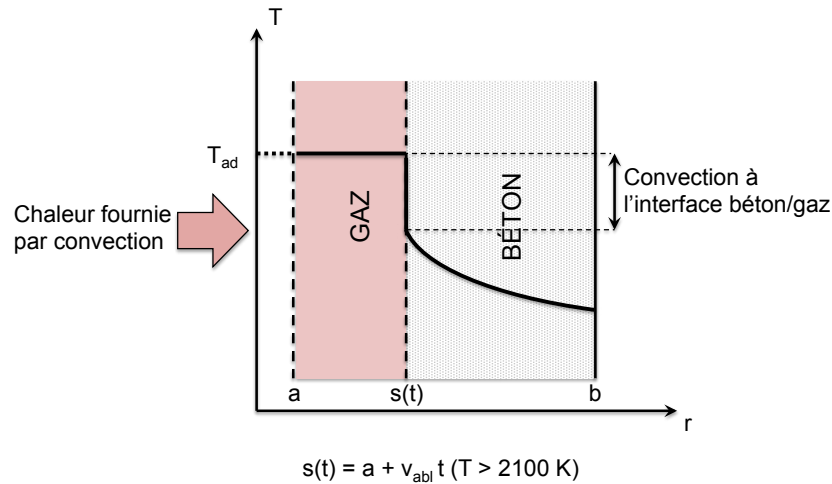


Figure 1.16 Schéma d'ablation dans le béton.

Le schéma du système est présenté en Figure 1.16. La température du côté du gaz est constante et égale à la température adiabatique de paroi et à l'interface un équilibre se produit entre la convection et la conduction. a et b sont les limites initiales du domaine, $s(t)$ est la frontière mobile. La vitesse d'ablation est déterminée à partir des expériences :

$$s(t) = a + v_{abl} t \quad (1.32)$$

et le phénomène d'ablation est actif à partir d'une température de 2100 K, comme il sera montré dans le chapitre 4.

Dans ce cadre, la troisième équation et l'enthalpie d'ablation ne sont pas nécessaires. Le problème sera résolu dans le chapitre 5, à partir des études expérimentales conduites dans les chapitres 4 et 5.

Comme évoqué précédemment, la plupart des travaux concernant l'ablation dans les tuyères est centrée sur les matériaux composites à base de carbone. En conséquence, la modélisation de ce phénomène est souvent associée à ce type de matériau [42–44], [47], [59]. Cependant, dans la littérature plusieurs auteurs [57], [60–63] ont aussi modélisé l'ablation dans les bétons. Ces travaux sont menés pour essayer de prédire les vitesses d'ablation dans les cas d'accident grave (MCCI), en faisant dépendre ce paramètre de la température de surface, de la température du corium, de la composition du béton et surtout de la quantité d'eau évaporable dans le béton.

Le travail d'Epstein [61] propose un modèle unidimensionnel, stationnaire pour l'ablation d'un béton en contact avec un liquide fondu à très haute température. Dans ce modèle un front d'évaporation sépare une région sèche et poreuse, d'une deuxième région vierge. L'eau de gâchage du béton, qui n'a pas été séché avant utilisation, passe à l'état vapeur au niveau du plan d'évaporation et ensuite s'écoule à travers la première région poreuse. Ce modèle permet aussi de prédire les phénomènes d'écaillage en surface, quand la pression du vapeur atteint une valeur trop élevée. Le modèle permet aussi d'évaluer la vitesse du front d'ablation, à l'interface entre le solide fondu et le béton poreux.

Des modèles similaires ont été développés par Corradini [60] et Tourniaire et al. [63], avec des problèmes d'ablation transitoires, basés sur des analyses intégrales des transferts thermiques.

Le matériau étudié dans ce travail est constitué principalement par du carbure de silicium (80%_m). Cette substance est très sensible à l'oxydation à haute température, en particulier dans les environnements oxydants. La composition des gaz de la tuyère engendre ce type d'environnement. C'est pour cela qu'une étude du comportement à l'oxydation de ce matériau est nécessaire pour mieux comprendre son ablation à haute température.

1.3.4. Le carbure de silicium

Le *carbure de silicium* est un minéral artificiel, rarement trouvé dans la nature (pierres météoritiques ou mines à grande profondeur dans le sous-sol, où l'oxygène n'existe pas). Il s'agit d'un minéral très résistant à l'oxydation et sa résistance est augmentée par un film passif de silice (SiO₂) qui se forme spontanément sur sa surface en environnement oxydant.

Le premier nom qui a été donné au *carbure de silicium* est *carborundum*, parce que le chercheur qui l'a découverte en 1892 pensait avoir obtenu un alliage d'alumine et de carbone : par analogie avec *corundum* (alumine), il a choisi cette dénomination. Après quelques années, il sera démontré que cet alliage est composé par 70%_m de silicium et 30%_m de carbone, mais le nom restera dans le monde entier.

1.3.4.1. Structure et généralités

Le carbure de silicium est très connu pour avoir beaucoup de polytypes, c'est à dire de formes cristallines dans lesquelles il peut cristalliser. En général, il existe environ 160 polytypes du SiC [64].

Deux principales formes allotropiques du SiC peuvent être distinguées [65] (Figure 1.17) :

- La forme SiC- β ou 3C (selon la notation Ramsdell [64]) a une structure de type blende, comme la structure du diamant, avec une liaison parfaitement covalente ;
- La forme SiC- α comprend toutes les autres formes cristallines différentes de la structure diamant : 2H, 6H et 4H sont des structures hexagonales, la 15R est rhomboédrique (notation Ramsdell).

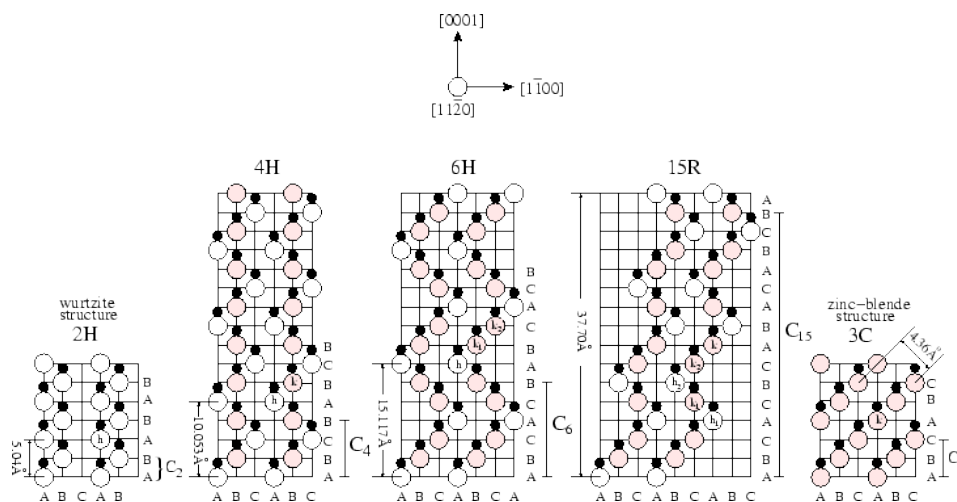


Figure 1.17 Polytypes du SiC [66].

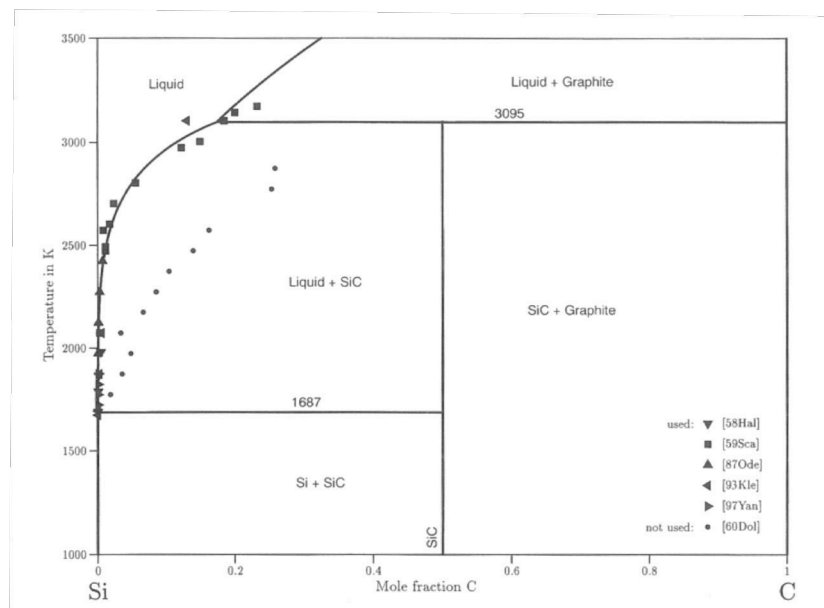
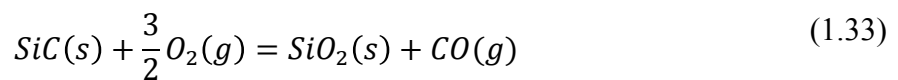


Figure 1.18 Diagramme de phase du SiC [65].

Jansen [65] explique que les transformations allotropiques du *carbure de silicium* sont très complexes et il utilise le diagramme de phase de la Figure 1.18. Dans ce diagramme, il y a deux températures très importantes : la *température eutectique* (1687 K) et la *température péritectique* (3095 K). Dans la partie gauche du diagramme, (fraction molaire du silicium supérieure à la fraction molaire de carbone), à température ambiante, il y a du silicium et du SiC. Quand l'alliage solide atteint la température eutectique, le silicium fond et le SiC reste solide : il se forme un alliage de SiC solide et un liquide riche en silicium. La température péritectique représente la température de fusion du SiC, et au-delà de cette température se forme un liquide riche en silicium et graphite, sans conservation de SiC solide. Jansen montre aussi que les enthalpies de formation des différents polytypes du carbure de silicium sont très proches. C'est pour cela que les cristaux de SiC ne sont pas homogènes, mais constitués par différentes polytypes.

1.3.4.2. L'oxydation du carbure de silicium

Le carbure de silicium et les matériaux céramiques à base de ce minéral, sont des matériaux très intéressants pour les applications spatiales à haute température. Lors d'une exposition à une atmosphère oxydante, ce matériau se couvre d'une épaisseur de silice, qui empêche à l'oxygène de l'attaquer directement. La réaction qui a lieu est la suivante :

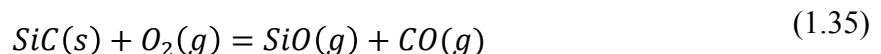


Cette réaction prend le nom d'*oxydation passive* et elle se développe selon un régime de gain de masse suivant une loi parabolique avec le temps, en accord avec la relation proposé par Singhal pour le carbure de silicium [67] :

$$W^2 = K_p t \quad (1.34)$$

où W est le gain de masse, t est le temps et K_p la constante de vitesse parabolique. L'étude de Singhal montre que cette constante peut être déterminée à partir d'une loi de type Arrhenius. L'énergie d'activation pour cette relation est de 481 kJ/mol.

Cependant quand la pression partielle d'oxygène est inférieure à une valeur critique, dépendant de la température, la couche de silice n'est plus stable et le carbure de silicium subit une oxydation rapide, avec perte de masse linéaire. Il s'agit de l'*oxydation active*, qui suit la réaction suivante [68], [69] :



La valeur de transition caractérise la transition entre les deux régimes d'oxydation et elle est très importante pour pouvoir prédire le comportement de ce matériau à haute température.

Le premier auteur à étudier l'oxydation active est Wagner, du MIT en 1958 [68]. Dans son article, il étudie les différents types d'oxydation du silicium métallique, qui montre un comportement similaire à celui du carbure de silicium. La théorie de Wagner a été appliquée pour la première fois au carbure de silicium par Hinze et Graham en 1976 [69]. Les deux

théories expliquent que l'oxydation active se produit quand la pression partielle de l'oxygène dans l'atmosphère est inférieure à une valeur de transition, qui dépend de la température.

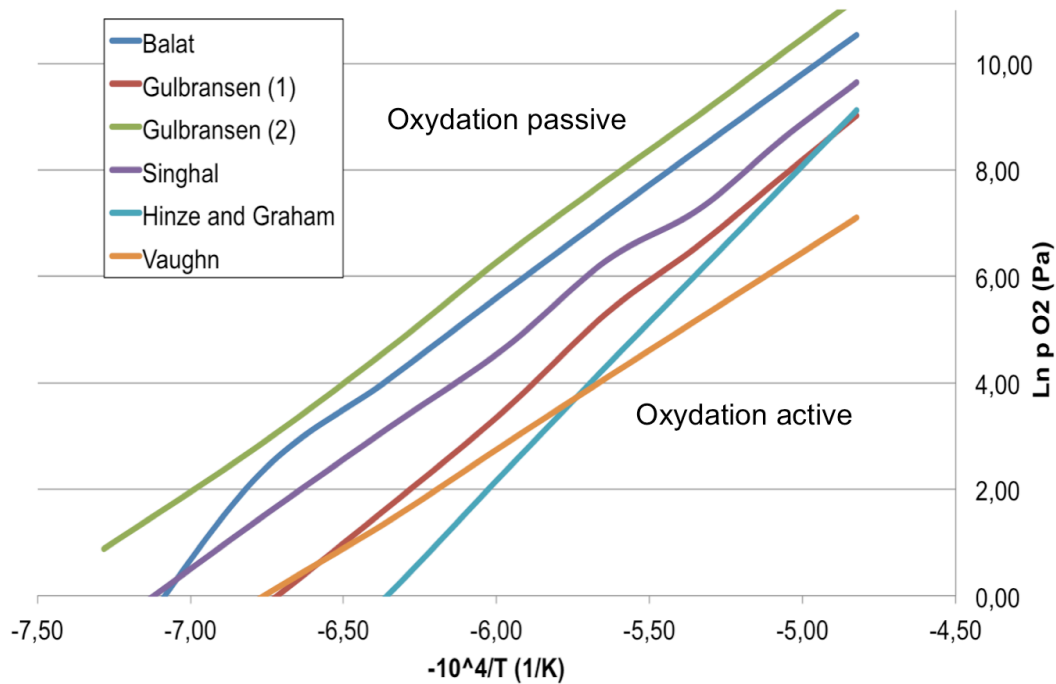


Figure 1.19 Transition oxydation passive-oxydation active du SiC pour différents auteurs (courbes tracées à partir des données du Tableau 1.11).

T (K)	P _{O2} de transition (Pa)				
	Balat	Gulbransen	Singhal	Hinze & Graham	Vaughn
1373	0.2	0.08-2.4	0.5	0.005	0.14
1473	9	0.72-16	4	0.09	0.9
1573	57	5.2-101	23	1	4
1673	297	32-583	103	10	17
1773	1247	202-2430	544	75	60
1873	4410	723-8357	1420	440	182
1973	13628	2607-26406	5270	2163	493
2073	37558	8277-74393	15400	9116	1215

Tableau 1.11 Transition oxydation passive-oxydation active du SiC pour différents auteurs [70].

Wagner et Hinze et Graham ont été les pionniers dans ce type d'étude, mais beaucoup d'auteurs ont continué leurs recherches : aux États Unis [67], [71–77], au Japon [78] et en France avec les travaux réalisées dans le cadre du programme HERMES [79], [80] et notamment au laboratoire PROMES-CNRS avec les travaux de Balat et al. [70], [81–88]. Ces auteurs ont discuté la transition entre l'oxydation passive et active dans le carbure de silicium. Dans le cas d'oxydation passive, tous les auteurs ont observé une couche de silice solide. Quand cette couche montre des signes d'ébullition, le matériau passe en régime d'oxydation active, avec le carbure de silicium qui est directement attaqué par l'oxygène. La Figure 1.19 montre différentes études qui ont développé des modèles pour prédire la transition.

Les courbes montrent les lignes de transition entre les deux oxydations pour différents auteurs. Les tests réalisés dans le cadre de ce travail, ont été menés à une pression partielle d'oxygène de l'ordre de 19 kPa. La transition dans ces conditions a lieu pour une température qui peut varier entre 1940 K (Gulbransen [73]) et 2130 K (Hinze et Graham [69]). Le Tableau 1.11 résume les résultats obtenus par différents auteurs.

Un exemple de résultat obtenu au PROMES par l'équipe de Balat, est reporté par Dawi et al [86]. La Figure 1.20 montre différents échantillons d'un composite à base de carbure de silicium testés à différentes températures sous hélium à pression atmosphérique. Le premier échantillon (2-16-C) pour une température de 1546 K montre un comportement typique de l'oxydation passive, parce que recouvert par une couche mince de silice ; la transition peut être observée à 1672 K (1-12-C), avec la zone centrale en oxydation active et une zone intermédiaire entre les deux oxydations ; pour les deux échantillons testés à 1966 K et 2200 K les échantillons sont en régime d'oxydation active.

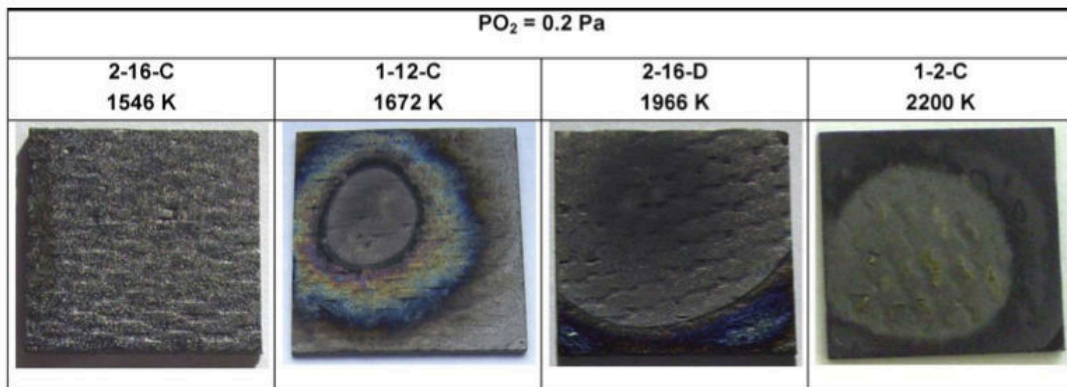


Figure 1.20 Différents échantillons de composite à base de SiC sous une pression partielle d'oxygène de 0.2 Pa [86].

Dans la même étude, pour comprendre l'évolution de la composition, un calcul thermodynamique est réalisé avec le logiciel GEMINI®.

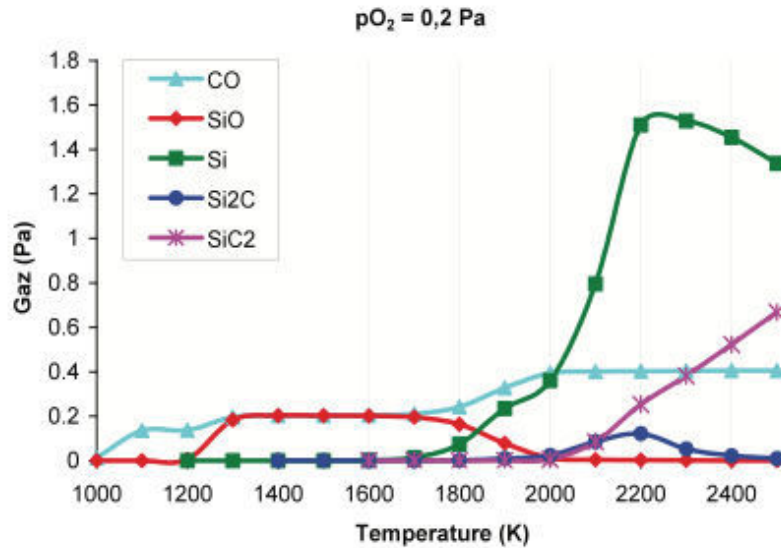


Figure 1.21 Évolution des pressions partielles des espèces gazeuses en fonction de la température, déterminées avec le logiciel GEMINI® [86]

Dawi explique (Figure 1.21) que la transition a lieu quand les pressions partielles de SiO et CO sont égales, c'est à dire entre 1300 et 1700 K. Un autre aspect important est la sublimation du carbure de silicium, avec formation de Si, SiC₂ et Si₂C à partir de 2000 K. En effet dans les conditions présentées dans cet article, l'oxydation active démarre à 1500 K et au delà de 2000 K une accélération de la perte de masse est observée (Figure 1.22). Les résultats dans ce travail ne montrent pas de différences appréciables pour des pressions de 0.2 et 2 Pa.

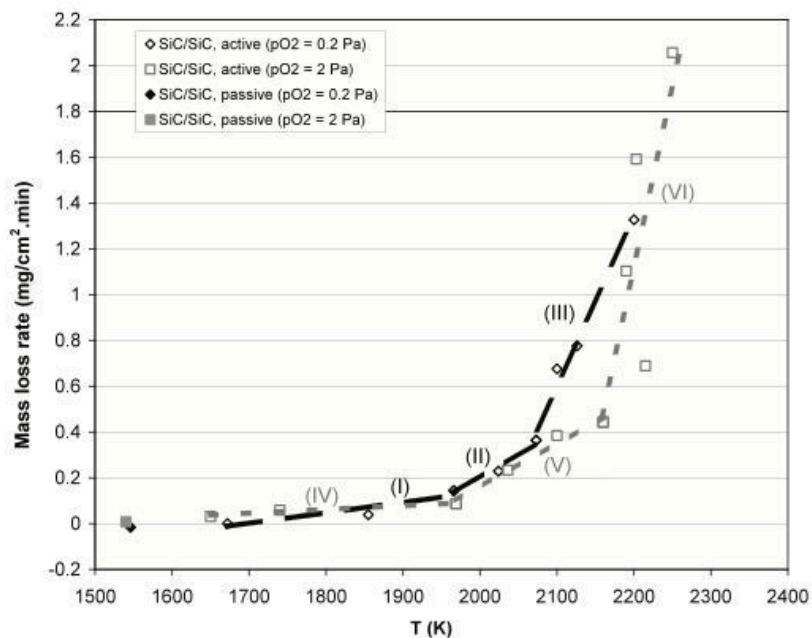


Figure 1.22 Perte de masse sur les composites à base de SiC dans l'article de Dawi et al. [86].

Cet article montre qu'au-delà de l'oxydation active, quand la température dépasse une certaine valeur, la sublimation du carbure de silicium joue un rôle primordial dans l'érosion de ce type de matériaux.

1.4. Conclusion

Cette étude bibliographique a été menée pour comprendre les différentes problématiques qui seront rencontrées tout au long du travail de thèse. Trois thématiques ont été traitées : la propulsion hybride, les bétons réfractaires et leur stabilité vis à vis de l'ablation et de l'oxydation.

Dans une première partie, il a été mis en évidence que la stabilité du col de la tuyère est un critère fondamental pour le choix du matériau. Il s'agit, comme l'expliquent les formules de Bartz, de la partie la plus sollicitée au niveau thermique, et c'est de la section au col que dépendent la pression en chambre et la poussée. L'environnement de propulsion hybride est beaucoup plus oxydant que celui d'un moteur à propergol solide. La composition chimique des gaz joue un rôle principal dans l'ablation, encore plus que les niveaux de température. L'ablation est un phénomène complexe, qui se produit généralement en présence d'un écoulement gazeux. Les tuyères aujourd'hui sont protégées dans la partie du col avec des insertions, constituées par des matériaux ablatifs. Le plus utilisés sont le graphite, les composites Carbone/Carbone, des résines phénoliques ou époxydes avec des charges. Cette étude cherche d'innover la conception des tuyères, en utilisant un matériau structural qui ait aussi une fonction de protection thermique. Le matériau choisi est un béton réfractaire à base de carbure de silicium, pour sa conductivité élevée par rapport aux autres bétons réfractaires.

La deuxième partie a mis en évidence le comportement fragile du béton réfractaire, sa structure évolutive avec la température et la formation de phases liquides au-delà de 800-900°C. Le comportement thermomécanique des bétons réfractaires a été beaucoup étudié au sein du laboratoire ICA et au niveau national. La synthèse de ces travaux montre qu'un béton stabilisé à 110°C présente un comportement élastique jusqu'à 800°C, pour ensuite rentrer dans un domaine visco-élasto-plastique à partir de 800-1000°C. Une fois stabilisé à haute température, son comportement sera élastique jusqu'à la température de stabilisation. Les phases liquides jouent un rôle fondamental dans cette transition de comportement. C'est pour cela que l'histoire thermique du béton est un paramètre nécessaire pour connaître l'état de la microstructure et les propriétés thermiques et mécaniques du matériau.

Dans une dernière partie l'oxydation, l'ablation et la stabilité à haute température des bétons réfractaires à base de carbure de silicium ont été présentées. Des informations sur l'ablation des bétons réfractaires dans les tuyères ne sont pas disponibles dans la littérature, mais de nombreux travaux ont été menés pour étudier l'interaction entre le corium, formé lors d'un accident nucléaire, et les bétons réfractaires. L'étude de l'ablation est plutôt concentrée sur des matériaux ablatifs classiques, évoqués précédemment. Un paramètre important pour évaluer l'ablation est la chaleur d'ablation, qui exprime l'énergie dégagée par kilogramme de matière ablatée. La modélisation de ce phénomène peut être traitée comme un problème de changement de phase avec frontière mobile. Si la matière est dégagée immédiatement lors de l'ablation, le problème pourra être résolu à partir des données expérimentales, obtenues par exemple lors des essais à l'ONERA et au four solaire. Dans le carbure de silicium un problème important est l'étude de la cinétique d'oxydation. D'une manière synthétique à partir des résultats obtenus par Balat et son équipe, trois domaines ont été identifiés : un domaine d'oxydation passive, avec gain de masse suivant une loi

parabolique avec le temps, suivi d'un domaine d'oxydation active, avec perte de masse linéaire, et en dernier la sublimation du carbure de silicium, avec une accélération de la perte de masse linéaire.

Chapitre 2. – Matériaux et méthodes

2.1. Introduction

Ce chapitre présente le microbéton réfractaire utilisé dans l'étude, en décrivant la composition chimique, la microstructure, les principales propriétés physiques et le procédé d'élaboration. Les différentes géométries d'éprouvettes sont présentées, notamment pour les essais mécaniques, pour les essais à haute température dans le four solaire ainsi que les tuyères pour tir au banc à l'ONERA. Dans la suite du chapitre, les techniques expérimentales mises en œuvre pour caractériser le comportement thermomécanique du matériau sont présentées : les essais de flexion quatre points monotones et de fluage, la mesure de module d'Young par méthode vibratoire. La dernière partie du chapitre est consacrée à la présentation des techniques utilisées pour étudier le comportement du matériau à très haute température : le four solaire, utilisé pour étudier la cinétique d'oxydation, et le moteur HERA pour le test de tuyères en environnement de propulsion hybride. Le chapitre sera conclu avec la description de la technique de microscopie électronique à balayage, utilisée pour étudier l'évolution microstructurale des surfaces exposées à haute température dans les différents tests réalisés.

2.2. Le microbéton réfractaire

2.2.1. Généralités, mise en œuvre et microstructure

Le matériau utilisé dans cette étude est un béton réfractaire constitué d'une matrice cimentaire à haute teneur en alumine et d'agrégats de carbure de silicium, avec une taille maximale de 800 μm . C'est en raison de cette taille d'agrégats très petite que la nuance de béton utilisée a été nommée par le producteur *microbéton*. Le matériau est fourni par la société CALDERYS[®]. La composition chimique en fraction massique est présentée dans le Tableau 2.1 :

Espèce chimique	Moyenne	80-800 μm (60% _m)	taille < 80 μm (40% _m)
SiC	80.1% _m	100% _m	49.9% _m
Al ₂ O ₃	13.9% _m	-	34.1% _m
SiO ₂	4.6% _m	-	12.5% _m
CaO	1.4% _m	-	3.5% _m

Tableau 2.1 Composition chimique en fraction massique (%_m) des espèces constituant le microbéton.

Le ciment qui constitue ce béton contient un pourcentage d'alumine de l'ordre de 70%_m, et peut donc être classé dans le groupe des ciments alumineux réfractaires, avec un point de fusion qui peut atteindre 1800°C [16]. Une analyse par diffraction des rayons X (DRX) a

montré que le carbure de silicium contenu dans le microbéton appartient au système hexagonal : il s'agit de la forme allotropique SiC- α . Le spectre de l'analyse DRX est présenté en Annexe A2.

Dans ce travail de thèse, plusieurs types d'éprouvettes ont été réalisés, mais le procédé de mise en œuvre du matériau est commun dans tous les cas. La différence entre les différents types d'éprouvettes est principalement le travail final de rectification ou découpe. Les différentes étapes de mise en œuvre sont résumées dans la Figure 2.1.

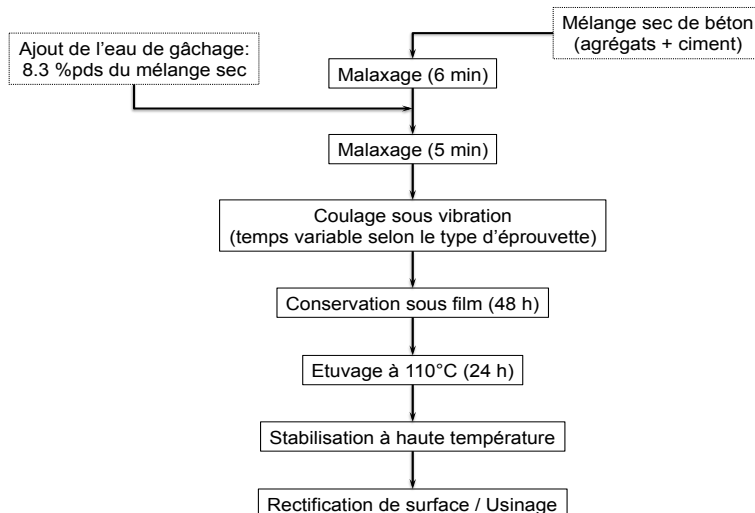


Figure 2.1 Schéma de mise en œuvre du microbéton.

Le microbéton, avant mise en œuvre, se présente comme un mélange pulvérulent (produit non façonné), qui nécessite l'ajout d'une certaine quantité d'eau de gâchage pour permettre la formation des liaisons hydrauliques. Cette première phase de mise en œuvre s'appelle *hydratation*. La quantité d'eau de gâchage, ajoutée au matériau sec, est de 8.3%_m. Le matériau est malaxé pendant 6 minutes avant ajout de l'eau et 5 minutes après. Cela permet d'obtenir une transition complète de l'état sec à l'état mouillé.

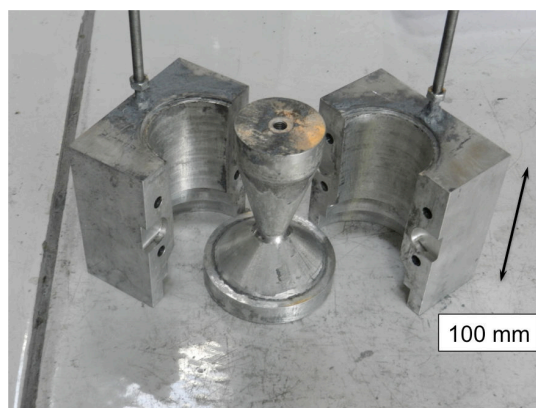


Figure 2.2 Moule en alliage d'aluminium pour la première géométrie de tuyère.

Les moules utilisés pour couler le béton dans les éprouvettes pour essais mécaniques, sont réalisés en bois et couverts avec une couche imperméable de résine époxyde. Avant la phase de coulage, la surface du moule est traitée avec un démoulant (Renlease QZ5111). Les

tuyères pour les tests à l'ONERA sont obtenues à partir de deux moules différents, un en alliage d'aluminium et un deuxième en résine (Huntsman, Renshape BM5460). La Figure 2.2 montre le moule en alliage d'aluminium utilisé pour réaliser la première tuyère. Dans ce dernier cas, une huile est utilisée comme démoulant, en lieu et place du démoulant. Le temps de coulage dépend de la typologie du moule et peut aller de 3 minutes pour les éprouvettes de flexion jusqu'à 15 minutes pour les tuyères.

Les moules sont ensuite couverts avec un film en plastique et conservés dans une pièce avec une température supérieure à 20°C pendant 48 heures : c'est pendant cette phase qu'ont lieu les mécanismes de *conversion* et que la prise hydraulique se développe. Les éprouvettes sont ensuite démoulées et étuvées à 110°C pendant 24 heures, pour permettre le phénomène de *déshydratation*. Ces différentes transformations au niveau de la microstructure ont été décrites dans le chapitre 1.

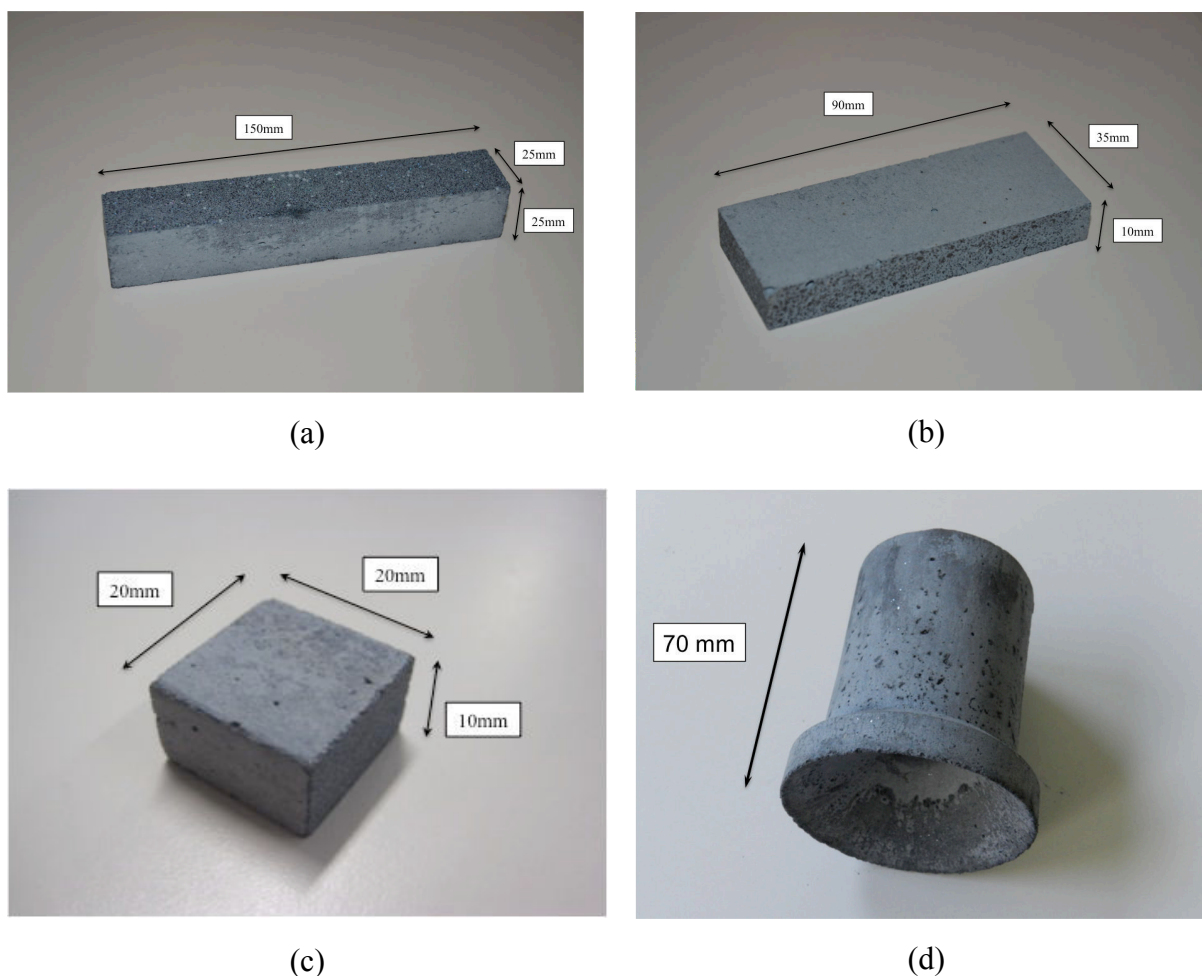


Figure 2.3 Géométries des quatre types d'éprouvettes principalement utilisées dans cette étude : flexion (a), module d'Young (b), four solaire (c), tuyère PERSEUS (d).

La dernière étape est la stabilisation de l'éprouvette à haute température : lors de la première chauffe des phénomènes de déshydratation puis densification, frittage et céramisation ont lieu dans la matrice cimentaire. Le cycle de stabilisation prévoit une montée contrôlée en température, avec une rampe de 1.7 °C/min jusqu'à 700, 900 ou 1200°C, suivie par un palier

isotherme de 5 heures. Le refroidissement exige normalement un temps de 10-12 heures. Des éprouvettes ont été stabilisées à 1400°C, mais à cette température un changement de l'état de surface a été observé : cela n'est pas admissible dans la présente étude, parce que l'objectif est d'obtenir un état de surface propre pour respecter le profil de veine de la tuyère. C'est pour cela que la température maximale de stabilisation a été fixée à 1200°C*.

Après stabilisation, les éprouvettes sont rectifiées ou coupées, selon le type d'essai (Figure 2.3). La coupe est réalisée avec une scie diamantée.

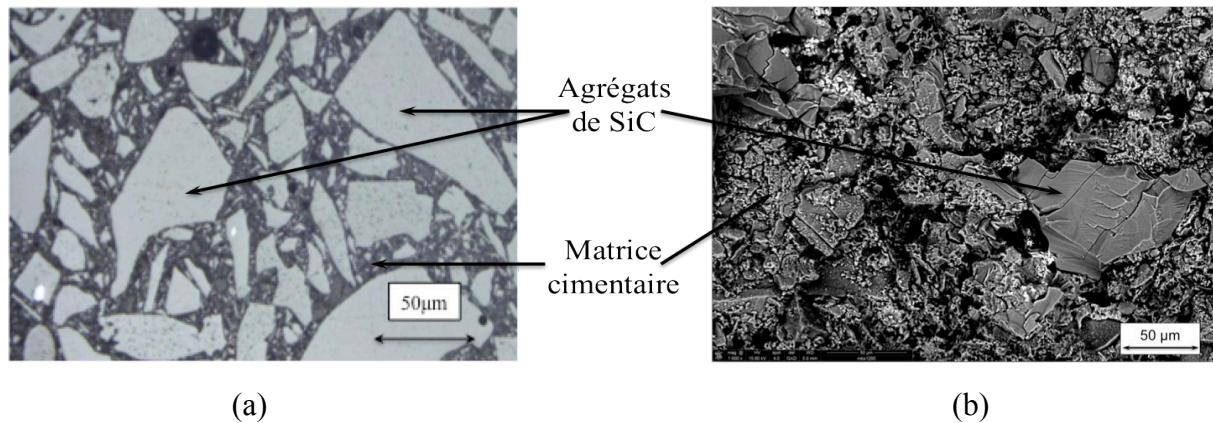


Figure 2.4 Microstructure du microbéton (en coupe) après stabilisation à 1200°C : images en microscopie optique (a) et MEB (b).

La Figure 2.4 montre la coupe d'un échantillon de microbéton stabilisé à 1200°C, où les agrégats peuvent être bien distingués par rapport à la matrice cimentaire qui les entoure. La surface en contact avec le moule présente une concentration d'agrégats généralement plus faible, parce que le procédé de vibration tend à faire migrer le ciment vers la partie de l'éprouvette en contact avec le moule. Cela permet d'avoir une surface assez régulière et lisse en contact avec le moule. Le profil de veine de la tuyère présente en particulier très peu de porosités.

Un deuxième béton, avec une composition très proche de celle du microbéton, avait initialement été utilisé dans le cadre du projet PERSEUS [13], [89]. Les généralités sur ce matériau, le CC85, sont présentées en Annexe A. Cette deuxième nuance présentait des agrégats d'une taille de 3 mm, et conduisait à des problèmes pendant la phase de coulage dans les moules pour la réalisation des tuyères.

2.2.2. Propriétés physiques du microbéton

Plusieurs analyses ont été réalisées sur le microbéton, pour déterminer ses propriétés physiques, nécessaires à la modélisation du comportement thermique et thermomécanique du matériau dans les chapitres 3, 4 et 5.

* La désignation suivante a été retenue pour le microbéton : MBsxxxx (xxxx étant la température de stabilisation en °C) ; par exemple MBs1200 pour le microbéton (MB) stabilisé à 1200°C.

Triple pesée

La mesure de triple pesée a permis de mesurer la masse volumique et la porosité ouverte du matériau en fonction de la température de stabilisation. La méthode utilisée est basée sur la norme NF P-94-410-3 [90]. Les valeurs de masse volumique et de porosité ouverte sont présentées dans le Tableau 2.2.

$T_{\text{stabilisation}} (\text{°C})$	masse volumique (g/cm^3)	Porosité ouverte ($\%_{\text{vol}}$)
700	2.54	18.2
900	2.57	15.7
1200	2.61	14.4

Tableau 2.2 Résultats de la triple pesée sur le microbéton.

Les résultats montrent que la masse volumique du matériau augmente progressivement avec la température de stabilisation alors que la porosité ouverte diminue : la formation progressive de phases liquides à haute température entraîne un phénomène de frittage qui devient de plus en plus important avec la température, avec pour conséquence une densification et céramisation du béton. Ces phénomènes ont comme conséquence directe une diminution de la porosité du béton et une augmentation de la masse volumique du matériau.

Dilatométrie

La mesure du coefficient de dilatation thermique a été menée sur un échantillon cylindrique, avec un diamètre de 7 mm et une longueur de 25 mm. L'échantillon testé a été préalablement stabilisé à une température de 1200°C.

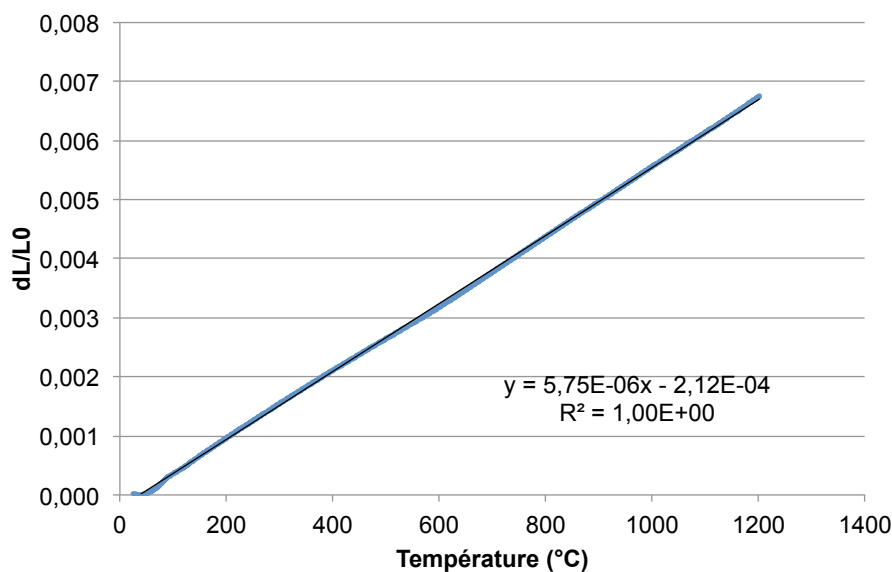


Figure 2.5 Courbe de dilatométrie jusqu'à 1200°C, sur un échantillon de microbéton préalablement stabilisé à 1200°C.

La montée en température a été effectuée à 2 °C/min, jusqu'à atteindre la température de stabilisation de 1200°C (1473 K). La Figure 2.5 montre le résultat de cette analyse. L'échantillon subit une dilatation linéaire avec la température jusqu'à sa température de stabilisation. Le coefficient de dilatation thermique, égal à la pente de la courbe, est de $5.75 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Diffusivité thermique

La mesure de diffusivité thermique du microbéton MBs1200 a été réalisée avec la technique de la *Laser flash analysis* (LFA). Les éprouvettes utilisées ont des dimensions de $10 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$. Pendant l'essai, une impulsion d'énergie chauffe une face de l'éprouvette et l'évolution de la température est mesurée en fonction du temps sur la face opposée : plus la diffusivité thermique est élevée, plus vite l'énergie va atteindre la partie postérieure de l'échantillon. La formule utilisée par le logiciel pour calculer la diffusivité est la suivante :

$$\alpha_{th} = C \frac{d^2}{t_{1/2}} \quad (2.1)$$

où α_{th} est la diffusivité (en mm^2/s), d l'épaisseur (en mm) et $t_{1/2}$ (en s) est le temps nécessaire pour atteindre la moitié du pic du signal. Le paramètre C est une constante de proportionnalité, qui dépend des conditions expérimentales.

L'équipement utilisé pour faire les mesures, peut atteindre une température maximale de 500°C (723 K). Au delà de cette température deux types d'extrapolations ont été faites. Les résultats sont présentés dans la Figure 2.6.

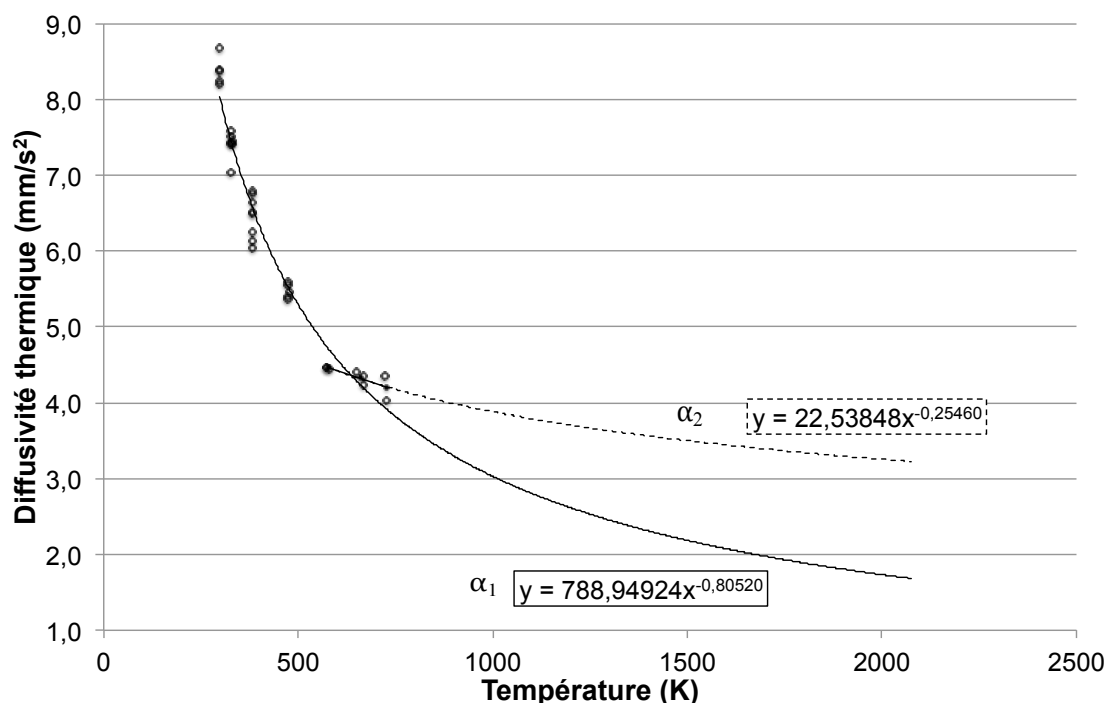


Figure 2.6 Diffusivité thermique mesurée jusqu'à 723 K et extrapolée jusqu'à 2100 K, sur un échantillon MBs1200.

La première extrapolation α_1 représente la continuité de la courbe de tendance des points expérimentaux, jusqu'à 2100 K. La deuxième α_2 est l'extrapolation des valeurs moyennes entre 500 K et 723 K, où les données mesurées changent de pente par rapport à celle mesurée pour une température inférieure à 500 K.

Chaleur spécifique à pression constante

La chaleur spécifique à pression constante a été calculée avec la loi des mélanges. Les données utilisées sont obtenues à partir des équations de Shomate pour le SiC, l' Al_2O_3 , le CaO et le SiO_2 , qui peuvent être trouvées dans les tableaux du NIST (*National Institute of Standards and Technology*) [91–94]. Les équations de Shomate sont des équations polynomiales qui permettent d'évaluer à chaque température la valeur de la chaleur spécifique de chaque espèce.

La loi des mélanges utilisée est la suivante :

$$c_{p\ MB} = \sum c_{p,i} \cdot w_i \quad (2.2)$$

où l'indice i indique l'espèce (SiC, Al_2O_3 , CaO, SiO_2), $c_{p,i}$ est la chaleur spécifique à pression constante de chaque espèce, w_i est la fraction massique de chaque espèce, présentée dans le premier paragraphe de ce chapitre.

Pour confirmer les valeurs obtenues avec ces équations, des mesures par *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) ont été réalisées jusqu'à 500 et 700 K. La Figure 2.7 résume tous les résultats obtenus.

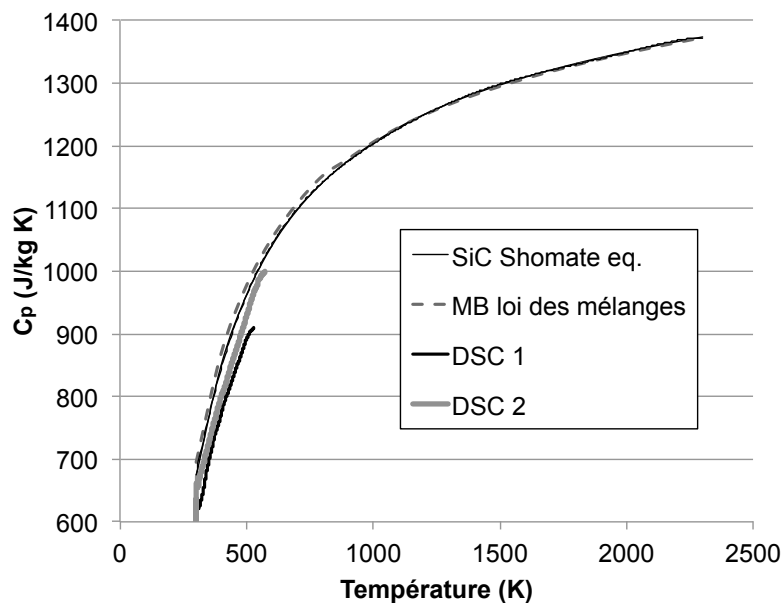


Figure 2.7 Chaleur spécifique du microbéton (MB), préalablement stabilisé à 1200°C, obtenue par la loi des mélanges et par DSC.

Les résultats montrent un accord entre la loi des mélanges et les mesures par DSC. De plus, le c_p du microbéton (MB) est presque équivalent à celui du carbure de silicium (SiC) seul.

Conductivité thermique

Les données obtenues pour la diffusivité thermique, la chaleur spécifique à pression constante et pour la masse volumique du microbéton ont été utilisées pour calculer la conductivité thermique en accord avec la définition de la diffusivité thermique :

$$\alpha_{th} = \frac{k}{\rho \cdot c_p} \quad (2.3)$$

La Figure 2.8 montre les deux courbes de conductivité thermique obtenues pour le microbéton stabilisé à 1200°C (MB s1200). Les deux courbes sont obtenues à partir des deux possibles extrapolations de la diffusivité thermique (α_1 et α_2) considérées précédemment.

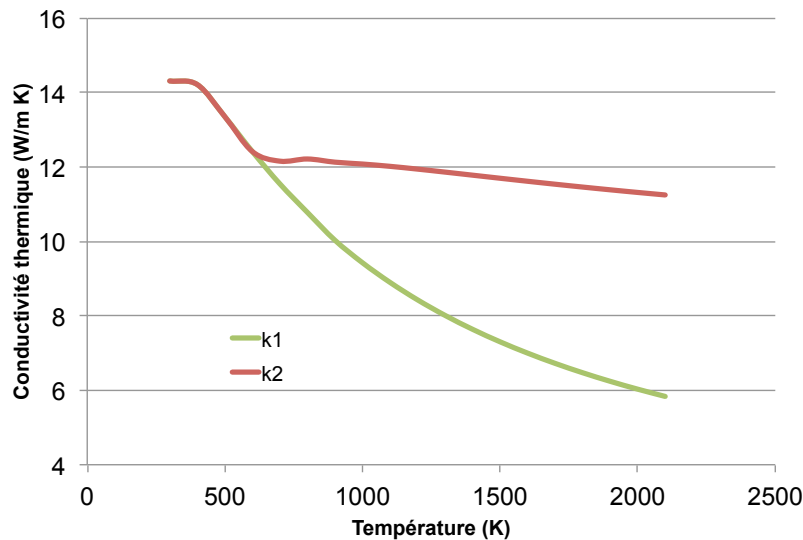


Figure 2.8 Conductivité thermique pour le microbéton MBs1200.

Le choix de la courbe qui est le plus en accord avec les propriétés réelles du matériau sera fait dans le chapitre 4, où un modèle COMSOL[®] a été mis en œuvre pour simuler les essais à haute température dans le four solaire.

Émissivité totale et coefficient d'absorption

Le dernier paramètre présenté est l'émissivité du matériau, nécessaire aux simulations présentées dans le chapitre 4. L'instrument utilisé est un spectromètre IRTF – Bruker Vertex 70, avec une gamme spectrale de 1 à 20 μm .

Le premier paramètre déterminé est l'absorption α_{abs} . Dans un matériau opaque, la relation suivante est valide :

$$\alpha_\lambda + \rho_\lambda = 1 \quad (2.4)$$

avec α_λ le coefficient d'absorption et ρ_λ la réflectivité pour une longueur d'onde λ . La loi de Kirchhoff indique qu'à l'équilibre thermique $\alpha_\lambda = \epsilon_\lambda$, où ϵ_λ est l'émissivité spectrale, pour une longueur d'onde λ . Les mesures ont été faites à température ambiante, vu l'indisponibilité des moyens pour des mesures à haute température. En considérant la Figure 2.9 (b),

l'émissivité spectrale à 5 μm est calculée : sa valeur est de 0.94. Cette valeur est très importante pour la suite, car elle permettra de corriger les courbes de température obtenues par pyrométrie à pointage laser.

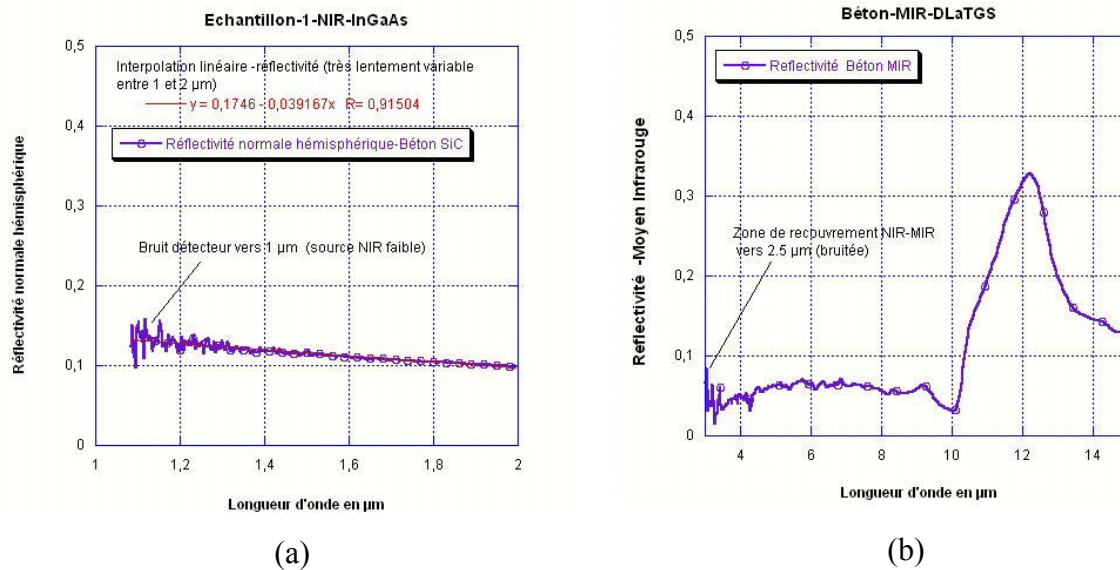


Figure 2.9 Réflectivité dans le proche infrarouge (a) et dans le moyen infrarouge (b) pour le microbéton (MBs1200).

Comme 96% de l'énergie rayonnée par le soleil est émise dans la région spectrale comprise entre 0.25 et 2.5 μm , l'interpolation de la réflectivité dans cette gamme de longueur d'onde peut être utilisée pour calculer le coefficient d'absorption totale, qui pourra être pris en compte pour calculer la quantité de flux absorbé par le matériau, lors des essais au four solaire.

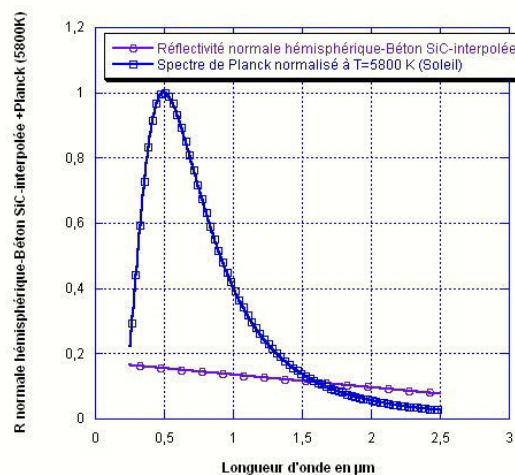


Figure 2.10 Spectre de Planck normalisé à 5800 K et réflectivité normale hémisphérique du microbéton (MBs1200).

Pour faire cela, il faut aussi considérer la courbe de Planck normalisée à 1 pour une température de 5800 K correspondante à celle du soleil. Cette condition est identique à celle

trouvée dans le four solaire ; elle sera présentée dans la suite de ce chapitre. La formule suivante est utilisée pour calculer, à partir des courbes tracées en Figure 2.10, le coefficient d'absorption et l'émissivité totale :

$$\rho(T = 5800 K) = \frac{\int_{0.25}^{2.5} \rho_{\lambda} E_{\lambda} d\lambda}{\int_{0.25}^{2.5} E_{\lambda} d\lambda} \quad (2.5)$$

où E_{λ} est la radiance spectrale normalisée.

Le coefficient d'absorption peut être calculé à partir de l'équation 2.4. Les calculs donnent un coefficient d'absorption et donc une émissivité totale à température ambiante de 0.86. Pour calculer la valeur d'émissivité totale avec la température, la température utilisée pour calculer la loi de Planck est variée entre 25 et 2000°C, sans changer la courbe de réflectivité. Cela est une approximation, mais n'ayant pas l'évolution de la courbe de réflectivité avec la température, ce type d'hypothèse est obligatoire.

Les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau 2.3.

T°C	25	125	250	500	1000	1500	2000
ϵ (T)	0.87	0.889	0.907	0.925	0.925	0.913	0.901

Tableau 2.3 Émissivité totale en fonction de la température.

2.3. Caractérisation thermomécanique

2.3.1. Essais de flexion

La machine utilisée pour réaliser les essais de flexion 4 points est une machine hydraulique MTS810-50[®], d'une capacité de 50kN. Le pilotage, l'asservissement et l'acquisition des données se font à l'aide du logiciel TeststarII. Les éprouvettes testées sont de forme parallélépipédique, de dimensions 25x25x150mm³. Ces caractéristiques sont issues de la norme ISO5013 pour des essais de flexion à haute température sur des bétons réfractaires.

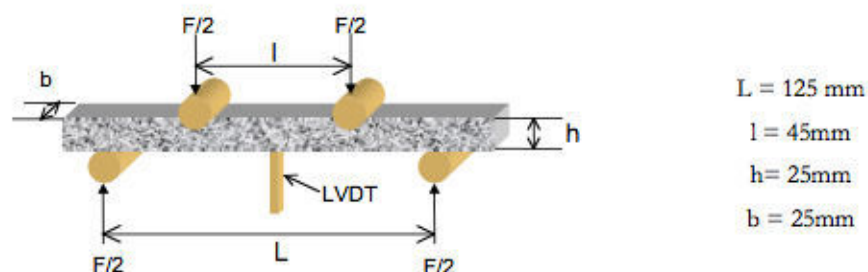


Figure 2.11 Essai de flexion 4 points [20].

En Figure 2.11 est présenté le schéma de l'essai de flexion 4 points. Le banc de flexion

est en alumine afin de pouvoir supporter les hautes températures. Pour réaliser les essais à haute température l'ensemble du montage est placé dans un four radiatif avec une capacité de 1600°C. Le capteur utilisé pour mesurer le déplacement vertical est un capteur LVDT (*Linear Variable Displacement Transducer*) : il mesure la flèche, c'est-à-dire le déplacement maximal en flexion au niveau du point central de l'éprouvette. Le banc d'essai est présenté en Figure 2.12.

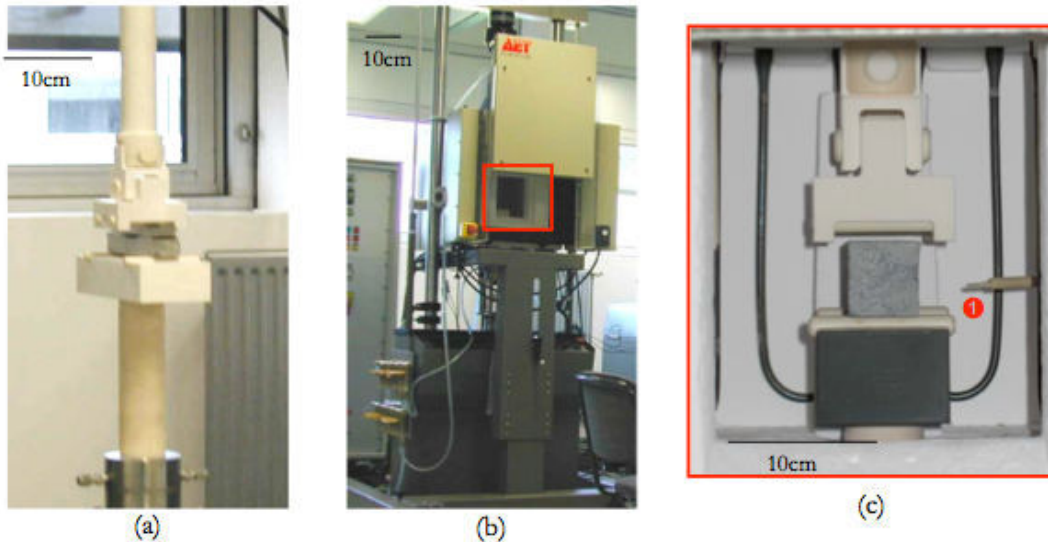


Figure 2.12 Banc de flexion 4 points : (a) ligne de chargement en alumine, (b) configuration haute température, (c) zoom sur la ligne de chargement une fois le four installé.

Les éprouvettes testées en flexion sont soumises à une charge de traction sur la face inférieure et de compression sur la face supérieure. La théorie de l'élasticité des poutres permet de définir l'expression analytique de la contrainte de traction σ sur la face inférieure de l'éprouvette. La valeur de la contrainte est donnée par l'équation :

$$\sigma = \frac{3F(L - l)}{2bh^2} \quad (2.6)$$

avec h et b respectivement hauteur et largeur de l'éprouvette, L et l respectivement distances entre les rouleaux inférieurs et supérieurs de la machine, F la force appliquée à l'éprouvette.

Deux types d'essais ont été utilisés pour caractériser le comportement du microbéton : les essais *monotones* et les essais de *fluage* (*anisotherme* ou *isotherme*).

L'essai de *flexion monotone* consiste à appliquer un *déplacement croissant* à deux des rouleaux (rouleaux inférieurs ou supérieurs) durant un palier isotherme. Les températures choisies pour ce type de test sont 20°C, 1100°C ou 1200°C et la vitesse de déplacement utilisée est de 0.2 mm/min. Pour les essais à 1200°C, une vitesse de 0.02 mm/min a aussi été utilisée, pour évaluer l'influence de ce paramètre sur le comportement visco-plastique du béton [20]. Cela sera traité en détail dans la première partie du chapitre 3.

Les essais de fluage sont de deux types : anisotherme ou isotherme.

Le *fluage anisotherme* est utilisé pour caractériser le comportement du matériau sollicité

par un *chargement constant* et lors d'une *élévation de la température*. Cet essai peut être utilisé pour identifier les niveaux de température auxquels le fluage devient actif et permettre de choisir des conditions pour des essais de fluage isotherme ou caractériser des évolutions microstructurales. Les essais de ce type ont été menés entre la température ambiante et 1200°C.

Le *fluage isotherme* est utilisé pour caractériser le comportement d'un matériau sous un *chargement constant* lors d'un *palier isotherme*. Les phénomènes qui sont à la base de ce type d'essai seront traités plus en détail dans la deuxième partie du chapitre 3. Les tests ont été menés pour essayer de modéliser le fluage, en accord avec une loi de Norton, décrite en détail dans le chapitre 3. Les températures choisies pour ce type d'essai sont de 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C.

2.3.2. Mesure du module d'Young par méthode vibratoire

La mesure de module d'Young a été réalisée en accord avec la norme ASTM E1876-09 [95]. Il est possible de mesurer le module d'Young d'un matériau en utilisant ses fréquences de résonance à température ambiante ou à haute température. Dans le deuxième cas, le montage utilisé est placé dans un four ; par ailleurs il faut pouvoir compenser l'expansion thermique qui se produit lors du test, avec des modifications appropriées à l'équipement expérimental.

Le principe de l'essai est représenté sur la Figure 2.13. L'éprouvette est positionnée sur des supports qui permettent une vibration de l'éprouvette en mode flexion. La vibration de l'éprouvette est produite avec un marteau, qui frappe au centre de l'éprouvette. La vibration élastique du matériau produit un son caractéristique, qui peut être mesuré avec un microphone. La fréquence de cette vibration est directement liée au module d'élasticité, à travers une constante, qui dépend de la masse et de la géométrie de l'éprouvette.

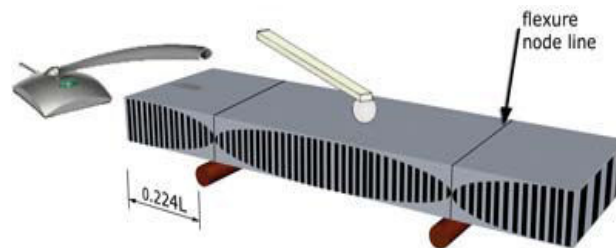


Figure 2.13 Principe de la mesure du module d'Young par méthode vibratoire.

L'équation qui met en relation ces deux grandeurs est la suivante :

$$E = 0.9465 \left(\frac{mf_f^2}{b} \right) \left(\frac{L^3}{h^3} \right) C \quad (2.7)$$

où E est le module d'Young en Pa, m la masse de l'éprouvette en grammes, L, b et h sont respectivement la longueur, la largeur et l'hauteur de l'éprouvette en mm, C est un coefficient de correction, qui peut être trouvé sur la norme E1876-09.

Avant d'effectuer les mesures sur les éprouvettes en béton, une mesure sur un échantillon en zircon, dont le module d'Young est connu, est faite. Cela permet de vérifier que l'ensemble de l'installation est bien calibré. La valeur du module pour chaque éprouvette est ensuite obtenue à partir de la moyenne sur dix mesures, avec une erreur inférieure à 1%, en utilisant l'équation 2.7.

2.4. Caractérisation à très haute température

2.4.1. Four solaire à concentration

Le soleil peut être une source d'énergie très intéressante pour obtenir des conditions extrêmes de température et donc pour étudier le comportement physique et chimique des différents matériaux dans de telles conditions. C'est avec cet objectif qu'en 1970 à Odeillo, dans le département des Pyrénées Orientales, a été construit le laboratoire PROMES (PROcédés, Matériaux et Energie Solaire). Les principaux domaines d'application de cette structure sont l'étude des matériaux pour applications spatiales, comme les sondes pour des missions solaires (PHOIBOS de l'ESA, *Solar Probe Plus* de la NASA,...), des applications nucléaires (*Gas-cooled Fast Reactor* ou GFR, ...), l'étude du comportement à très haute température de nouveaux matériaux (*Ultra-High Temperature Ceramics* UHTC,...). Le laboratoire PROMES dispose de différents réacteurs solaires, dont le plus grand est le réacteur MEDIASE (*Moyen d'Essai et de Diagnostic en Ambiance Spatiale Extrême*), qui peut atteindre une température de 2500 K, avec une puissance concentrée maximale de 1 MW [87].

Le four solaire utilisé dans cette étude est un 2 kW. Le schéma de cette installation est présenté en Figure 2.14. Le flux solaire qui atteint la surface terrestre est concentré à l'aide d'un système de miroirs. Un premier miroir, l'*héliostat*, servo-contrôlé, suit le mouvement apparent du soleil, en réfléchissant le flux incident du soleil sur une surface concentratrice parabolique, qui représente le deuxième miroir du système, positionné 30 mètres plus en hauteur. Un obturateur permet de contrôler la fraction de flux qui arrive sur la surface de l'échantillon, placé sur un porte-échantillon en acier inoxydable et refroidit à l'eau. La position de l'échantillon peut être réglée avec un chariot (dans le plan XY) et avec un piston dans la direction Z, avec une précision de 0.1 mm, obtenue avec un ordinateur qui contrôle directement le moteur qui actionne le piston. Un pyromètre à pointage laser *blind-solar* Heitronics KT15, avec longueur d'onde de 5 μm , permet de mesurer la température en surface à l'échantillon. Dans le cas des échantillons testés à haut flux, les mesures de température ont été réalisées avec des thermocouples introduits directement dans les échantillons. Les deux types de mesures seront présentés dans le chapitre 4.

Le flux solaire atteignant la surface de l'héliostat n'est pas constant au cours du temps, mais dépend fortement de la position du soleil et de la météo. Le plus grand problème dans ce type d'installation est la présence de nuages, qui empêche le déroulement correct des essais. En second lieu, le temps utile pour les essais ne correspond pas à une journée entière, parce que l'héliostat ne peut pas dépasser une certaine inclinaison par rapport au sol. Le DNI (*Direct Normal Irradiation*), mesuré au cours d'une journée en novembre 2012, est présenté dans la Figure 2.15. Les essais sont généralement effectués quand le niveau de DNI est supérieur à 960 W/m^2 .

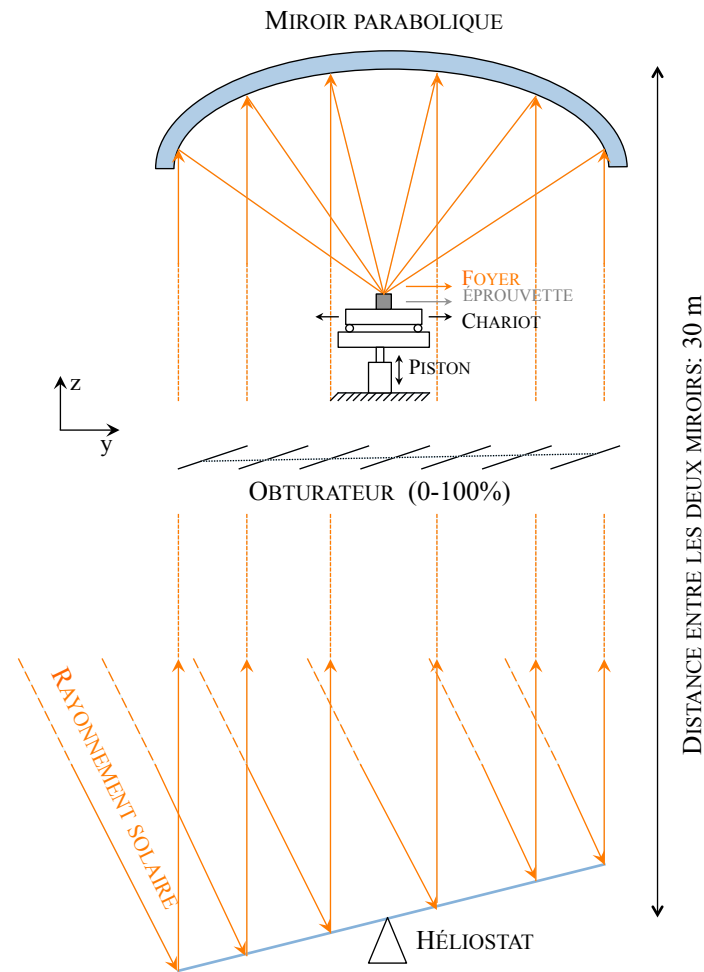


Figure 2.14 Schéma du four solaire utilisé dans l'étude.

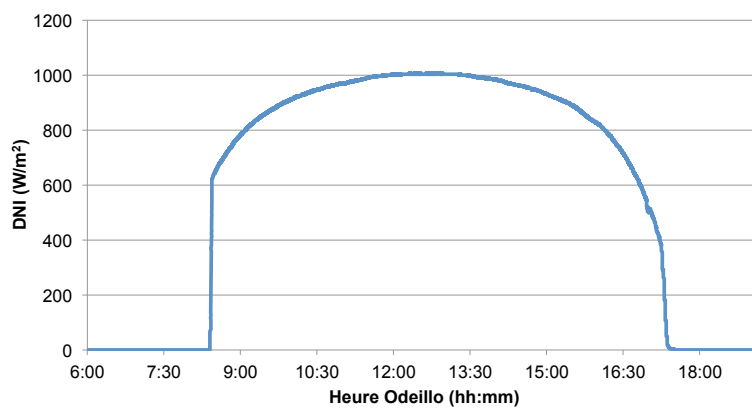


Figure 2.15 Flux solaire direct pendant une journée durant le mois de novembre 2012.

La Figure 2.16 montre des images du four solaire utilisé. Dans l'image (a) le miroir parabolique et le porte-échantillon peuvent être identifiés lors d'un essai. La figure (b) montre un détail du foyer du four solaire : il s'agit de la zone où les rayons solaires se croisent. C'est dans ce point que le flux solaire concentré est plus intense et c'est ici que l'échantillon sera positionné. Pour repérer le foyer, un atomiseur a été utilisé pour pulvériser de l'eau : les rayons solaires peuvent être très bien observés quand ils traversent cette zone pulvérisée.

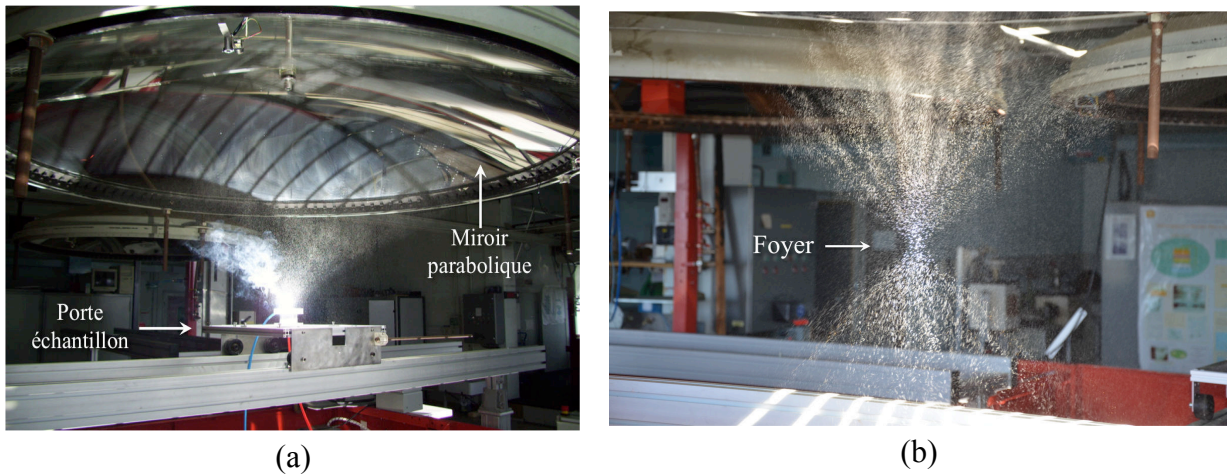


Figure 2.16 Photographies du four solaire MSSF (a) et de la mise au point de la position du foyer (b).

La valeur du flux solaire concentré au foyer n'est pas constante, mais elle a une distribution gaussienne. Cela a été déjà étudié sur d'autres fours du laboratoire PROMES, mais pas sur le four utilisé lors des essais d'oxydation. C'est pour cela que des mesures de fluxmétrie ont été menées, en obtenant ainsi la valeur maximale du flux au foyer et sa distribution dans l'espace, en fonction de l'ouverture de l'obturateur.

2.4.1.1. Mesures de fluxmétrie

Les mesures de fluxmétrie ont été réalisées avec le système *PÉTALES*, utilisé au laboratoire PROMES. Ce système est constitué par plusieurs appareils : un capteur fluxmétrique (Captec ou Vatell), un calorimètre (SolCal 20, 130 ou Idéfix), utilisé avec le logiciel *Pétales Calo* qui permet d'afficher les valeurs du flux de chaleur ; une caméra (Allied Vision Manta ou Prosilica) ; un objectif Fuji avec filtres ; station météo avec pyrhéliomètre CH1, qui permet de noter le DNI à chaque instant de la mesure.

Ce système a comme objectif de déterminer la distribution du flux solaire concentré sur une cible, pour étalonner le four solaire. La cible est un échantillon en acier, couvert avec de la magnésie (MgO). Ce matériau est choisi pour sa réflectivité très élevée, qui réduit au maximum l'erreur de la mesure. Le schéma du système *PÉTALES* est présenté dans la Figure 2.17. Le flux solaire concentré (la source dans le système en figure), ne sera pas mesuré directement, mais après réflexion, rayonnement, transmission à travers les différents moyens dans lesquels il passera lors de la mesure. Pour tenir compte de tous ces facteurs de réduction, il faut déterminer la sensibilité lumineuse des images, qui dépend de la réflectivité de la cible, de la transmission atmosphérique, des filtres, de l'objectif, de la sensibilité du détecteur, des réglages de la caméra, et de l'échelle spatiale, c'est à dire les déformations dues à l'objectif et à l'angle de vue de la caméra.

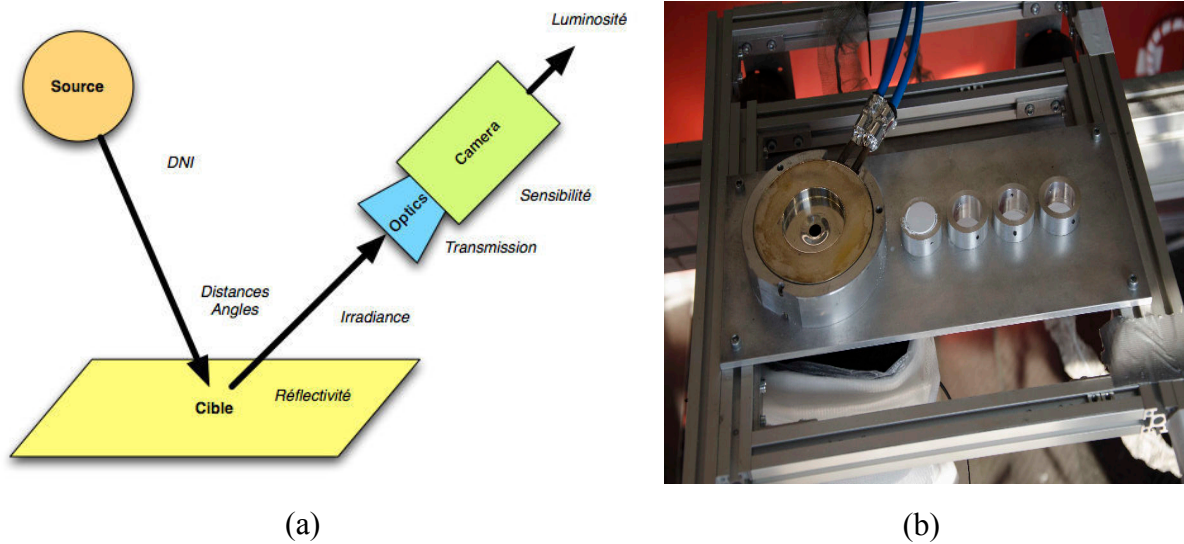


Figure 2.17 Schéma du système PÉTALES pour la mesure de fluxmétrie (a) et photographie de la cible avec le calorimètre (b).

L'équation qui résume cet étalonnage est la suivante :

$$\Phi_e = \frac{N}{\zeta \cdot Gain} \cdot H \quad (2.8)$$

où Φ_e est le flux solaire concentré (ou flux d'éclaircement), N est le niveau de gris moyen de l'image obtenue, H est le coefficient d'étalonnage radiométrique, $Gain$ est le gain de la caméra, et ζ est défini comme :

$$\zeta = \frac{DNI_{instantané}}{DNI_{référence}} \quad (2.9)$$

Le coefficient d'étalonnage radiométrique peut être calculé avec l'équation suivante :

$$H = \frac{Dn}{Nn} \quad (2.10)$$

où Dn est la densité de puissance de référence normalisée du calorimètre, et Nn le niveau de gris moyen normalisé, calculé sur une région de la cible équivalente à l'ouverture du calorimètre. En particulier :

$$Dn = \frac{P - P_0}{\pi r^2 \cdot \zeta} \quad (2.11)$$

$$Nn = \frac{\bar{N}}{Gain \cdot \zeta} \quad (2.12)$$

où r est le rayon du calorimètre, P et P_0 sont respectivement les puissances du calorimètre mesurées pour un flux solaire donné et en absence de flux solaire (valeur d'offset) en MW, \bar{N} est le niveau de gris moyen de la cible, calculé sur la surface avec rayon r . Les équations 2.8 –

2.12 permettent de corriger les images en niveau de gris obtenues pour les différentes ouvertures de l'obturateur : l'image obtenue en niveau de gris sera divisée par les facteurs ζ et $Gain$ et multipliée pour le facteur H . Ce dernier facteur a été calculé et dans les conditions expérimentales de l'étude a une valeur de $7 \cdot 10^{-3} \text{ MW/m}^2 \cdot n$, où n indique le niveau de gris.

L'étalonnage spatial est réalisé en introduisant un coefficient de conversion mm/pixels, qui, dans le cas des essais réalisés, a une valeur de 0.095 mm/px.

Un exemple de la distribution de flux est montré dans la Figure 2.18, avant (a) et après (b) le traitement de l'image avec le logiciel ImageJ, utilisé pour calculer les niveaux de gris moyens sur la surface équivalente à l'ouverture du calorimètre. Dans ce cas le DNI instantané était de 991 W/m^2 et le gain de la caméra de 1.35.

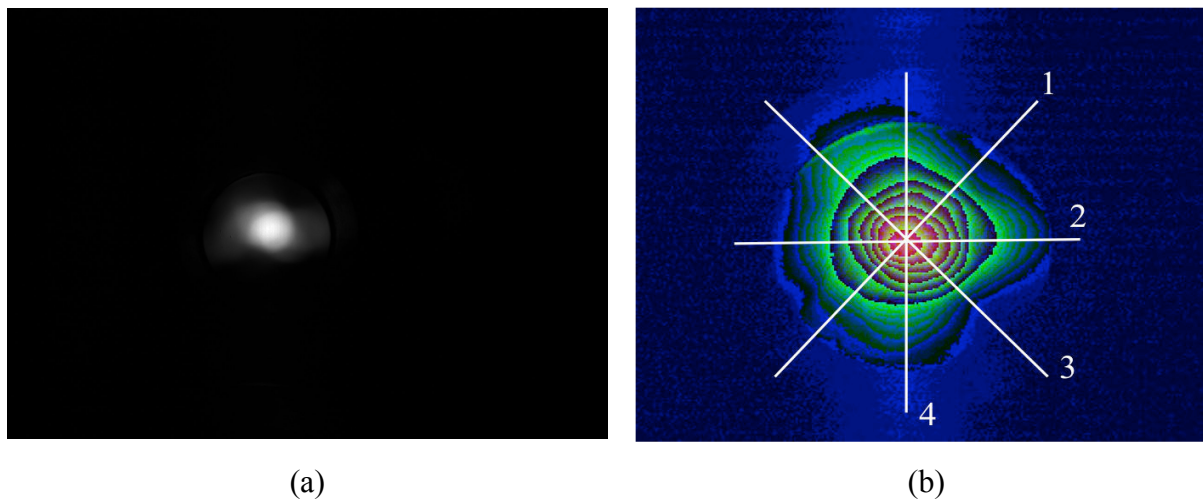


Figure 2.18 Images en niveau de gris sur la cible pour un DNI de 991 W/m^2 et un Gain de 1.35, avant (a) et après (b) le traitement de l'image.

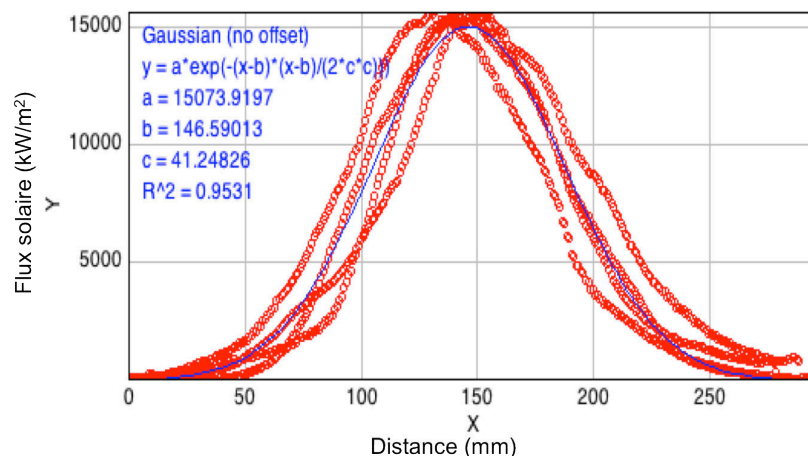


Figure 2.19 Profils d'image, obtenus sur les lignes 1-4 de la Figure 2.18 (b), et courbe moyenne.

Pour déterminer la distribution du flux dans l'espace, 4 profils de flux d'éclairement ont été obtenus à partir des 4 lignes à 45° , représentées dans la Figure 2.18 (b), en fonction de la distance sur la ligne tracée. Chaque courbe représente le flux solaire en fonction de la position en millimètres : la moyenne de ces 4 courbes donne une gaussienne (Figure 2.19). La

distribution de flux solaire d'éclairement, quand l'obturateur est ouvert à 100%, a une valeur maximale de 15 MW/m^2 pour un DNI de 1000 W/m^2 . Le diamètre à la base de la gaussienne est de 20 mm ; la partie de la gaussienne critique pour le matériau est celle avec une valeur de flux supérieure à 6 MW/m^2 , comme il sera expliqué dans le chapitre 4. Cette partie a un diamètre d'environ 10 mm.

Cette méthode permet de calculer les paramètres de la gaussienne moyenne en fonction de l'ouverture de l'obturateur. Les équations de ces gaussiennes moyennes sont utilisées pour estimer le flux solaire d'éclairement appliqué à la surface des échantillons dans le modèle COMSOL[®], présenté au chapitre 4. L'évolution de la valeur du flux solaire au pic de la gaussienne est présentée en Figure 2.20.

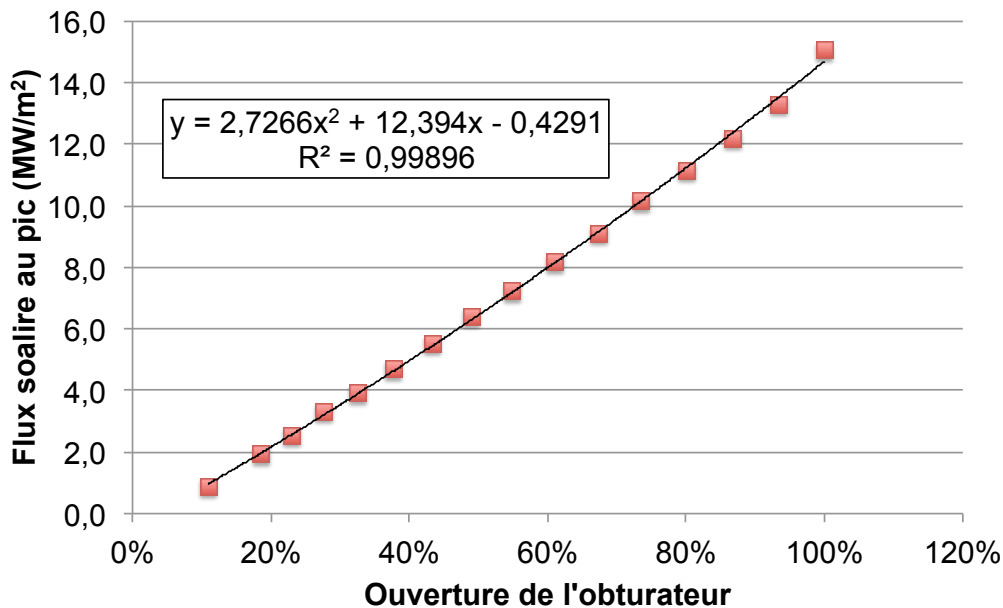


Figure 2.20 Flux solaire au pic de la gaussienne en fonction de l'ouverture de l'obturateur.

2.4.1.2. Système pour la condensation de la fumée

En général, si le flux solaire appliqué à l'échantillon est supérieur à une certaine valeur de transition (6 MW/m^2 , chapitre 4), une intense génération de fumée est observée. Pour mieux comprendre ce phénomène, il a été décidé d'utiliser un système qui permet de condenser cette fumée, pour pouvoir ensuite l'observer au microscope électronique à balayage et faire des analyses MEB et EDS (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*).

Le principe de ce système est expliqué en Figure 2.21. Lors d'un essai avec flux solaire supérieur à la valeur de transition, l'éprouvette est positionnée dans un réacteur fermé en cristal, qui permet au rayonnement solaire d'atteindre la surface de l'échantillon, mais qui empêche la fumée de s'échapper. Ce réacteur est directement connecté avec une pompe, à l'aide d'un tuyau toujours en pirox, qui génère un flux d'air vers l'extérieur. Le porte-échantillon utilisé dans ce cas a des petits canaux pour permettre à l'air d'entrer par le bas. Cela permet à la fumée d'être canalisée vers une barre en alumine, refroidie à l'eau, sur laquelle elle va se condenser.

À la fin de l'essai, qui a eu une durée de quelque minute, la fumée condensée est récupérée avec un pinceau, passé sur la barre d'alumine après l'essai. Le résultat est une poudre blanche. Les analyses seront présentées au chapitre 4.

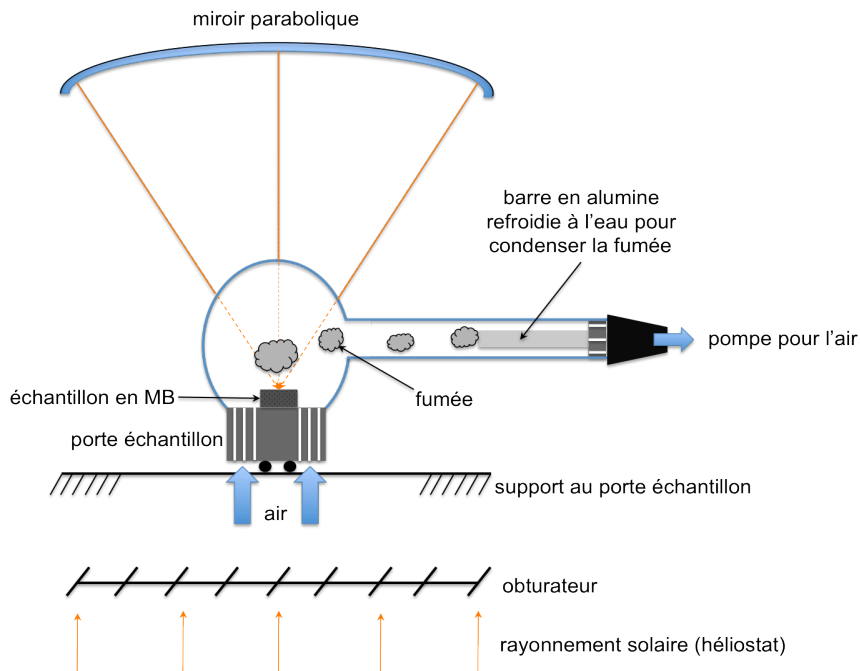


Figure 2.21 Schéma du système utilisé pour la condensation de la fumée générée lors d'un test en oxydation active du microbéton.

2.4.2. Moteur HERA

Le moteur utilisé pour les tirs avec les tuyères en microbéton est un propulseur hybride, appelé HERA, montré en Figure 2.22. Ce moteur consiste en une chambre de combustion, constituée par un bloc de polyéthylène solide percé d'un trou central, par lequel le comburant peut passer lors de la combustion.

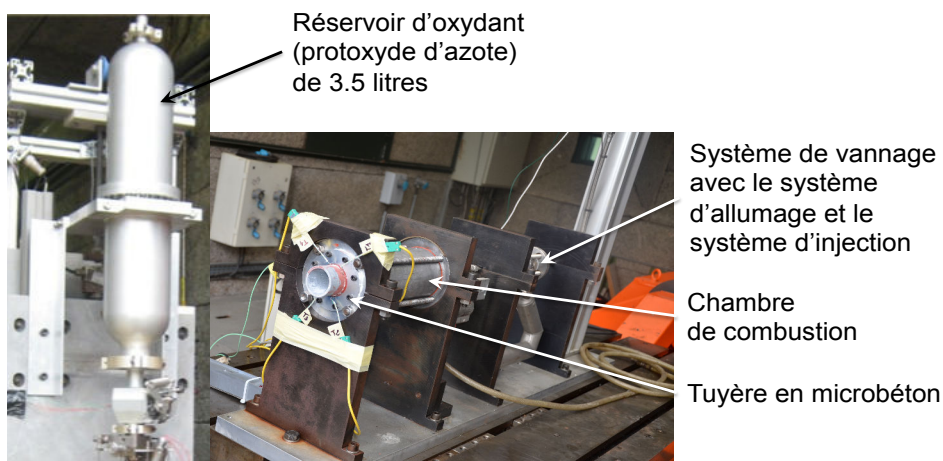


Figure 2.22 Moteur HERA 15 avant le tir.

Le comburant utilisé est le protoxyde d'azote (N_2O), gardé à l'état liquide dans un réservoir cryogénique sous une pression de l'ordre de 70-80 bars. L'allumage du moteur se

fait à l'aide d'un système d'allumage pyrotechnique à propergol solide. Pendant la phase d'allumage le comburant est injecté dans une préchambre, dans laquelle il passe à l'état gazeux. La pression en chambre de combustion dépend de la section au col de la tuyère. Pour une section au col de 16-18 mm, la pression en chambre est de l'ordre de 4-6 bars.

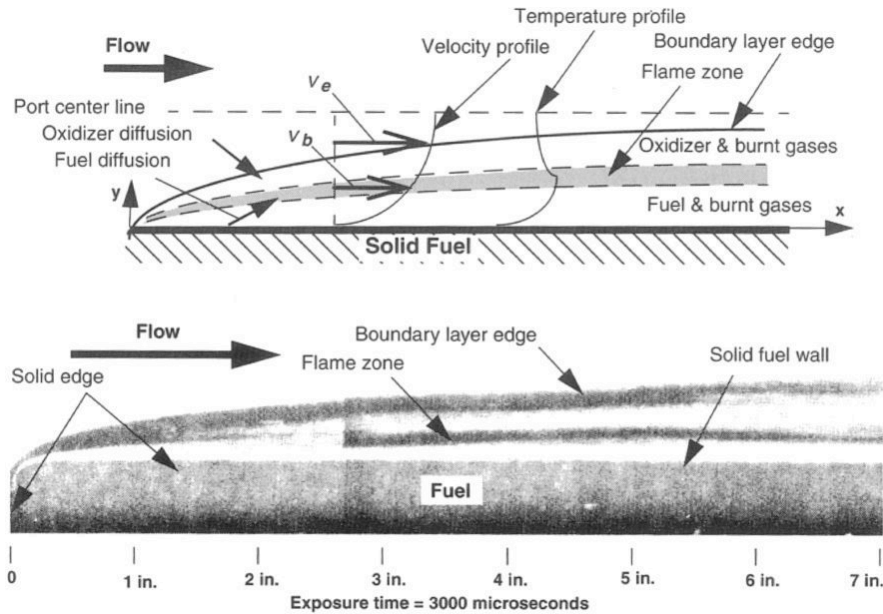


Figure 2.23 Schéma de la combustion hybride [2].

La Figure 2.23 montre le schéma de la combustion dans un moteur hybride. Trois zones peuvent être repérées dans la figure. En partant du haut : une zone constituée par les gaz brûlés et l'oxydant, une région où la combustion est optimale, une région constituée par les gaz brûlés et le combustible. Ces trois zones constituent la couche limite où se produit la combustion.

<i>Propriété</i>	<i>Alliage d'aluminium</i>	<i>Quartzel®</i>
Masse volumique (kg/m ³)	2780	350
α (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	23	0.5
k (W/m·K)	121	0.1
c_p (J/kg·K)	880	1000
E (GPa)	70	0.5
Rapport de Poisson	0.35	0.16

Tableau 2.4 Propriétés thermiques et mécaniques utilisées pour l'alliage d'aluminium et pour le Quartzel® pour la modélisation mise en œuvre dans le chapitre 5.

La tuyère du premier tir, montrée en Figure 2.22, est constituée par une structure en microbéton, (Figure 2.3 d), un carter en alliage d'aluminium, nécessaire à connecter la tuyère avec le moteur HERA, et une couche d'isolant à base de silice, le Quartzel[®], interposé entre les deux matériaux. Les propriétés de l'alliage d'aluminium et du Quartzel[®], utilisées dans le chapitre 5 pour la modélisation aux éléments finis et aux différences finies, sont présentées dans le Tableau 2.4.

2.4.3. Caractérisation de la surface oxydée

Les échantillons après essais à haute température, ont été observés à l'aide d'un microscope optique numérique Keyence VHX-1000E, puis d'un microscope électronique à balayage (MEB) FEI Nova SEM. Le premier système a été utilisé pour avoir une vue générale sur l'évolution microstructurale de la surface des échantillons après les essais.

Les observations réalisées au MEB ont permis de faire une étude plus approfondie. La plupart des échantillons a été observée en mode *low vacuum* (pression : 0.1 – 1.33 mbar), sans métallisation avec un détecteur GAD (*Gaseous Analytical Detector*). Dans ce mode, une analyse EDS a été utilisée pour étudier la composition chimique locale, ou pour déterminer une cartographie des éléments présents. Dans le cas des tuyères testées à l'ONERA, des observations en mode *high vacuum* (pression : $\sim 10^{-5}$ mbar) ont été réalisées ; dans ce dernier cas la métallisation de l'échantillon a été nécessaire pour une observation plus correcte. Le capteur utilisé dans ce cas est le EDT (*Everhart Thornley Detector*), permettant d'obtenir des images en contraste topographique.

2.5. Conclusion

Dans ce chapitre, le matériau utilisé dans cette thèse, un microbéton réfractaire à base d'agrégats de carbure de silicium (MB), a été présenté et caractérisé au niveau des propriétés physiques. En particulier la composition chimique et la méthode de mise en œuvre des différents types d'éprouvettes ont été présentées. Ensuite les différentes propriétés physiques ont été déterminées, à l'aide des différentes techniques expérimentales. Ces propriétés seront utilisées dans les chapitres suivants, pour pouvoir en particulier modéliser le comportement en fluage isotherme sous MatLab[®] (chapitre 3), simuler les essais au four solaire sous COMSOL[®] (chapitre 4), modéliser le comportement thermo-élastique-ablatable du microbéton dans la tuyère, avec deux modèles aux différences finies et aux éléments finis (chapitre 5).

Le chapitre continue avec la présentation des techniques utilisées pour caractériser le microbéton au niveau du comportement thermomécanique (essais de flexion 4 points et mesure du module d'Young par méthode vibratoire) et du comportement à haute température (four solaire et moteur HERA). Dans la partie dédiée au four solaire, les essais de fluxmétrie, nécessaires à déterminer la distribution spatiale et la valeur maximale du flux solaire d'éclairement, ont été présentés, ainsi que le système utilisé pour condenser la fumée lors d'un essai d'oxydation. Le chapitre est conclu par une brève description du MEB, utilisé pour caractériser les évolutions du matériau dues à l'oxydation après les essais à haute température.

Chapitre 3. – Étude du comportement thermomécanique

3.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude du comportement thermomécanique du microbéton en fonction de la température de stabilisation. Il est structuré en trois parties.

Dans une première partie, le module d'Young est mesuré par méthode vibratoire. Les résultats sont obtenus à température ambiante, en fonction de la température de stabilisation.

La deuxième partie est consacrée à la description du comportement thermomécanique en flexion 4 points, avec des essais monotones. Les résultats sont obtenus en fonction de la température de test et en fonction de la température de stabilisation. Trois températures de cuisson ont été retenues pour ces deux premières parties de l'étude : 700°C, 900°C et 1200°C, en accord avec des études précédemment menées sur des matériaux similaires [20], [21], [35]. Les résultats des essais de flexion sont présentés sous la forme de courbes contrainte – flèche mesurée. La contrainte est notamment calculée selon la théorie de l'élasticité des poutres (équation 2.6, chapitre 2) et elle représente la contrainte en traction au centre de la face inférieure de l'éprouvette. Les essais de flexion sont répétés trois fois, pour prendre en compte la dispersion des résultats. Pendant le tir des tuyères avec le moteur hybride HERA (présenté dans le chapitre 2), les températures des gaz de combustion peuvent atteindre des valeurs l'ordre de 2530°C. Ces conditions génèrent une température de surface du matériau de l'ordre de 1930 – 2030°C. Les bétons réfractaires sont caractérisés par une présence de phases liquides au-delà de 800 – 900°C, comme plusieurs auteurs l'ont indiqué dans la littérature [16], [20], [32], [35]. À la lumière de ces observations, le matériau à l'étude, un microbéton réfractaire à base de carbure de silicium, dans son domaine de fonctionnement réel, n'aura pas un comportement de type élastique linéaire, mais se trouvera dans un domaine de visco-élasto-plasticité. Dans le cadre de cette étude, la température maximale considérée pour caractériser le matériau est de 1200°C. Au-delà de cette limite, le matériau ne peut pas être testé avec des moyens conventionnels, puisqu'il produit une quantité trop importante de phases liquides, qui en coulant sur les supports du banc de flexion utilisé, peuvent l'endommager. Néanmoins, cette température maximale de 1200°C permet d'obtenir des informations sur la composante visco-plastique du comportement du matériau. Ces éléments, même limités, sont importants pour la compréhension d'une part des mécanismes qui se produisent dans le microbéton utilisé dans la tuyère et d'autre part de la tenue mécanique de la pièce testée.

La dernière partie de ce chapitre concerne l'étude du comportement en fluage du microbéton. Le matériau est premièrement caractérisé en fluage anisotherme pour déterminer l'importance de la composante visco-plastique par rapport à la température de stabilisation. Ensuite le microbéton est caractérisé en fluage isotherme, pour déterminer les paramètres de la loi de fluage de Norton. Une démarche similaire a été menée par Mazzoni [20], en utilisant des essais de flexion 4 points monotones. Bien que le temps de fonctionnement de la tuyère soit très court, il est intéressant de caractériser le matériau avec des essais de ce type, pour

mieux comprendre le phénomène et le mettre en relation avec des résultats obtenus lors d'études antérieures sur des bétons réfractaires [20], [96].

3.2. Mesures de module d'Young

Les mesures de module d'Young ont été réalisées avec la méthode vibratoire décrite au chapitre 2. Les mesures ont été effectuées à température ambiante, après stabilisation des éprouvettes à 700°C (s700), 900°C (s900) et 1200°C (s1200).

La Figure 3.1 montre les résultats des mesures de module d'Young à température ambiante en fonction de la température de stabilisation de l'éprouvette. Le module d'Young varie de 39.3±3.9 GPa pour l'éprouvette s700 à 71.3±5.1 GPa pour l'éprouvette s900, soit une augmentation relative de 81%. L'éprouvette s1200 est caractérisée par un module d'Young de 75.3±6.3 GPa, soit une faible variation relative (+6%) par rapport à l'éprouvette s900.

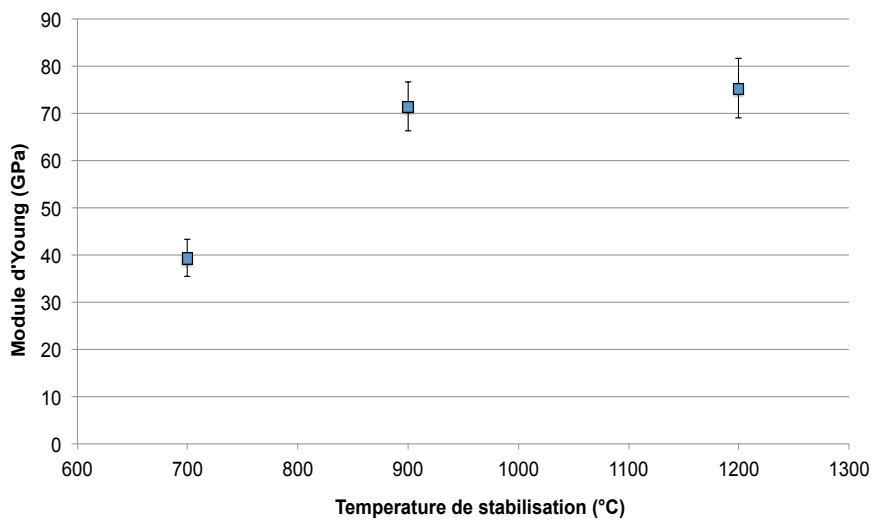


Figure 3.1 Valeurs de module d'Young à 20°C (mesuré par méthode vibratoire) pour différentes températures de stabilisation.

Concernant l'interprétation des évolutions constatées, deux origines principales peuvent être considérées :

1. la variation de la porosité au sein du matériau ;
2. la variation des types de liaisons dans le matériau à haute température.

Concernant la porosité, la loi de Spriggs [97] traduit que le module d'Young varie en fonction de la porosité du matériau selon une loi de type exponentielle :

$$E = E_0 e^{-bp} \quad (3.1)$$

où E_0 et b sont des paramètres, p est la porosité et E le module d'Young. La Figure 3.2 montre la corrélation entre les mesures de porosité ouverte et les mesures de module d'Young, effectuées sur les mêmes échantillons par méthode vibratoire. L'identification des paramètres de la loi de Spriggs en considérant la porosité ouverte du matériau donne : $E_0 = 1102.2$ GPa et $b = 0.18123$. Les mesures de porosité ouverte sont présentées dans le chapitre 2 et ont été obtenues par triple pesée.

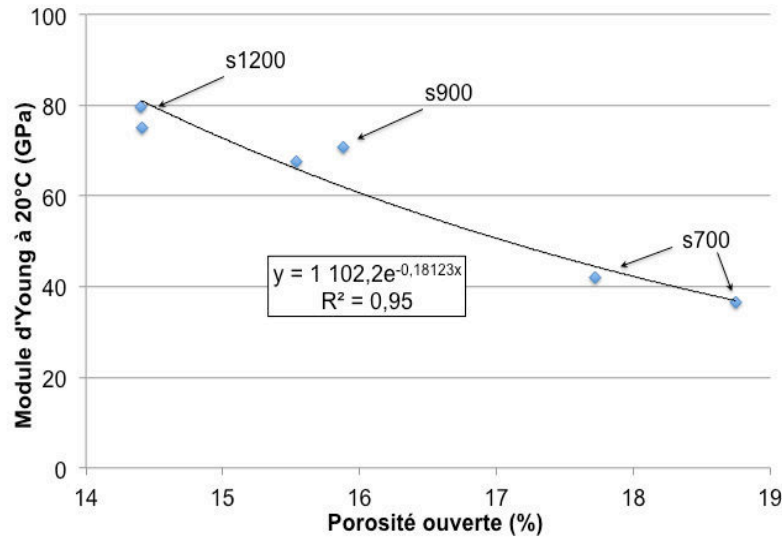


Figure 3.2 Corrélation entre le module d'Young à 20°C et la porosité ouverte, résultat de l'identification des paramètres d'une loi de Spriggs.

Ces résultats sont en accord avec ceux de Bahloul [35], qui avait étudié l'évolution du module d'Young en fonction de la température de stabilisation sur un béton réfractaire à base de carbure de silicium, avec une composition équivalente à celle du microbéton.

La diminution de porosité observée n'est pas la seule cause à la base de l'augmentation du module d'Young. Le deuxième aspect est la création de liaisons plus fortes entre les agrégats, lié au passage d'une liaison cimentaire (de type hydraulique) à des liaisons de types ioniques et covalentes. Ce deuxième aspect est aussi très important pour expliquer l'augmentation du module d'Young. L'ensemble de ces transformations mène à une forme de céramisation du béton. Après céramisation, le béton a un module d'Young plus élevé, comme cela peut-être observé sur la Figure 3.1. Ce phénomène, en accord aussi avec les résultats de Bahloul [35], est plus marqué entre 700°C et 970°C. Quand le matériau est stabilisé au delà de cette limite, l'augmentation de module d'Young est moins importante. Bahloul explique que le retrait lié à la densification du matériau est réduit ou bloqué à partir de 970°C, par la formation d'un squelette granulaire. Ce phénomène se produit avec une augmentation de porosité, qui donc va à réduire ou annuler la densification. De plus, à partir de 1000°C, il y a transformation de CA en CA_2 , qui induit une expansion de la matrice, contribuant à diminuer la densification du béton.

3.3. Étude du comportement thermomécanique en flexion monotone

L'étude du comportement en flexion monotone est réalisée en faisant varier trois paramètres : la température de stabilisation, la température de test et la vitesse de déplacement.

Les trois températures de stabilisation choisies sont de 700°C (s700), 900°C (s900) et 1200°C (s1200). Tandis que dans les ciments alumineux réfractaires les phases liquides apparaissent au delà de 800-900°C [16], [18], [21], [32], [35], le premier niveau de température permet d'étudier l'évolution du comportement thermomécanique d'un matériau

qui n'a subi que les phénomènes de déshydratation, sans atteindre la phase de frittage. Le deuxième niveau de température correspond au début du domaine de frittage du béton alors que le troisième est la limite supérieure de l'étude, où les phases liquides sont les plus développées.

Les tests sont réalisés à 20°C, 1100°C et 1200°C, pour mettre en évidence le phénomène de visco-plasticité qui apparaît lorsque les phases liquides se forment dans le matériau. La majorité des tests sont menés avec une vitesse de déplacement de 0.2 mm/min. Pour les tests à 1200°C, une deuxième vitesse de déplacement de 0.02 mm/min est considérée, pour étudier l'influence de la variation de vitesse sur le comportement.

3.3.1. Essais à 20°C

La Figure 3.3 présente les résultats des essais de flexion monotone à température ambiante sur des éprouvettes de microbéton stabilisées à différentes températures. Les courbes ont une allure similaire, avec un pied de courbe non linéaire, classiquement observé lors de ce type d'essais et attribué au comportement au niveau des contacts entre les rouleaux du montage et l'éprouvette [39]. Le comportement devient ensuite linéaire, jusqu'à la rupture. Pour toutes les éprouvettes, une propagation brutale de la fissure est observée.

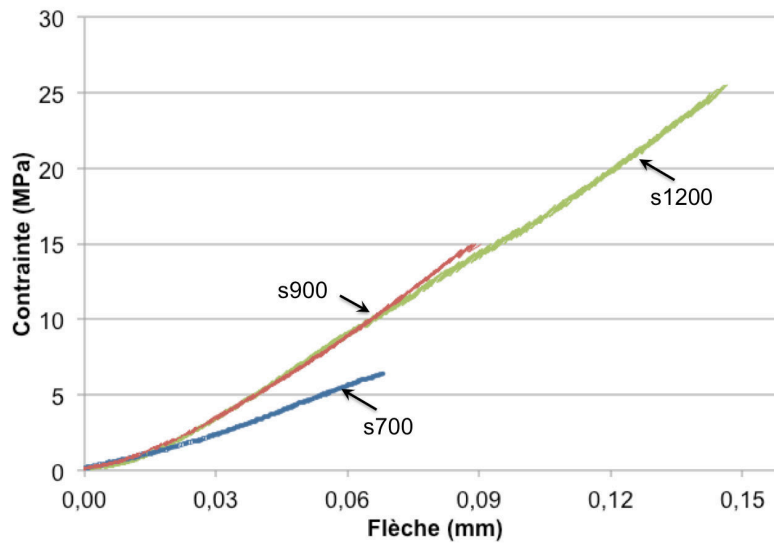


Figure 3.3 Comportement en flexion monotone à 20°C sur éprouvettes de microbéton s700, s900 et s1200, pour une vitesse de déplacement de 0.2 mm/min.

La différence de comportement entre l'éprouvette s700 et les éprouvettes s900 et s1200 est marquée. La première a seulement subi les processus de déshydratation, qui amènent le matériau à s'endommager par microfissuration (entre 20°C et 300°C). Cela se traduit par une perte de module d'Young. Bahloul [35] a observé cette tendance sur le béton de son étude. Ensuite, à partir de 900°C, plusieurs phénomènes se produisent au niveau de la microstructure, avec formation de phases liquides et frittage de la matrice cimentaire, conversion de CA en CA₂, céramisation [21]. Plusieurs auteurs ont observé ce type de comportement sur des bétons réfractaires à base de carbure de silicium, d'andalousite ou de bauxite [20], [21], [35].

Le frittage se traduit par une augmentation progressive de la contrainte à la rupture pour les éprouvettes s900 et s1200 : la valeur croît de 6.1 MPa pour l'éprouvette s700, à 13.9 MPa pour s900 pour enfin atteindre une valeur de 26.7 MPa pour s1200. Ces valeurs sont des moyennes calculées à partir de trois essais.

La Figure 3.4 montre la variation de la contrainte à la rupture en flexion quatre points en fonction de la température de stabilisation. L'évolution peut être considérée comme étant linéaire, avec une erreur qui ne varie pas en fonction de la température de stabilisation.

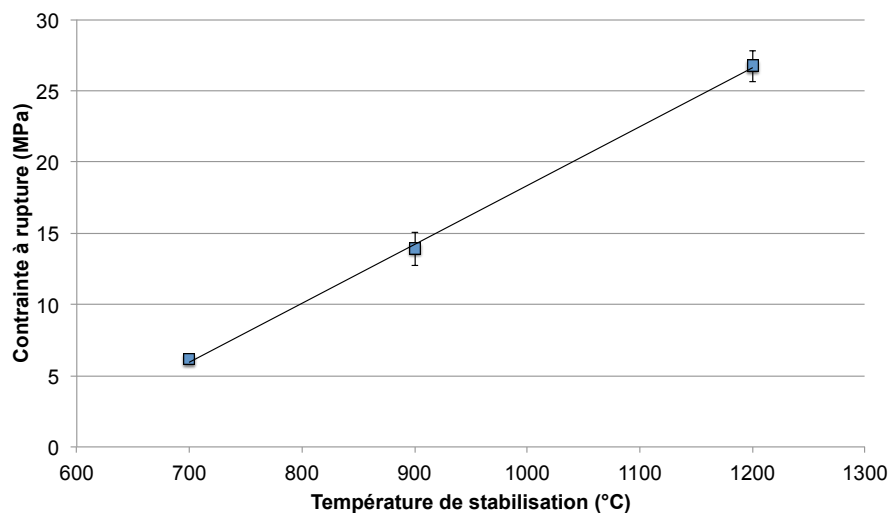


Figure 3.4 Variation de la contrainte à la rupture en flexion 4 points à 20°C, en fonction de la température de stabilisation.

3.3.2. Essais à haute température et comparaison avec les résultats à 20°C

Afin d'évaluer l'influence de la température de test et de la vitesse de déplacement sur le comportement en flexion monotone du microbéton, les éprouvettes s1200 et s900 ont été testées à 1100°C, avec une vitesse de déplacement de 0.2 mm/min, et à 1200°C, avec deux vitesses de déplacement de 0.2 mm/min et de 0.02 mm/min. Ces résultats sont comparés avec les résultats obtenus à température ambiante pour les deux nuances. Une comparaison est ensuite réalisée entre les résultats des éprouvettes s700, s900 et s1200 testées à 1200°C, pour les deux vitesses de déplacement (0.2 et 0.02 mm/min). Elle a pour objectif de connaître l'influence de la température de stabilisation sur la composante visco-plastique à haute température.

Les résultats obtenus au-delà de la température de stabilisation sont importants dans cette étude. Les tuyères testées à l'ONERA sont portées à une température située bien au-delà de la température de stabilisation : connaître la réponse du matériau dans ce domaine est utile pour pouvoir comprendre l'influence d'une quantité de phases liquides plus élevée que celle caractérisant les tests normalement effectués sur ce type de matériau. En général, les phases liquides se développent quand la température de test est proche de celle de stabilisation. La majorité de ces phases ne se développera plus en-dessous de la température de stabilisation, car a contribué à la céramisation du béton. Pour une température supérieure à celle de stabilisation, de nouvelles phases liquides peuvent se développer. La maîtrise de ces aspects

est à la base de la compréhension du comportement thermomécanique du microbéton réfractaire de l'étude.

Les résultats des évolutions de la contrainte à la rupture sont présentés dans le Tableau 3.1 du paragraphe 3.3.3, avec une description analytique des variations relatives. Le présent paragraphe sera centré sur la description des courbes expérimentales.

La Figure 3.5 regroupe les courbes de comportement du microbéton s1200 en fonction de la température de test. Les résultats des essais à 20°C et à 1100°C sont équivalents : comme les transformations au niveau de la matrice cimentaire sont irréversibles le microbéton s1200 subira moins de transformations quand la température de test est inférieure à celle de stabilisation. De ce fait, le comportement entre 20°C et 1100°C varie très peu.

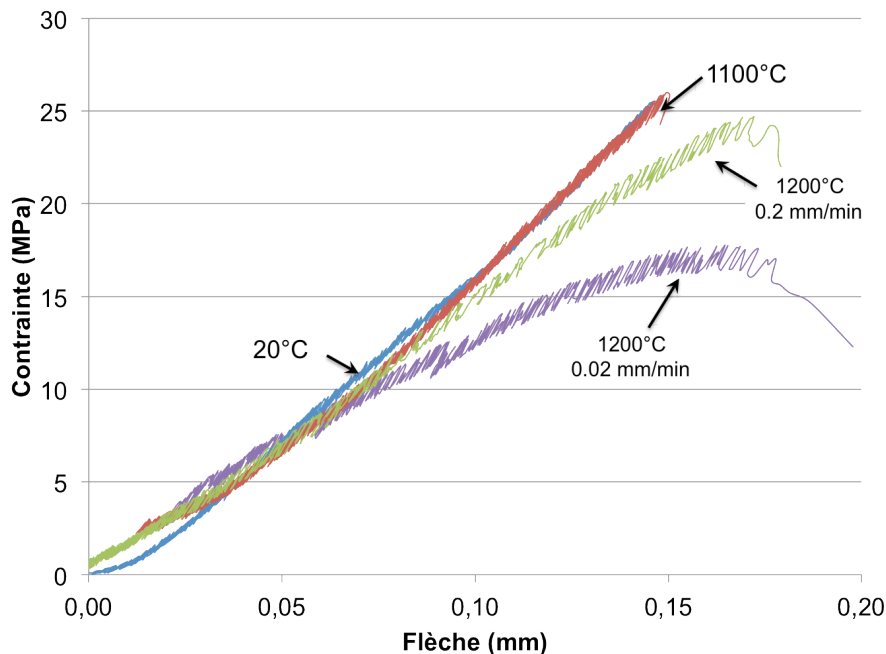


Figure 3.5 Comportement en flexion monotone sur éprouvettes de microbéton s1200 à 20°C, 1100°C et 1200°C pour une vitesse de déplacement de 0.2 mm/min, et à 1200°C pour une vitesse de déplacement de 0.02 mm/min.

Une composante visco-plastique est observable à partir de 1200°C, comme déjà mis en évidence lors d'études antérieures [20], [21]. Dans l'étude de Mazzoni, la visco-plasticité sur un béton à base d'andalousite apparaissait dès 900°C. Dans le cas présent, le matériau a déjà été stabilisé à 1200°C et cette composante n'est observable qu'à partir de 1200°C. Les courbes obtenues à cette température sont caractérisées par un pic de contrainte, un comportement fortement non linéaire et une forte sensibilité à la vitesse de déplacement. Ces aspects sont les conséquences du développement de phases liquides, qui sont concentrées dans la matrice [21]. Au fur et à mesure qu'elles se développent, une diminution progressive de la contrainte à la rupture est observée et la composante visco-plastique est logiquement plus marquée pour une vitesse de déplacement inférieure. La conséquence de la diminution de la vitesse est une augmentation du caractère non linéaire du comportement et une diminution des niveaux de contrainte supportés par le matériau.

La Figure 3.6 regroupe des courbes de comportement du microbéton s900 en fonction de la température d'essai. Les observations similaires à celles faites pour le microbéton s1200 testé à 1200°C peuvent être réalisées pour cette nuance de béton. À la différence du microbéton s1200, dans ce cas le matériau testé à 1100°C et à 1200°C se trouve à une température supérieure à sa température de stabilisation. De ce fait, la quantité de phases liquides qui se forme sous ces nouvelles conditions est plus importante, conduisant à une composante visco-plastique plus marquée.

Un aspect important à considérer dans l'analyse des résultats est que les éprouvettes s900 et s700 subissent, avant le test, une deuxième phase de cuisson, lors de la montée en température jusqu'à 1100°C et à 1200°C. Ceci est lié à la vitesse de montée en température qui ne peut dépasser 5°C/min. En conséquence, lors du test, les éprouvettes ne présentent pas les mêmes propriétés mécaniques qu'avant la montée en température.

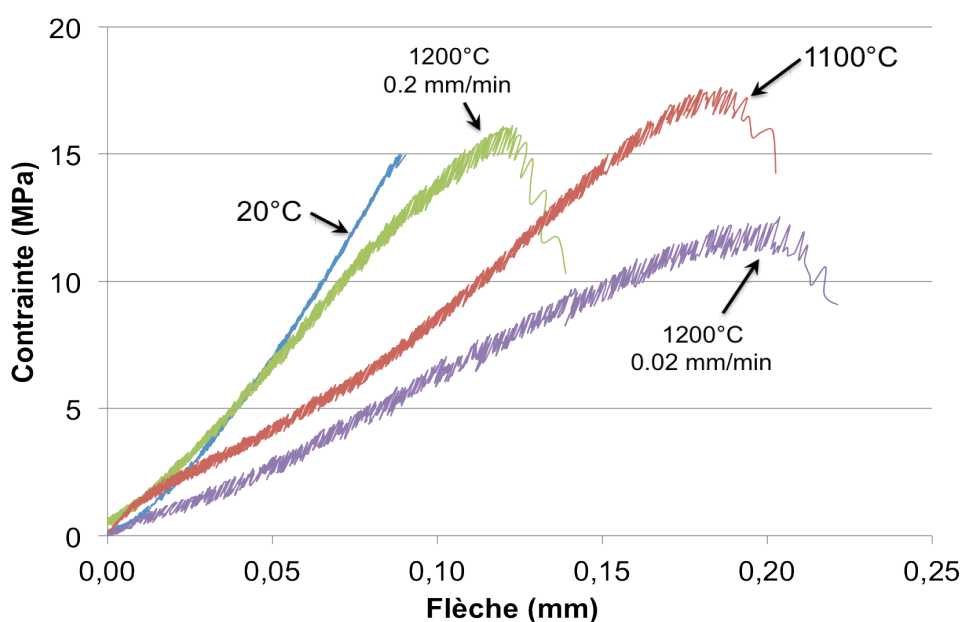


Figure 3.6 Comportement en flexion monotone sur microbéton s900 à 20°C, 1100°C et 1200°C pour une vitesse de déplacement de 0.2 mm/min et à 1200°C pour une vitesse de déplacement de 0.02 mm/min.

Contrairement au microbéton s1200, le s900 testé à 1200°C montre une augmentation importante de la capacité de déformation avant rupture par rapport au comportement à 20°C. La flèche à rupture pour l'essai à 0.2 mm/min croît de 0.09 mm à 0.12 mm, soit un gain de l'ordre de 30%. Cette augmentation devient très nette pour le test réalisé à 0.02 mm/min, avec une flèche à rupture de 0.20 mm, soit un gain de l'ordre de 120%.

Le même type de comportement est observé pour le matériau testé à 1100°C. Le matériau est sollicité au-delà de sa température de stabilisation et des phases liquides se forment en forte quantité à cette température. Ainsi le béton testé à 1100°C montre une capacité de déformation plus importante que le béton testé à 1200°C, à vitesse de déformation égale. Une flèche à rupture de 0.18 mm est mesurée, avec un gain de 100%, par rapport à l'essai à 20°C.

La Figure 3.7 résume le comportement en flexion monotone à 1200°C pour les deux nuances déjà considérées précédemment ainsi que pour le microbéton s700. L'augmentation de la capacité de déformation est encore très importante sur ce dernier, avec une flèche qui croît de 0.13 mm (1200°C sous 0.2mm/min) à 0.26 mm (1200°C sous 0.02mm/min). En considérant les essais à température ambiante du microbéton s700, qui avait une flèche à la rupture de 0.07 mm, l'avantage devient encore plus important, avec une augmentation de la capacité de déformation de 85 % pour le test à 1200°C sous 0.2 mm/min et de 270% pour le test à 0.02 mm/min.

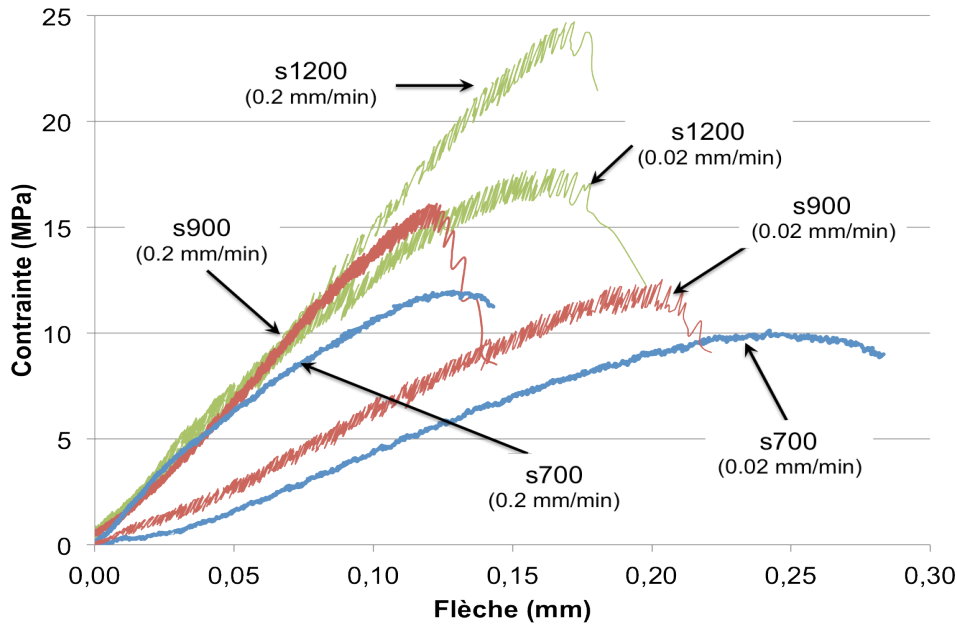


Figure 3.7 Comportement en flexion monotone sur à 1200°C sur microbéton s700, s900 et s1200 pour deux vitesses de déplacement.

Les avantages observés au niveau de la capacité de déformation de la nuance s700 sont néanmoins associés à une forte diminution du module d'Young et de la contrainte maximale, par exemple par comparaison aux performances de la nuance s1200, pour une même vitesse de déformation.

3.3.3. Synthèse des résultats des essais monotones

Des caractéristiques issues des résultats décrits dans le paragraphe précédent sont synthétisées dans le Tableau 3.1.

Quand le matériau est testé au-delà de sa température de stabilisation, une augmentation de la contrainte à rupture est observée. Celle-ci peut-être attribuée aux conséquences d'une forme de cuisson ou de frittage de l'éprouvette lors de la montée en température. Des phénomènes de fermeture de microfissures au sein du matériau peuvent également contribuer à ce résultat. La réduction de la vitesse de déplacement a également un rôle important. Il est lié à la composante visco-plastique du comportement et conduit à la diminution de la contrainte à la rupture. Dans ce domaine de hautes températures, les mécanismes

d'accommodation des contraintes et des déformations conduisent à une diminution de la contrainte à la rupture et à une déformabilité plus importante.

	s700	s900	s1200
$\sigma_{\text{rupture}} (20^{\circ}\text{C})$	6.1±0.3 MPa	13.9±1.2 MPa	26.7±1.1 MPa
$\sigma_{\text{rupture}} (1100^{\circ}\text{C})$	-	16.6±1.0 MPa (+20%)	28.5±2.0 MPa (+7%)
$\sigma_{\text{rupture}} (1200^{\circ}\text{C})$ (0.2 mm/min)	11.9 MPa (+95%)	16.0 MPa (+15%)	24.7 MPa (-8%)
$\sigma_{\text{rupture}} (1200^{\circ}\text{C})$ (0.02 mm/min)	10.0 MPa (+64%)	12.3 MPa (-12%)	17.7 MPa (-34%)

Tableau 3.1 Contraintes à la rupture en flexion à différentes températures (variations relatives par rapport aux essais réalisés sur la même nuance à 20°C indiquées entre parenthèses).

L'effet de cuisson observé dans les éprouvettes s700 et s900 au delà de la température de stabilisation, n'aura pas lieu dans les conditions réelles d'utilisation de la tuyère, car la montée en température est quasi-instantanée et le temps de fonctionnement de la pièce est de 20 secondes seulement. En effet les éprouvettes testées à 1100°C et à 1200°C, ont été menées à la température de test avec une montée relativement lente (1.7°C/min) et avec un palier de 30 minutes avant le test. Dans les conditions de test de la tuyère, il est probable que les phases liquides n'auront pas le temps d'accommoder les contraintes comme observé dans les tests sur les éprouvettes s700 et s900. Néanmoins des phases liquides se formeront dans la zone de la tuyère qui se trouve au delà de 1200°C. De ce fait, il est vraisemblable que le matériau présentera un comportement élastique linéaire dans la zone froide et un comportement visco-élasto-plastique dans la zone chaude.

L'étude du comportement thermomécanique sous les conditions de sollicitation de la tuyère n'est pas possible, notamment du fait des valeurs très importantes des vitesses de chauffe et de chargement. Néanmoins la présente étude a permis d'évaluer l'influence de plusieurs paramètres sur le comportement du microbéton réfractaire à base de carbure de silicium jusqu'à 1200°C. Il est intéressant de noter que Bahloul a montré dans son étude sur le béton CV85 que ce domaine de comportement peut être étendu jusqu'à 1400°C [35].

3.4. Étude expérimentale et modélisation du comportement en fluage

3.4.1. Objectifs et hypothèses de l'étude

L'objectif de cette étude est la modélisation du comportement en fluage en flexion quatre points du microbéton. Une approche similaire a déjà été mise en œuvre par Mazzoni [20], qui a étudié le fluage d'un béton réfractaire renforcé par des fibres céramiques jusqu'à 1200°C. Dans son étude, Mazzoni s'est basé sur les résultats d'essais de flexion quatre points monotones isothermes et en fluage anisotherme.

L'objectif de la présente étude est d'utiliser une approche similaire à celle de Mazzoni pour le microbéton, en exploitant les résultats d'essais de fluage isotherme. Ensuite, ces résultats seront comparés avec les résultats d'essais de fluage isotherme et d'essais de fluage anisotherme pour vérifier la validité des résultats obtenus par modélisation.

Le paragraphe sera organisé en quatre parties.

Premièrement, le problème sera défini analytiquement à partir des résultats déjà obtenus par Mazzoni.

Deuxièmement, les résultats d'une étude préliminaire en fluage anisotherme jusqu'à 1200°C, sur des éprouvettes de microbéton s700, s900 et s1200 sont présentés. La contrainte appliquée est de 2 MPa [20]. Dans cette partie seront considérées l'évolution du comportement en fluage anisotherme en fonction de la température de stabilisation et la relation entre la formation de phases liquides et le comportement visco-plastique. Ces résultats constituent une partie importante de l'étude, parce qu'ils permettent de valider les résultats du modèle qui sera développé.

Troisièmement, les résultats de l'étude du comportement en fluage isotherme sont présentés. Trois températures de stabilisation ont été retenues, en accord avec les résultats de fluage anisotherme : 900°C (s900), 1100°C (s1100) et 1200°C (s1200). Pour chaque température de stabilisation, deux températures de test et trois niveaux de contrainte ont été retenus. À partir de ces résultats, les paramètres d'une loi de fluage seront déterminés.

Finalement, les paramètres obtenus dans la troisième partie seront implémentés dans un modèle flèche-force appliquée, réalisé en MatLab[®], pour être ensuite comparés avec les résultats obtenus dans les essais de fluage isotherme et anisotherme, pour valider la méthode.

Les objectifs de l'étude étant établis, il est nécessaire préciser les hypothèses simplificatrices du modèle qui sera développé :

- la modélisation tient en compte de la température de stabilisation de l'éprouvette ; en particulier le fluage sera considéré actif entre 700°C et 1200°C, avec un comportement purement élastique entre 20°C et 700°C ;
- le champ de température de l'éprouvette est considéré constant à chaque instant du calcul ;
- le module d'Young est considéré constant jusqu'à la température de stabilisation ;
- le coefficient de dilatation thermique est considéré constant jusqu'à 1200°C. Les résultats sont présentés au chapitre 2 ;
- le caractère endommageable du béton n'est pas pris en compte ;
- les paramètres du modèle sont identifiés à partir des résultats des essais de fluage isotherme en flexion quatre points réalisés sur le microbéton. Ces résultats seront présentés dans le paragraphe 3.4.4 ;
- le modèle de fluage considéré est une loi de type Norton, habituellement adaptée à la description du fluage stationnaire. Ce choix est fait avec le souhait d'utiliser une loi simple, avec peu de paramètres à identifier, et afin de pouvoir comparer les résultats de l'étude avec ceux de Mazzoni ;

- les paramètres de la loi de fluage varient avec la température de stabilisation, mais ils sont indépendants de la température de test ; cette hypothèse, démontrée dans le paragraphe 3.4.4, permet de réduire le nombre de paramètres à identifier ;
- le comportement en flexion quatre points est considéré symétrique entre compression et traction. Il s'agit d'une hypothèse forte, qui a été retenue du fait de l'absence de données dans la littérature des essais de fluage en traction et compression pour un béton similaire.

3.4.2. Définition du problème

La vitesse de déformation totale peut être décomposée en une composante élastique et en une composante de fluage [20] selon l'équation suivante :

$$\dot{\epsilon} = \frac{\dot{\sigma}}{E} + A\sigma^n e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (3.2)$$

La vitesse de fluage $\dot{\epsilon}$ est exprimée selon une équation de type Arrhenius. Les paramètres à identifier dans cette équation sont l'énergie d'activation E_a [J/mol], l'exposant de contrainte n et le facteur A [MPa⁻ⁿs⁻¹]. La constante des gaz parfaits R est égale à 8.3145 J/mol·K. La température est exprimée en Kelvin. Dans la partie élastique, il faut identifier le module d'Young, qui a été déjà traité dans le paragraphe 3.2. Il sera considéré constant jusqu'à la température de stabilisation. Au-delà, deux hypothèses de calcul seront faites :

- une hypothèse H1 qui considèrera les propriétés du matériau constantes avec la température ;
- une hypothèse H2 de cuisson instantanée : le module prend instantanément la valeur mesurée à la température de test, en accord avec les résultats du paragraphe 3.2 ;

L'équation 3.2 est une loi de comportement qui est valable localement. Pour pouvoir l'appliquer au cas des essais de fluage qui seront traités dans le paragraphe 3.4.4, il faut utiliser une équation générale, en reliant la vitesse de variation de la flèche mesurée à la force appliquée à l'éprouvette.

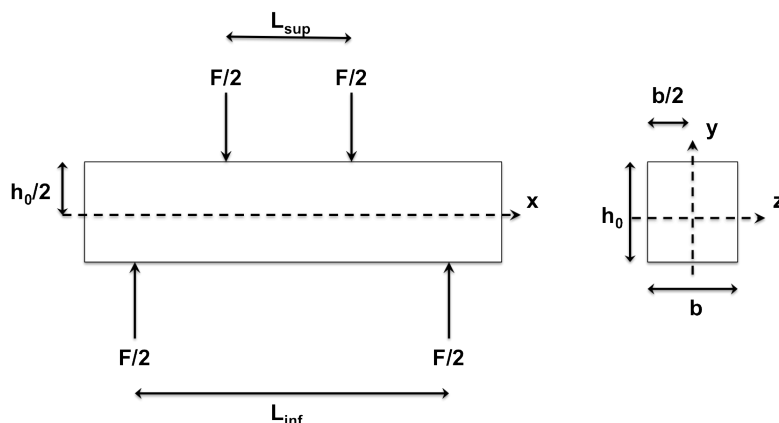


Figure 3.8 Schématisation du problème mécanique traité en fluage.

Pour le problème schématisé en Figure 3.8, Mazzoni [20] a déterminé l'expression de la flèche. Dans le cas du comportement en fluage, pour une faible déformation de la poutre, il

impose un profil linéaire de déformation visco-plastique selon y , en négligeant les déformations élastiques devant les déformations visco-plastiques. Pour cela, il impose un profil de contrainte selon y qui suit une loi puissance définie par :

$$\sigma(y) = \sigma_M \left(\frac{2y}{h_0} \right)^{1/n} \quad (3.3)$$

Avec cette hypothèse, le profil de déformations visco-plastiques est linéaire au cours du temps. La validité de cette hypothèse a été prouvée numériquement par Mazzoni dans son travail.

L'expression de la flèche obtenue avec cette hypothèse est la suivante :

$$f = \frac{F}{E \cdot I_{0,z}} \cdot \Phi_{0,n} + A \cdot \Phi_{1,n} \int_0^t F^n e^{\frac{-E_a}{RT}} \cdot dt \quad (3.4)$$

avec $\Phi_{0,n}$ et $\Phi_{1,n}$ des facteurs qui dépendent de n et de la géométrie (L_{sup} et L_{inf} , b et h_0). F est la force appliquée et $I_{0,z}$ est le moment d'inertie de la poutre par rapport à l'axe z . Son expression est la suivante :

$$I_{0,z} = \frac{bh_0^3}{12} \quad (3.5)$$

Les expressions des facteurs géométriques sont reportées en Annexe B1. La dérivée de l'équation 3.4 par rapport au temps, représente la loi de Norton globale qui sera utilisée dans cette étude. Son expression est obtenue en considérant le facteur n constant avec la température de test. Cette hypothèse peut être faite en première approximation, en accord avec les résultats montrés dans la suite. L'expression de la loi de Norton est la suivante :

$$\dot{f} = A \cdot \Phi_{1,n} \cdot F^n \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (3.6)$$

Les paramètres de l'équation 3.6 seront identifiés à partir des résultats des essais de fluage isotherme, présentés dans le paragraphe 3.4.4. En particulier la valeur de la vitesse de variation de la flèche est obtenue dans la zone de fluage secondaire, lorsque le comportement est linéaire. Ensuite le modèle sera implémenté sous MatLab[®] et validé avec les résultats des essais de fluage isotherme et anisotherme. Ces derniers sont présentés ci-après.

3.4.3. Résultats des essais préliminaires de fluage anisotherme

La Figure 3.9 montre les résultats des tests de fluage anisotherme effectués sur le microbéton s700, s900 et s1200 jusqu'à 1200°C, sous une contrainte de 2 MPa. La montée en température est effectuée avec une rampe de 1.7 °C/min. Ces résultats permettent de faire des observations importantes sur les conséquences de la formation et de l'évolution des phases liquides dans le microbéton.

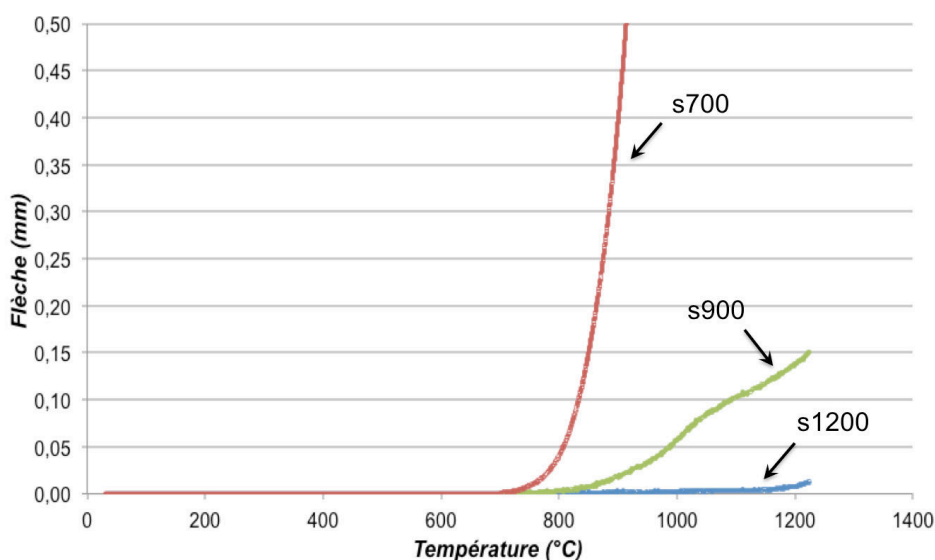


Figure 3.9 Comportement en fluage anisotherme en flexion 4 points du microbéton s700, s900 et s1200 (contrainte appliquée de 2 MPa).

L'éprouvette s1200 ne montre qu'une faible évolution avec la température jusqu'à 1200°C. Un phénomène de fluage de faible amplitude avant d'atteindre la température de stabilisation est observé et la flèche à 1200°C est de 0.011 mm. Ce comportement met en évidence l'absence de phases liquides en quantité importante dans le matériau, jusqu'à sa température de stabilisation. Dans le paragraphe 3.3.2, les résultats des essais de flexion monotone montrent l'apparition d'une composante visco-plastique significative quand la température de test est supérieure ou égale à celle de stabilisation. Le début d'un phénomène de fluage dans les mêmes conditions, permet de constater que les deux types d'essais sont cohérents. En général, l'évolution de la microstructure du matériau est un phénomène irréversible ; après stabilisation une majeure partie des phases liquides développées lors de la première montée en température cristallise.

Cette observation est confirmée par les résultats sur l'éprouvette s900, qui montrent un début de fluage au-delà de 800°C. L'éprouvette atteint une flèche de 0.156 mm à 1200°C. Une diminution de la vitesse de fluage est observée à partir de 1100°C. Celle-ci peut être attribuée à une cristallisation partielle des phases liquides du matériau pendant la montée en température, lorsque le microbéton se trouve dans un domaine de température qu'il n'a jamais atteint. Cet effet est encore plus marqué sur l'éprouvette s700 : le phénomène de fluage démarre à partir de 730-750°C, pour atteindre un niveau critique au-delà de 800°C [32], [35]. Ces résultats seront discutés plus en détail dans le prochain paragraphe, lors de la présentation des résultats de l'identification des paramètres du modèle de Norton.

En général, le phénomène de fluage apparaît vers la température de stabilisation : c'est un résultat très intéressant qui est à relier aux différentes transformations microstructurales qui ont lieu dans le béton [20], [33], [34]. Cependant, comme évoqué précédemment, le matériau n'est pas complètement stable en-dessous de sa température de stabilisation : une quantité plus ou moins importante de phases liquides non cristallisées se forme dans ce domaine, conduisant à une composante visco-plastique moins marquée. Au-delà de la température de

stabilisation, le phénomène de fluage s'accélère, pour atteindre rapidement un niveau critique, à cause de nouvelles transformations qui se développent dans le matériau. Si la température de test continue à croître, comme c'est le cas de l'éprouvette s700, la déformation de l'éprouvette atteint rapidement sa valeur maximale et la rupture.

Ces résultats constituent une base de données pour identifier les paramètres de la loi de Norton pour le fluage dans le prochain paragraphe. En particulier, le domaine de température de l'étude sera limité à 900°C-1200°C. Une troisième température de stabilisation (1100°C) sera introduite pour avoir plus des données pour l'identification des paramètres de la loi.

3.4.4. Résultats des essais de fluage isotherme et identification des paramètres de la loi de Norton

Les essais de fluage isotherme (FISO) en flexion quatre points ont été effectués pour trois différentes température de stabilisation : 900°C (s900), 1100°C (s1100) et 1200°C (s1200).

Pour chaque température de stabilisation, deux températures de test ont été retenues. Les tests ont été réalisés à la température de stabilisation T_S et à une température de 100°C inférieure à cette dernière (T_{S-100}).

Les contraintes ont été choisies en accord avec les résultats des essais de flexion monotone. En particulier, pour les tests effectués à T_S , la contrainte maximale en fluage isotherme ne dépasse pas 40% de la contrainte à la rupture. Pour les tests effectués à T_{S-100} , une contrainte maximale plus élevée a été retenue, sans par contre dépasser 50% de la contrainte à la rupture.

En général, toutes les éprouvettes testées montrent un comportement typique de fluage isotherme. Après une première phase de chargement élastique, le matériau commence à subir le fluage. La première zone est celle du fluage primaire, caractérisée par une vitesse de fluage décroissante. Cette vitesse atteint un minimum et devient constante dans la zone de fluage secondaire. La zone de fluage tertiaire apparaît lorsque des mécanismes d'endommagement interviennent et que la vitesse de fluage augmente.

Les résultats des essais de fluage sont présentés dans les Figures 3.10 – 3.12. Toutes les courbes sont présentées pour une durée totale de 12 heures. Ce temps n'est pas suffisant à observer la zone de fluage tertiaire, sauf pour l'essai sur l'éprouvette s1200 testée à 1200°C sous 10 MPa. De manière générale, une augmentation de la charge génère une augmentation de la vitesse de fluage secondaire. Ainsi, une différence d'un ordre de grandeur sur la flèche peut être remarquée entre les essais effectués à la température T_S et les essais effectués à la température T_{S-100} . Cette différence est liée à la formation importante de phases liquides à proximité de la température de stabilisation, comme déjà observé pour les essais anisothermes. Ces courbes sont présentées avec correction de la déformation élastique, qui se produit lors du chargement initial.

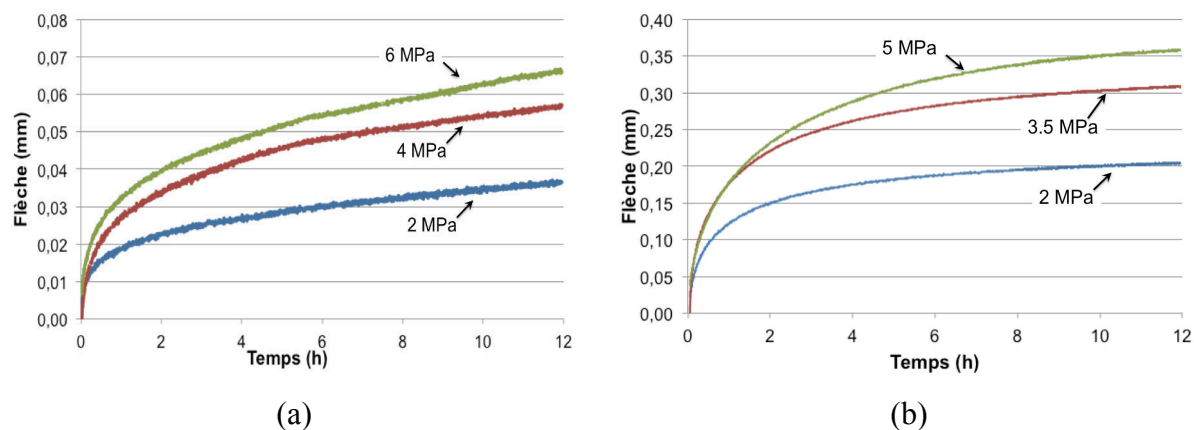


Figure 3.10 Résultats d'essais de FISO à 800°C (a) et 900°C (b) sur le matériau s900.

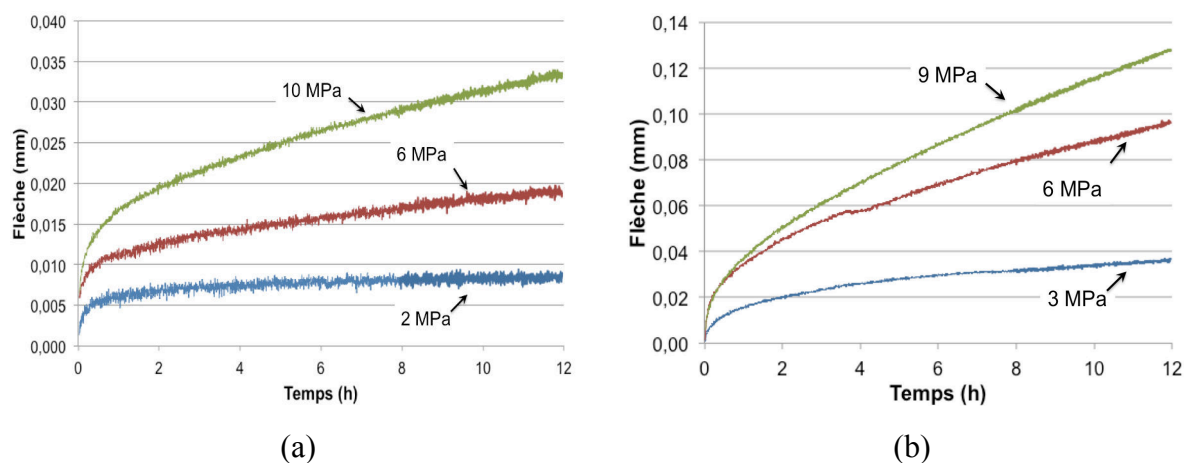


Figure 3.11 Résultats d'essais de FISO à 1000°C (a) et 1100°C (b) sur le matériau s1100.

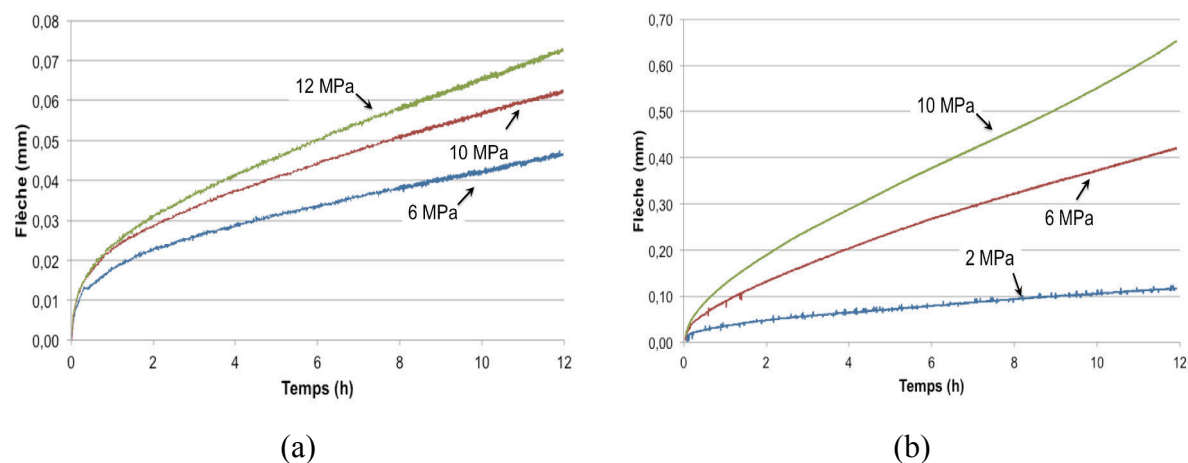


Figure 3.12 Résultats d'essais de FISO à 1100°C (a) et 1200°C (b) sur le matériau s1200.

Les vitesses de déplacement (dérivée de la flèche par rapport au temps) sont considérées dans la zone de fluage secondaire, qui peut être identifiée entre 6 heures et 12 heures de test.

Pour l'éprouvette s1200 testée à 1200°C sous 10 MPa, la vitesse est extraite entre 4 et 8 heures, parce qu'au-delà une phase de fluage tertiaire est observée.

Le Tableau 3.2 résume les résultats obtenus à partir des résultats des essais de fluage isotherme.

$T_{\text{stabilisation}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{test}} (^{\circ}\text{C})$	σ (MPa)	\dot{f} (m/s)
1200	1200	2,0	1,61E-09
		6,0	6,94E-09
		10,0	1,16E-08
	1100	6,0	5,92E-10
		10,0	7,97E-10
		12,0	1,02E-09
1100	1100	3,0	3,31E-10
		6,0	1,15E-09
		9,0	1,84E-09
	1000	2,0	2,22E-11
		6,0	1,44E-10
		10,0	3,06E-10
900	900	2,0	6,53E-10
		3,5	1,01E-09
		5,0	1,84E-09
	800	2,0	2,81E-10
		4,0	3,92E-10
		6,0	5,67E-10

Tableau 3.2 Synthèse des vitesses calculées à partir des résultats des essais de fluage isotherme.

À partir des résultats montrés dans le tableau, il est possible d'obtenir le paramètre n dans un diagramme $\ln F - \ln \dot{f}$, comme l'indique l'équation 3.7, obtenue directement à partir de l'équation 3.6 :

$$\ln \dot{f} = \ln K + n \cdot \ln F \quad (3.7)$$

où K comprend le facteur A , le terme lié à la géométrie et le terme en exponentiel. La valeur n change avec la température de stabilisation et avec la température de test, comme il est possible de l'observer dans le Tableau 3.3. Une première approche consiste à considérer la valeur de n comme étant constante avec la température de stabilisation, en faisant la moyenne des valeurs obtenues pour les différentes conditions de test.

Il s'agit d'une hypothèse forte qui sera discutée lors de la présentation des résultats qui seront obtenus. La valeur moyenne du facteur de contrainte n est de 1.17 ± 0.41 .

$T_{stabilisation} (K)$	$T_{test} (K)$	n
1473	1373	0.67
	1473	1.07
1373	1273	1.51
	1373	1.60
1173	1073	0.70
	1173	1.45

Tableau 3.3 Valeurs du facteur n en fonction de la température de stabilisation et de la température de test.

En considérant cette valeur, il est possible d'appliquer l'équation 3.6 à tous les résultats du Tableau 3.2, pour déterminer les deux autres paramètres inconnus, notamment le facteur A et l'énergie d'activation E_a , en fonction de la température de stabilisation.

Ces résultats, présentés dans le Tableau 3.4, sont cohérents avec les résultats de la thèse de Mazzoni : même s'il y a une différence au niveau de l'ordre de grandeur du paramètre A, ce dernier augmente en fonction de la température de stabilisation, en suivant une évolution exponentielle. L'énergie d'activation présente d'autre part une croissance linéaire en fonction de la température de stabilisation. Ces deux tendances ont également été observées par Mazzoni [20].

$T_{stabilisation} (K)$	$A (MPa^{-n}s^{-1})$	$Ea (kJ/mol)$
1473	$6.9 \cdot 10^{-2}$	397.5
1373	$2.1 \cdot 10^{-5}$	298.2
1173	$1.7 \cdot 10^{-11}$	111.1

Tableau 3.4 Paramètres de la loi de Norton, obtenus à partir des résultats des essais de fluage isotherme en flexion quatre points.

Les résultats du tableau sont illustrés en Figure 3.13. L'équation qui exprime le facteur A en fonction de la température est la suivante :

$$A = A_0 e^{\frac{T_S}{T_0}} \quad (3.8)$$

avec :

- T_S la température de stabilisation exprimée en Kelvin ;
- $A_0 = 7.39 \cdot 10^{-49} (MPa^{-n}s^{-1})$;
- $T_0 = 13.70 K$.

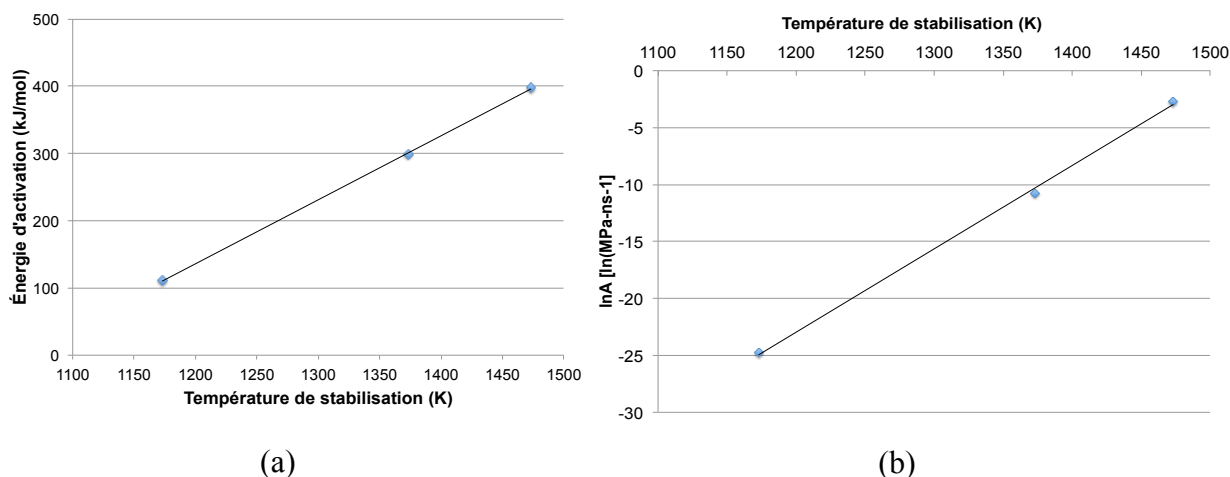


Figure 3.13 Valeurs de certains paramètres de la loi de Norton identifiés en fonction de la température de stabilisation du microbéton à base de SiC.

L'équation de la droite de régression pour l'énergie d'activation est la suivante :

$$E_a = E_{a0} + B \cdot T_S \quad (3.9)$$

avec :

- T_S la température de stabilisation exprimée en Kelvin ;
- $E_{a0} = -1006.321$ kJ/mol ;
- $B = 0.952$ kJ/mol/K.

Selon l'équation 3.9, l'énergie d'activation devient nulle pour une température de 1057 K (784°C), avec le paramètre A qui a une valeur très faible ($<10^{-11}$) : en accord avec ces résultats, le phénomène de fluage peut être considéré comme inexistant pour une température inférieure à cette dernière. Ce résultat est cohérent avec les résultats de fluage anisotherme sur la nuance s700, pour laquelle le fluage démarre entre 730°C et 800°C.

$T_{\text{stabilisation}}$ (°C)	T_{test} (°C)	Erreur
1200	1200	19.1%
	1100	16.2%
1100	1100	30.0%
	1000	35.9%
900	900	10.7%
	800	19.1%

Tableau 3.5 Erreurs relatives moyennes obtenues sur les vitesses de fluage secondaire lors du calcul avec la loi de Norton et par rapport aux vitesses obtenues à partir des résultats expérimentaux.

En utilisant les paramètres décrits dans le Tableau 3.4 et la valeur moyenne de n, il est possible de recalculer les vitesses de fluage secondaire lors des essais de fluage isotherme, et de les comparer avec celles des résultats expérimentaux.

La Figure 3.14 montre la comparaison des résultats du calcul à partir du modèle à ceux issus des expériences. Les vitesses de fluage isotherme sont bien reproduites avec les paramètres déterminés. Le choix d'adopter un facteur n constant avec la température de test et avec la température de stabilisation, donne des résultats avec des erreurs inférieures à 36%.

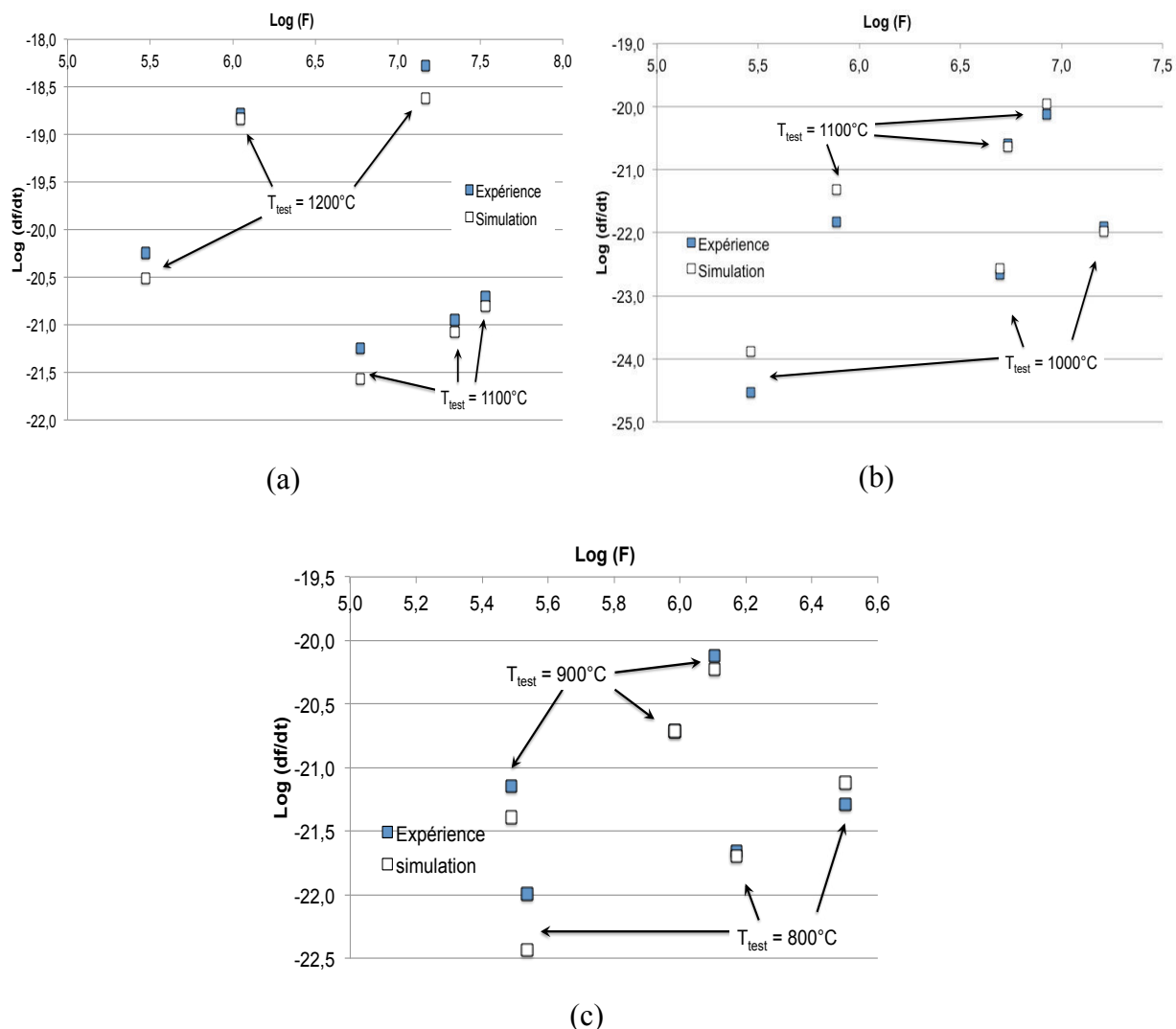


Figure 3.14 Résultats du modèle de fluage avec la loi de Norton : comparaison des résultats expérimentaux avec les résultats du calcul pour les nuances s1200 (a), s1100 (b) et s900 (c) testées à T_S et à T_{S-100} .

L'erreur maximale est obtenue pour la nuance s1100, en particulier pour la charge plus faible. Les erreurs relatives moyennes pour les 3 nuances sont présentées dans le Tableau 3.5. Un tableau avec les erreurs pour toutes les éprouvettes est présenté en Annexe B2.

L'utilisation d'une valeur constante de n constitue donc une solution acceptable pour ce qui concerne les essais de fluage isotherme, car cela permet de reproduire correctement le comportement sans donner des erreurs trop importantes. Néanmoins, si cette hypothèse est utilisée pour simuler le comportement en fluage anisotherme avec l'équation 3.4, les résultats obtenus ne sont plus aussi acceptables.

La Figure 3.15 montre la comparaison entre le calcul et l'expérience pour la courbe de comportement en fluage anisotherme de la nuance s900. Le calcul est réalisé avec les deux hypothèses H1 (propriétés constantes) et H2 (cuisson instantanée), définies au paragraphe 3.4.2. La température est exprimée en Kelvin.

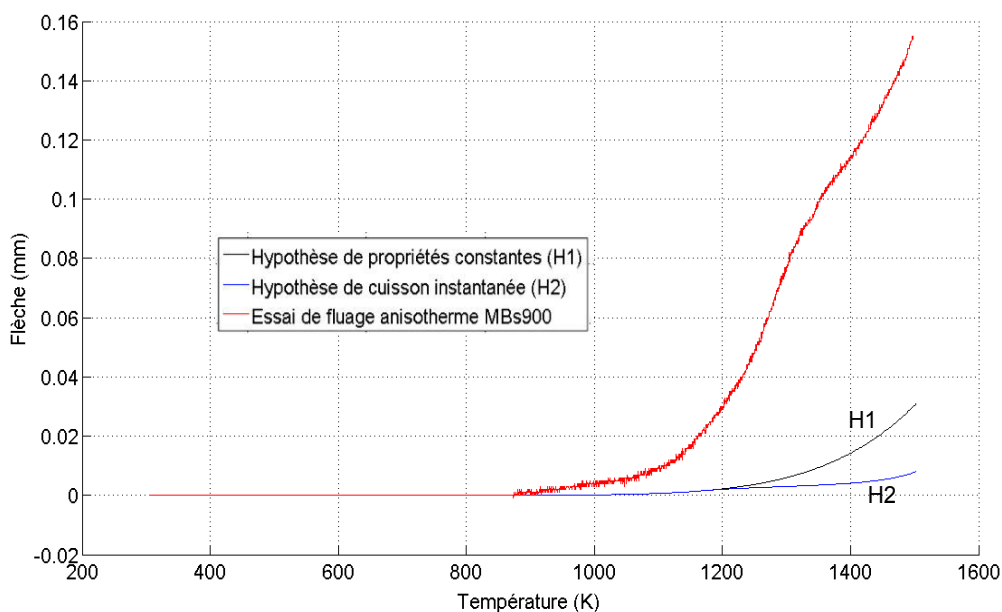


Figure 3.15 Comparaison entre la courbe expérimentale et les courbes simulées (hypothèses H1 et H2) pour le fluage anisotherme de la nuance s900.

L'erreur entre la simulation et l'expérience est très importante. L'hypothèse H1 donne une erreur de 80.1% et l'hypothèse H2 donne une erreur de 94.9% entre la valeur de la flèche à 1200°C simulée et la valeur expérimentale.

Ces résultats montrent que l'hypothèse de considérer une valeur de n constante en fonction de la température de stabilisation et de la température de test n'est pas satisfaisante. En particulier cette hypothèse devient inacceptable pour l'extrapolation du comportement en fluage anisotherme au delà de la température de stabilisation.

Pour essayer de corriger cette erreur, l'hypothèse de conservation de n constant avec la température de stabilisation est remise en cause, en gardant l'hypothèse de n constant avec la température de test. À partir des courbes de fluage anisotherme des nuances s900 et s1200, une nouvelle valeur de n sera obtenue. Comme l'étude en fluage isotherme a été centrée sur des températures inférieures à la température de stabilisation, l'objectif est de déterminer la valeur de n pour minimiser l'erreur entre la flèche mesurée et la flèche calculée à la température de stabilisation. Cela est fait en imposant une erreur inférieure à 0.0005 mm lorsque la température de l'éprouvette atteint la température de stabilisation.

Il s'agit d'une démarche purement qualitative, car les données en fluage anisotherme ne sont pas suffisantes pour confirmer les résultats qui seront obtenus. Cette opération donne les valeurs de n suivantes :

- $n = 1.35$ ($T_S = 900^\circ\text{C}$) ;
- $n = 1.27$ ($T_S = 1200^\circ\text{C}$).

La même opération ne peut pas être réalisée sur l'éprouvette s700, la température étant inférieure à celle du début de formation des phases liquides et parce qu'il n'y a pas de fluage en dessous de cette température.

Les valeurs de n obtenues sont utilisées pour tracer les nouvelles courbes de fluage anisotherme des nuances s900 et s1200. Les résultats pour la nuance s900 sont montrés en Figure 3.16. L'hypothèse H1 (propriétés constantes) surestime la valeur de la flèche à 1200°C avec une erreur de 147.6%. L'hypothèse H2 (cuisson instantanée), par contre donne un résultat qui sous-estime la valeur de l'expérience, avec une erreur de 36.0%.

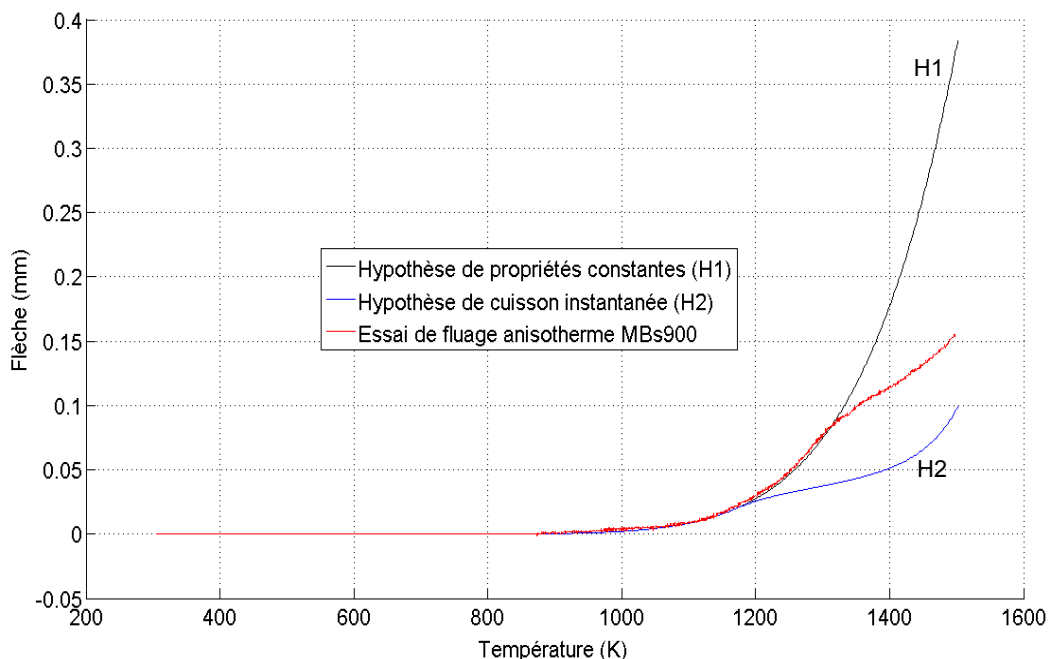


Figure 3.16 Résultats de fluage anisotherme par simulation (hypothèses H1 et H2) et par expérience avec $n=1.35$ sur la nuance s900.

La même chose est observée pour la nuance s1200, avec les deux hypothèses qui surestiment la valeur expérimentale de 24.5% (H1) et de 20.4% (H2).

Ces résultats permettent de mettre en évidence que :

1. La simulation est très sensible à la valeur du paramètre n . En particulier, une variation de n dans la fourchette des valeurs admissibles (1.17 ± 0.41), change fortement le résultat du calcul. En considérant l'hypothèse H2 (cuisson instantanée) l'erreur passe de 94.9% ($n = 1.17$) à 36% ($n = 1.35$) pour un essai de fluage anisotherme sur la nuance s900 jusqu'à 1200°C .
2. L'hypothèse selon laquelle n ne varie pas en fonction de la température de stabilisation est inappropriée. Son identification reste très complexe à cause de l'erreur qui est obtenue lors des essais isothermes.

3. L'identification de l'exposant de contrainte n dans le domaine de stabilité du matériau ($T < T_s$), permet d'assez bien reproduire le comportement du matériau au-delà de sa température de stabilisation.
4. L'hypothèse de cuisson instantanée H2 donne de meilleurs résultats que l'hypothèse H1, si la valeur de n est considérée constante pour une température de stabilisation donnée.
5. En accord avec les points 3 et 4, une observation peut être faite : le matériau se stabilise lors de l'essai, mais pas instantanément.
6. Le fluage primaire n'a pas été traité dans la modélisation des essais de fluage anisotherme. Les résultats obtenus sur la nuance s900 (Figure 3.10) montrent une déformation liée au fluage primaire de 0.03 mm à 800°C et de 0.2 mm à 900°C, après 6 heures de test et sous une charge de 2 MPa. Le fluage primaire peut donc devenir important à partir de la température de stabilisation. Néanmoins il n'est pas possible de quantifier le fluage primaire sans l'avoir modélisé au préalable.
7. Des problèmes d'inhomogénéité entre le fluage en traction et en compression n'ont pas été pris en compte dans cette analyse, mais ils pourraient contribuer à une part de l'erreur dans le calcul.

En tenant compte des points abordés ici et des résultats obtenus, le modèle ne peut pas représenter quantitativement le comportement du matériau en fluage anisotherme, mais il peut bien reproduire le comportement en fluage isotherme, avec des erreurs inférieures à 36%. L'origine de cet écart peut être principalement liée à l'incertitude sur le paramètre n , qui a été considéré constant avec la température de stabilisation. Les limites de cette hypothèse ont été discutées. Néanmoins les ordres de grandeur des variations sont respectés, ce qui, dans une certaine mesure, permet de valider la méthode pour ce qui concerne les essais de fluage isotherme.

Pour ce qui concerne les essais de fluage anisotherme, plusieurs facteurs sont à considérer, dont le fluage primaire et la variation de n avec la température de stabilisation. L'absence d'une étude plus approfondie de ces aspects, empêche une modélisation quantitative du phénomène. Néanmoins une étude qualitative a montré qu'une hypothèse de cuisson instantanée donne de meilleurs résultats. Ainsi le facteur n , compte tenu des différents points discutés, montre une tendance décroissante avec la température de stabilisation.

3.5. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude du comportement thermomécanique d'un microbéton réfractaire à base de carbure de silicium en fonction de la température de stabilisation et de la température de test. À température ambiante, le matériau montre un comportement élastique fragile, indépendamment de la température de stabilisation. Cette dernière a un effet important sur la rigidité du matériau, qui augmente lorsque la porosité diminue à haute température, et sur sa contrainte à rupture, qui augmente linéairement en fonction de la température de stabilisation. Le matériau garde majoritairement un comportement élastique fragile jusqu'à sa température de stabilisation, au-delà de laquelle une composante visco-plastique marquée est observable, avec un adoucissement de la courbe flèche-contrainte et une diminution de

rigidité jusqu'à 1400°C. La contrainte à la rupture tend aussi à diminuer dans ce domaine haute température.

La deuxième partie du chapitre a été consacrée à l'étude du comportement en fluage à haute température. Le matériau montre un comportement classique en fluage isotherme et anisotherme. Le phénomène est généré par la formation de phases liquides, lorsque la température de stabilisation est atteinte. Les vitesses de fluage isotherme secondaire ont été utilisées pour modéliser le phénomène avec une loi de Norton. Les paramètres obtenus permettent de modéliser le fluage isotherme avec une erreur inférieure à 36%, mais la sensibilité du modèle à la valeur de l'exposant de contrainte n ne rend pas le modèle assez robuste. Le fluage primaire n'a par ailleurs pas été modélisé. Ces deux derniers points ne permettent d'utiliser ce modèle que pour simuler le comportement en fluage anisotherme au niveau qualitatif.

Ces résultats sont complémentaires à ceux de l'étude de Mazzoni [20], qui avait appliqué cette démarche en utilisant des essais de flexion 4 points monotones et anisothermes. Au contraire de l'étude de Mazzoni, des courbes de fluage isotherme ont été utilisées : les résultats de la présente étude sont cohérents avec ceux de Mazzoni, avec une augmentation du paramètre A et de l'énergie d'activation E_a avec la température de stabilisation. Pour ce qui concerne le paramètre n , les essais réalisés ne permettent pas de véritablement se prononcer sur une éventuelle tendance avec la température, même si qualitativement une diminution de n est observée avec la température de stabilisation entre 900°C et 1200°C. Dans son étude, Mazzoni a trouvé une augmentation de ce paramètre avec la température de stabilisation. L'ordre de grandeur du paramètre E_a est cohérent entre les deux études. En particulier Mazzoni a trouvé une énergie d'activation qui varie entre 229 et 354 kJ/mol entre 900°C et 1200°C. Les résultats présentés dans ce chapitre montrent une valeur qui évolue entre 111 et 398 kJ/mol. Pour ce qui concerne le paramètre A , les ordres de grandeur ne sont pas respectés : les valeurs obtenus par Mazzoni varient entre 10^3 et 10^6 MPa⁻ⁿs⁻¹, dans cette étude varient entre 10^{-11} et 10^{-2} MPa⁻ⁿs⁻¹. Cela peut être attribué à la différence de composition et d'évolutions microstructurales des deux matériaux étudiés.

L'application de cette méthode représente une approche intéressante pour étudier la composante visco-plastique dans ce type de matériau. À la différence de l'étude de Mazzoni, qui avait validé ses paramètres avec des essais de relaxation à 1200°C, les résultats présentés dans ce chapitre ont été validés avec des essais de fluage isotherme, avec une erreur acceptable. Cela représente une amélioration importante, mais pas encore suffisante pour valider complètement la méthode, notamment au niveau des essais de fluage anisotherme, qui n'ont pas pu être traités quantitativement, à cause du nombre d'essais de ce type très limités.

La dernière étape nécessaire à compléter la méthode peut être une étude combinée d'essais isothermes et anisothermes, en augmentant le nombre d'essais. Une démarche de ce type permettrait de réduire le degré d'incertitude actuel, notamment au niveau de l'exposant de contrainte n , et de compléter l'étude du comportement thermomécanique de ce matériau à haute température.

Chapitre 4. – Étude expérimentale et modélisation de la cinétique d'oxydation sous flux solaire

4.1. Introduction

Ce chapitre concerne l'étude et la modélisation de la cinétique d'oxydation du microbéton réfractaire à base de carbure de silicium dans un four solaire. Il s'agit d'une approche préliminaire pour comprendre le comportement du microbéton à haute température dans une atmosphère standard ($p_a = 84$ kPa), pour ensuite poursuivre l'étude vers un environnement de type propulsion hybride, qui fera l'objet du chapitre 5. Cette étude a pour objectif de connaître et de comprendre la cinétique d'oxydation du microbéton et l'évolution de sa microstructure. Les deux environnements sont très différents en termes de pression, vitesse d'écoulement, pression partielle d'oxygène et composition chimique. Néanmoins une étude rigoureuse est nécessaire pour étudier la variation de perte de masse, l'évolution de la microstructure en fonction du temps, du flux appliqué à l'échantillon et des températures. Ceci peut très difficilement être réalisé dans le cas de la tuyère et sera donc fait à l'aide d'un four solaire.

Le chapitre est divisé en trois parties.

Dans la première partie, les résultats de perte de masse d'éprouvettes de microbéton MBs1200 sont présentés en fonction du temps et du flux solaire d'éclairement, tel que défini dans le chapitre 2. Ces résultats seront comparés avec les tests réalisés sur des échantillons de SiC- α fritté.

Dans la deuxième partie, les mesures de température seront présentées. Dans le domaine d'oxydation active, la génération de fumée empêche une mesure directe de la température de surface [88]. Les résultats seront utilisés pour réaliser une estimation de la température de surface par une méthode inverse, à l'aide d'un modèle COMSOL[®].

Dans la troisième partie, une courbe de perte de masse en fonction de la température sera présentée pour le microbéton MBs1200. Les résultats seront analysés à l'aide d'un calcul thermodynamique réalisé avec le logiciel GEMINI[®]. L'évolution de l'état de surface sera aussi étudiée à partir des résultats d'observation en microscopie optique, en microscopie électronique à balayage (MEB) et d'analyses EDS [88]. Une description phénoménologique de comportement en oxydation statique sera proposée pour conclure le chapitre.

4.2. Essais d'oxydation sur un microbéton et sur un carbure de silicium 6H SiC- α fritté

L'étude de l'oxydation du microbéton est réalisée en faisant varier le flux solaire d'éclairement appliqué à l'échantillon et le temps d'exposition. Il est observé que pour un flux inférieur à 6 MW/m^2 , le matériau ne subit pas de perte de masse : il s'agit d'un régime d'oxydation passive qui a été déjà observé par plusieurs auteurs [67], [98], [99] sur du carbure de silicium fritté. Dans cette phase une couche de silice protectrice se forme sur l'échantillon,

conduisant à un gain de masse suivant une loi parabolique en fonction du temps. Les temps d'exposition choisis sont très courts, pour être compatibles avec la durée de fonctionnement de la tuyère : les échantillons ont été testés pendant 7, 15, 30, 60 et 90 secondes.

Pour un flux d'éclairement supérieur à 6 MW/m^2 , une variation de la perte de masse linéaire avec le temps et avec le flux est observée. Il s'agit d'un régime d'oxydation active, caractérisé par la rupture de la couche de silice, génération de fumée et ébullition en surface des grains de carbure de silicium [1] [5–9]. La transition entre oxydation passive et active a lieu quand la pression partielle d'oxygène descend au-dessous d'une certaine valeur critique : dans cette phase, la couche de silice se décompose et la surface du carbure de silicium est directement exposée à l'oxygène de l'atmosphère, avec une évolution linéaire de la perte de masse en fonction du temps. Hinze et Graham [69], Turkdogan et al. [71], Heuer et Lou [100], Balat et al. [70], [81], [84–86] ont discuté cette transition dans le cas du carbure de silicium. L'objectif de ce paragraphe est d'étendre leurs travaux au cas du microbéton de la présente étude, la composition étant plus complexe avec plusieurs phases présentes [88].

Ce paragraphe sera donc centré sur l'observation de la perte de masse en régime d'oxydation active et sur la comparaison entre le comportement du microbéton et celui du carbure de silicium fritté.

4.2.1. Résultats des tests d'oxydation en fonction du temps d'exposition sur le microbéton et sur un carbure de silicium 6H SiC- α fritté

La Figure 4.1 montre les résultats des tests d'oxydation réalisés sur le microbéton (MBs1200) et sur le carbure de silicium fritté. Le microbéton MBs1200 a été testé sous quatre flux solaires : 8, 10, 11 et 13.5 MW/m^2 , pour des durées d'expositions différentes. Le carbure de silicium fritté a été testé pendant 30 secondes sous trois flux solaires : 7, 11 et 13.5 MW/m^2 . Les courbes montrent la variation de la perte de masse, exprimée en mg/cm^2 , en fonction du temps d'exposition. La perte de masse a été obtenue en divisant la variation de masse par la surface exposée au flux d'éclairement. Les pesées, avant et après le test, sont réalisées avec une balance d'une précision de 0.1 mg.

La variation de la perte de masse pour le microbéton est linéaire en fonction du temps d'exposition. Une augmentation de la perte de masse avec le flux d'éclairement est également observée. Ce comportement est un exemple d'oxydation active dans le carbure de silicium, avec formation de fumée et consommation de matière. Le comportement linéaire est expliqué par Hinze et Graham [69] et par Balat et al. [70], [81], [84–86], qui ont étendu la théorie de Wagner au cas de l'oxydation active du silicium [68].

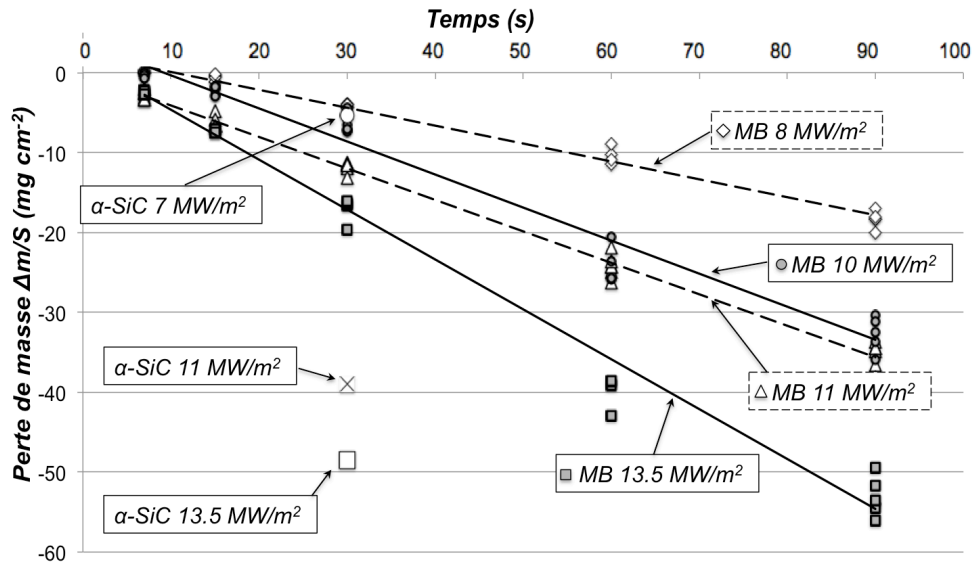


Figure 4.1 Perte de masse du microbéton (MBs1200) et du carbure de silicium fritté (SiC- α fritté) en fonction du temps d'exposition et pour différents flux d'éclairement solaire.

Les échantillons de carbure de silicium fritté (α -SiC) montrent une perte de masse après 30 secondes qui est beaucoup plus importante par rapport à celle du microbéton (MB). Le Tableau 4.1 montre la comparaison entre la perte de masse pour le microbéton et pour le carbure de silicium fritté. Une augmentation relative très importante des valeurs de perte de masse est observée pour le carbure de silicium fritté par rapport au microbéton. Cette différence de comportement est très intéressante et peut être expliquée à partir des différences entre les procédés de fabrication et les microstructures des deux matériaux. Le carbure de silicium fritté est obtenu par un procédé conventionnel d'élaboration de céramiques monolithiques à hautes performances, qui conduit à un matériau dense, sans porosité ni impuretés. Le microbéton est un matériau hétérogène, qui ne contient pas uniquement du carbure de silicium, mais aussi une matrice issue d'une prise cimentaire à haute teneur en alumine, qui à la différence du carbure de silicium ne subit pas l'oxydation active. De plus, des phases liquides se forment dans le ciment à haute température. Ces phases entourent les grains de SiC du microbéton, le protégeant de l'oxygène. Ce dernier doit d'abord traverser ces phases liquides pour attaquer chimiquement le carbure de silicium. Pour le SiC fritté, tous les grains périphériques sont exposés à l'oxydation active. Le résultat est une plus grande surface exposée à l'oxygène de l'atmosphère, comparé au cas du microbéton, avec par conséquent une perte de masse plus importante [88].

	11 MW/m ²	13.5 MW/m ²
Perte de masse MBs1200 (mg/cm ²)	-12.0	-17.1
Perte de masse SiC- α fritté (mg/cm ²)	-38.9	-48.5
Augmentation relative (%)	224.7%	182.7%

Tableau 4.1 Perte de masse pour le microbéton (MBs1200) et le carbure de silicium fritté (SiC- α fritté) après 30 secondes de test.

La Figure 4.2 montre la série d'échantillons de microbéton testés sous différents flux et pour différentes durées, dont les résultats sont reportés en Figure 4.1. Il est possible d'observer une évolution du cratère en fonction des deux paramètres temps et flux.

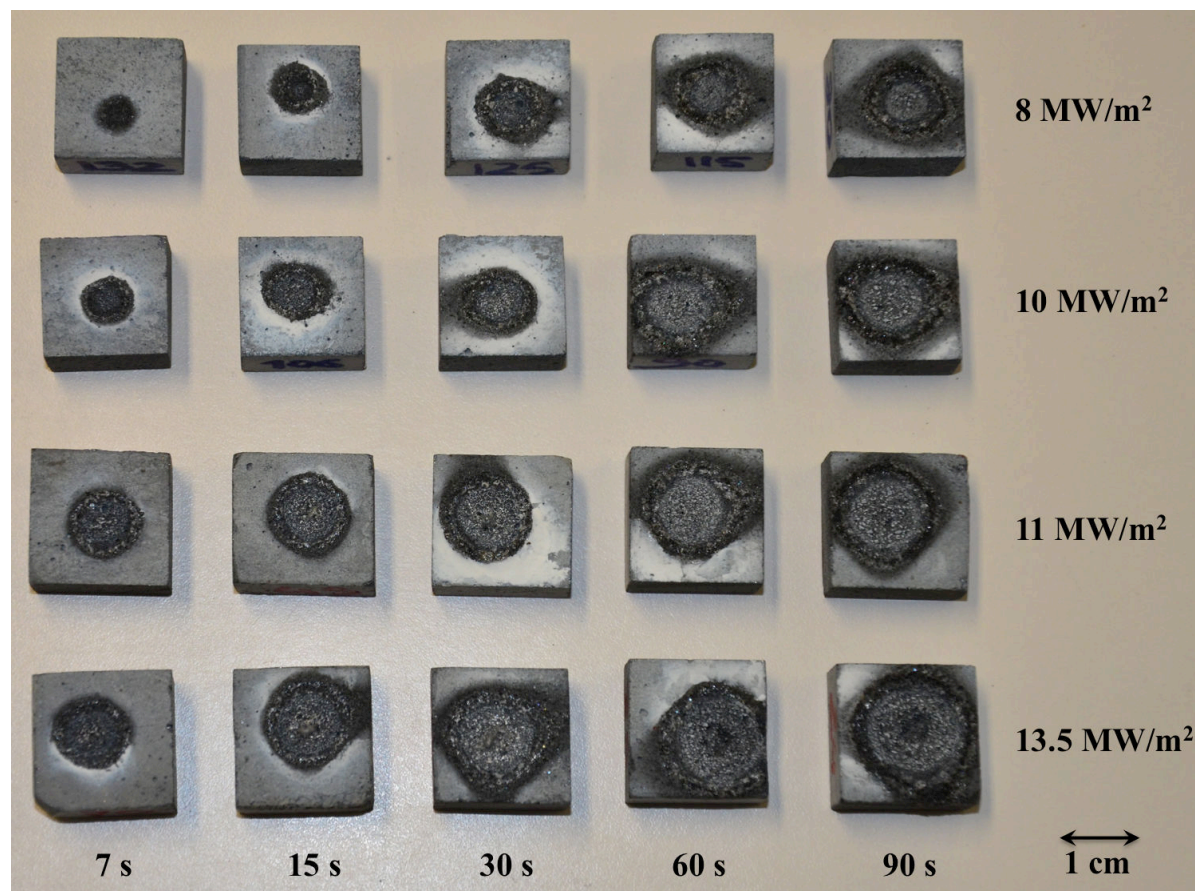


Figure 4.2 Échantillons de microbéton (MBs1200) testés sous différents flux pour différentes durées.

Dans le plan de la surface des échantillons, la forme du cratère est légèrement elliptique ; ceci peut être directement relié à la géométrie de la distribution du flux solaire présentée dans le chapitre 2. Cette distribution a la forme d'une gaussienne (légèrement elliptique), avec un diamètre moyen à la base de 20 mm. La partie de la gaussienne correspondant à un flux supérieur à 6 MW/m^2 est caractérisée par un diamètre inférieur à 10 mm. Cependant le diamètre du cratère augmente avec le temps d'exposition et avec le flux appliqué, jusqu'à des diamètres qui peuvent atteindre 20 mm dans le cas des échantillons testés à 13.5 MW/m^2 pendant 90 secondes. Cette augmentation est liée à une conduction de la chaleur de manière tangentielle à la surface de l'échantillon et pas directement au diamètre du flux solaire.

Les régions plus foncées représentent une zone de transition dans l'échantillon, entre les domaines d'oxydation active et passive. La quantité de phases liquides est très importante dans cette zone, où la température est plus faible. Dans la zone centrale de l'échantillon, les grains de carbure de silicium peuvent être observés, entourés par les phases liquides solidifiées. Au cours du refroidissement, la différence de coefficient de dilatation thermique entre ces phases liquides et la matrice cimentaire produit un champ de contrainte très important dans les phases liquides solidifiées et écaillage de ces dernières.

Les échantillons montrent un dépôt de fumée à l'extérieur du cratère (zone blanchâtre). Il est probable que ce dépôt ait été généré par la réaction entre les phases présentes dans la fumée et l'oxygène de l'atmosphère : quand les molécules s'éloignent de la surface de l'échantillon, la chute de température les fait se combiner avec l'oxygène. Ceci conduit à la formation de particules solides par condensation et à l'extérieur du cratère, similaire à celui illustré en Figure 4.4. L'épaisseur de la couche est proportionnelle au temps d'exposition au rayonnement solaire. Cependant la fumée ne forme pas toujours un panache laminaire comme celui de la Figure 4.3, mais peut parfois former un panache très turbulent lié aux effets du vent. Dans ce cas la fumée recondensée ne pourra pas se déposer sur l'échantillon, ou en tout cas pas de manière homogène et régulière.

4.2.2. Analyse de la fumée produite lors des essais sur microbéton

La Figure 4.3 montre un échantillon lors d'un essai en régime d'oxydation active. Une ébullition en surface peut être observée. Cette dernière est liée à la production des gaz lors de l'oxydation active du carbure de silicium. Les gaz sont produits lors de l'oxydation active en accord avec l'équation 4.1 [69] :

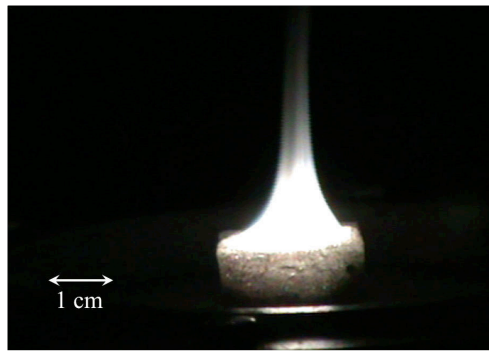
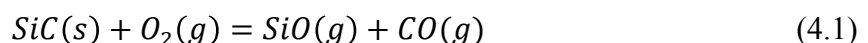


Figure 4.3 Formation d'un panache de fumée au-dessus d'un échantillon lors d'un essai en régime d'oxydation active sur microbéton (image prise avec filtre gris).



Les gaz diffusent dans les phases liquides produites par le ciment à cause du gradient de concentration et une ébullition en surface est observée. L'image montre aussi la fumée qui se forme à partir de la surface de l'échantillon. Cette dernière a été condensée au cours d'un essai sur une barre d'alumine et a été analysée au MEB. Une fois condensée elle se présente comme une poudre blanche. Le système utilisé pour permettre la condensation de la fumée et son analyse est présenté dans le chapitre 2.

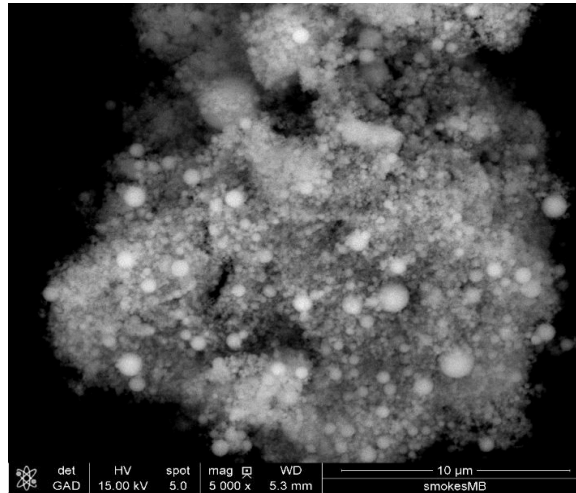


Figure 4.4 Observation MEB de la fumée condensée sur une barre d'alumine pendant un test d'oxydation sur microbéton MBs1200 (12 MW/m², 10 minutes).

La Figure 4.4 montre une image MEB de la fumée condensée. L'analyse EDS de cet agglomérat de particules est montrée en Figure 4.5. Il s'agit d'un mélange complexe, qui contient les différentes espèces présentes dans le microbéton.

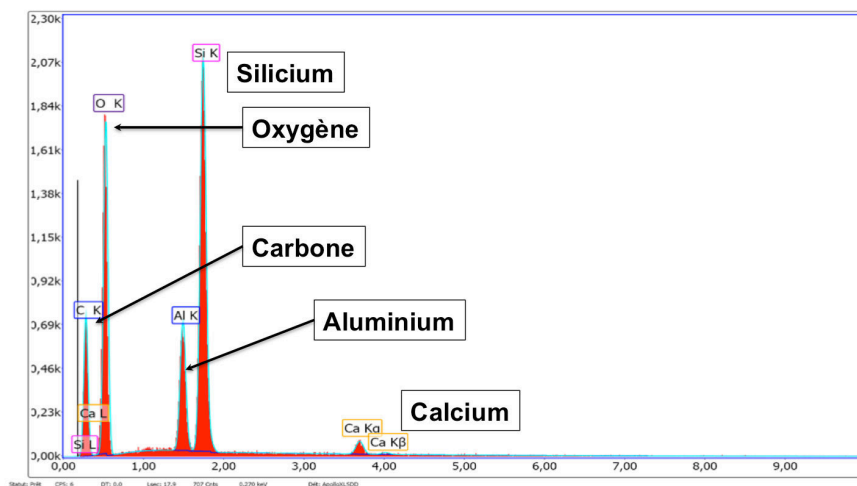


Figure 4.5 Analyse EDS de la fumée condensée et présentée en Figure 4.4.

La Figure 4.6 montre une image MEB du bord d'un échantillon testé à 11 MW/m² pendant 30 secondes. Les particules sphériques blanches sont similaires à celles déjà observées dans la Figure 4.4. Les particules qui peuvent être observés dans la Figure 4.4 ont un diamètre beaucoup plus important que dans la Figure 4.6. La différence est liée aux différents temps d'exposition au flux solaire : la fumée a pu se déposer pendant environ 10 minutes, permettant le développement de particules de taille plus importante.

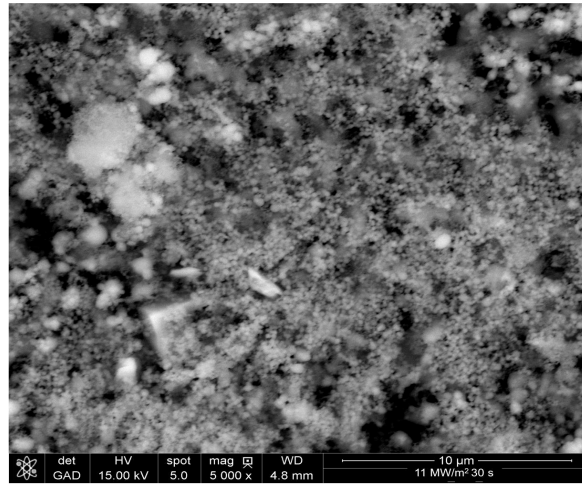


Figure 4.6 Image MEB du bord d'un échantillon de microbéton MBs1200 testé pendant 30 secondes à 11 MW/m².

4.2.3. Analyse des échantillons de SiC- α fritté

Après essai, les échantillons de SiC- α fritté sont montrés en Figure 4.7. Ils ont été positionnés sur un échantillon de microbéton pour se placer dans des conditions expérimentales proches de celles des tests réalisés sur microbéton. En effet le SiC- α fritté a une conductivité thermique à température ambiante beaucoup plus élevée que celle du microbéton (180 W/mK contre \sim 15 W/mK). Cette différence importante ne permet pas de comparer les conditions de température en surface entre les deux matériaux si les échantillons sont placés directement sur le même support métallique. En positionnant le SiC- α fritté sur le microbéton, la température à la surface du premier sera proche de celle du microbéton. Les mesures de température sur ces échantillons ne sont pas possibles, parce que, comme pour le microbéton, une fumée empêche les mesures par pyrométrie à pointage laser.

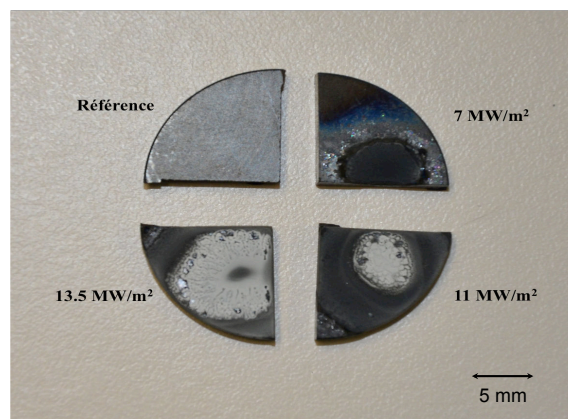


Figure 4.7 Échantillons de SiC- α fritté testés pendant 30 secondes sous différents flux solaires (7, 11 et 13.5 MW/m²).

Deux morphologies possibles peuvent être identifiées en observant les surfaces des échantillons testés. L'échantillon testé à 7 MW/m² montre une transition entre l'oxydation passive et l'oxydation active. Les deux échantillons testés à 11 MW/m² et à 13.5 MW/m² présentent une surface plus endommagée, représentative de l'oxydation active, avec un dépôt

de silice. Ce dernier se produit après l'arrêt de l'essai, quand la surface est plus froide et que le SiO contenu dans la fumée réagit avec l'oxygène en formant SiO₂.

La valeur de la pression partielle d'oxygène joue un rôle très important sur la température de transition. En accord avec les résultats de Balat [70], pour une pression partielle d'oxygène de 19 kPa (condition standard au laboratoire PROMES), la transition a lieu à une température de 1990 K. Cette température peut varier entre 1940 K [73] et 2130 K [69] en accord avec les résultats d'autres auteurs. En n'ayant pas de mesures directes de température, il n'est pas possible de confirmer ces valeurs.

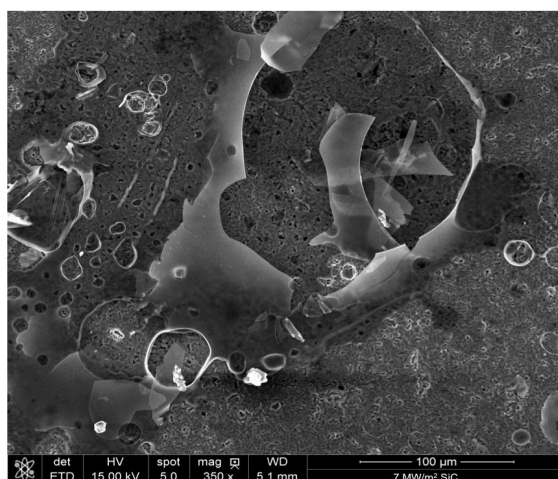


Figure 4.8 Zone d'oxydation active sur un échantillon de SiC- α fritté testé à 7 MW/m² pendant 30 secondes, avec mise en évidence du phénomène d'ébullition de la couche de silice.

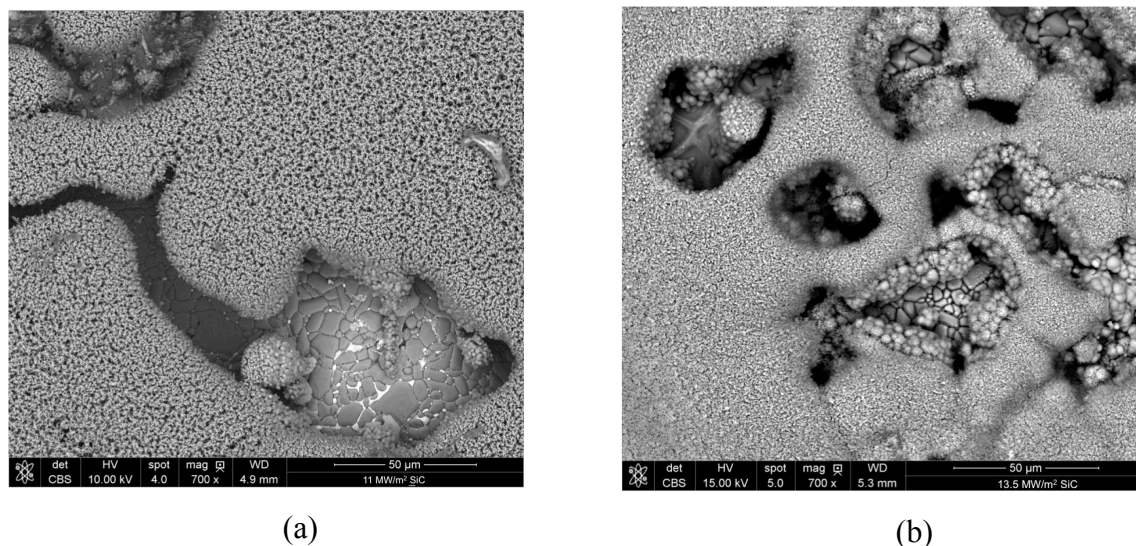


Figure 4.9 Images MEB en contraste chimique du centre des échantillons de SiC- α fritté testés à 11 MW/m² (a) et à 13.5 MW/m² (b) : mise en évidence du dépôt de silice condensée sur la surface de l'échantillon après arrêt de l'essai.

La Figure 4.8 montre le centre de l'échantillon testé à 7 MW/m². Dans cette image la topographie résultant de l'ébullition de la couche de silice formée pendant l'oxydation passive peut être observée ; couche qui n'est plus continue et donc ne protège plus le SiC de

l'oxygène. Quand la température dépasse la valeur de transition, cette couche n'est plus stable, arrive à ébullition et le matériau passe en régime d'oxydation active.

Dans le cas de l'échantillon montré en Figure 4.9, testés pendant 30 secondes à 11 MW/m² (a) et à 13.5 MW/m² (b), un dépôt de silice (claire) peut être observé, avec des grains de carbure de silicium en-dessous (plus foncés).

4.3. Mise en œuvre d'une méthode inverse pour la détermination de la température de surface des échantillons

4.3.1. Mesures de température de surface par pyrométrie à pointage laser sur les échantillons de microbéton

Dans le paragraphe 4.2.1, un comportement linéaire de la perte de masse avec la durée d'exposition au flux solaire a été observé. L'étape suivante est la compréhension de l'évolution de la perte de masse en fonction de la température. Cela est nécessaire pour pouvoir relier le comportement du microbéton avec des calculs thermodynamiques et pour pouvoir tracer la perte de masse en fonction de la température. Pour cela une détermination de la température de surface est nécessaire.

Les mesures de température ont été réalisées sur le microbéton MBs1200 avec un pyromètre monochromatique *blind-solar* Heitronics KT15, avec une longueur d'onde de 5 μ m. La longueur focale du pyromètre est de 490 mm et le diamètre de la zone analysée est de 1.7 mm. Les mesures ont été réalisées avec l'hypothèse de corps noir (émissivité = 1). Ensuite elles ont été corrigées en considérant une émissivité spectrale à 5 μ m de 0.94, indépendante de la température, utilisée pour corriger les mesures de température. Les équations considérées pour corriger la température sont présentées en Annexe C. Les mesures d'émissivité spectrale sont présentées dans le chapitre 2, pour une gamme spectrale comprise entre 1 et 20 μ m. Ces mesures permettent de déterminer l'émissivité totale.

Les mesures corrigées de température sont présentées en Figure 4.10 [88]. La sensibilité du pyromètre empêche d'avoir des mesures au-dessous de 660 K.

Les courbes de température montrent une augmentation de la température en fonction du temps. Cette augmentation est très rapide dans un premier temps, pour atteindre ensuite une valeur d'équilibre en régime permanent. En considérant les valeurs de température après 90 secondes de tests, quand le régime permanent est atteint, les résultats révèlent une augmentation régulière de la température avec le flux entre 1.5 et 5.1 MW/m². La Figure 4.11 permet de constater que cette augmentation peut être considérée comme étant linéaire jusqu'à 5.1 MW/m². Au-delà, la génération de fumée commence et à partir de 5.9 MW/m² la mesure de température est impossible. L'effet de la fumée est important après 30 secondes de test. La fumée est le produit de la réaction d'oxydation active, comme observé pour le carbure de silicium. Une transition dans le régime d'oxydation active est donc considérée pour des flux supérieurs à 5.9 MW/m². Un effet important de la présence de fumée est la réduction de la quantité de flux d'éclairement qui atteint la surface de l'échantillon.

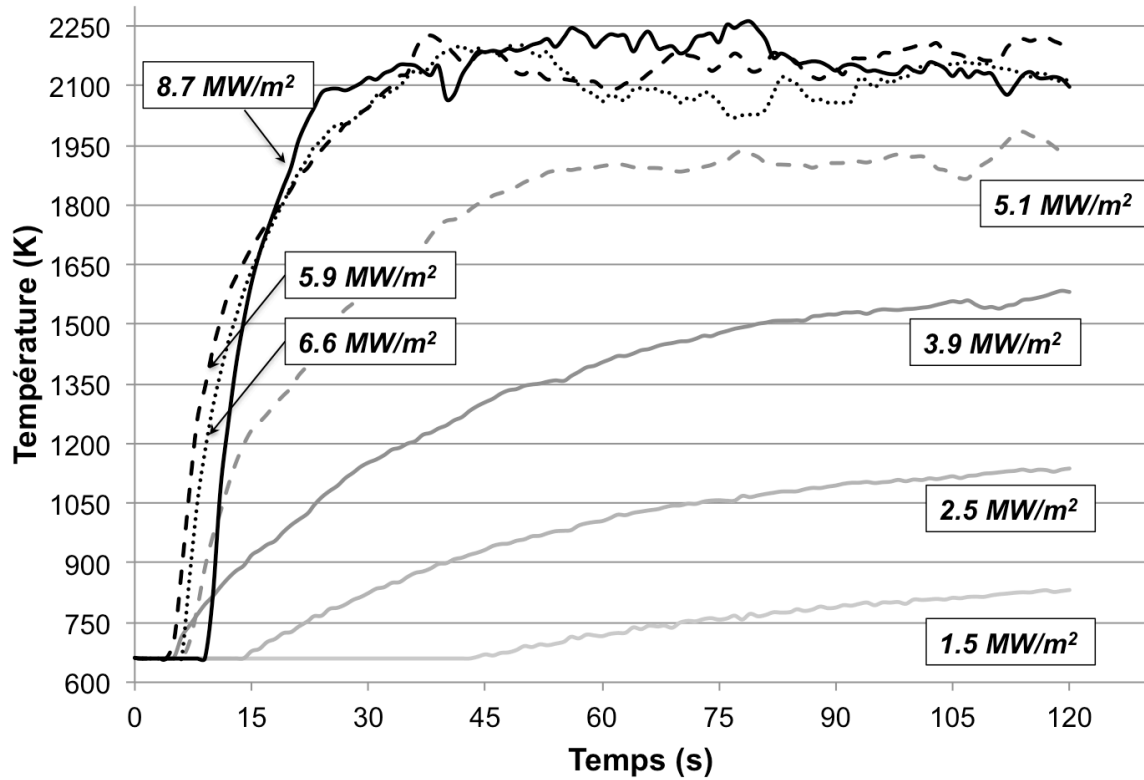


Figure 4.10 Mesures de température en surface des échantillons de microbéton MBs1200, réalisées par pyrométrie à pointage laser, jusqu'à 8.7 MW/m^2 , avec une émissivité de 0.94.

La valeur de température pour un flux d'éclairement de 5.9 MW/m^2 après 90 secondes de test est de 2140 K. Cette valeur de transition entre oxydation passive et active est en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature pour le carbure de silicium fritté, pour une pression partielle d'oxygène de 19 kPa ($p_a = 84 \text{ kPa}$) [70].

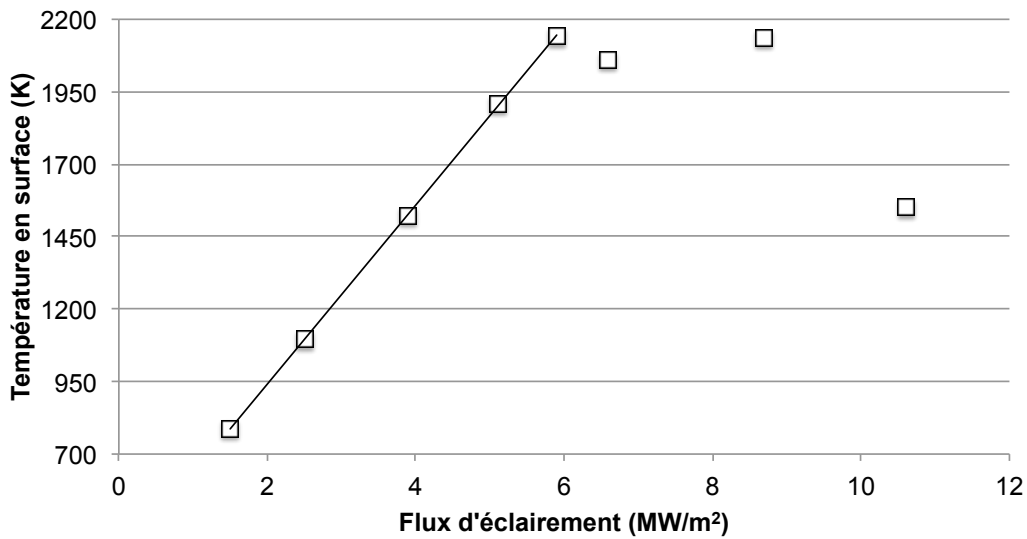


Figure 4.11 Mesures de température par pyrométrie à pointage laser en surface de l'échantillon du microbéton MBs1200, en fonction du flux d'éclairement, après 90 secondes de test.

La Figure 4.10 et la Figure 4.11 montrent qu'une mesure directe de la température de surface n'est pas possible en régime d'oxydation active à pression atmosphérique, à cause de la trop forte émission de fumée. En effet, les mesures réalisées pour un flux supérieur à 5.9 MW/m^2 , donnent des valeurs inférieures ou égales à celle obtenue à la température de transition. En observant la Figure 4.1, il est possible de constater que la perte de masse du microbéton augmente linéairement avec le flux solaire dans la région d'oxydation active (flux $> 5.9 \text{ MW/m}^2$). Ces deux observations sont contradictoires puisque pour obtenir une perte de masse, la surface du matériau doit se trouver à une température supérieure à la température de transition. Les mesures par pyrométrie à pointage laser ne sont donc plus possibles dans le régime d'oxydation active. Dans le cadre de la présente étude, il a été choisi de mettre en œuvre une méthode inverse, pour pouvoir déterminer la température de surface en fonction du flux d'éclairement pour toutes les conditions d'essais et à partir de mesures réalisées par thermocouples.

4.3.2. Définition du modèle et équations de bilan thermique

Dans le domaine d'oxydation active, le bilan thermique d'un échantillon peut être schématisé comme en Figure 4.12.

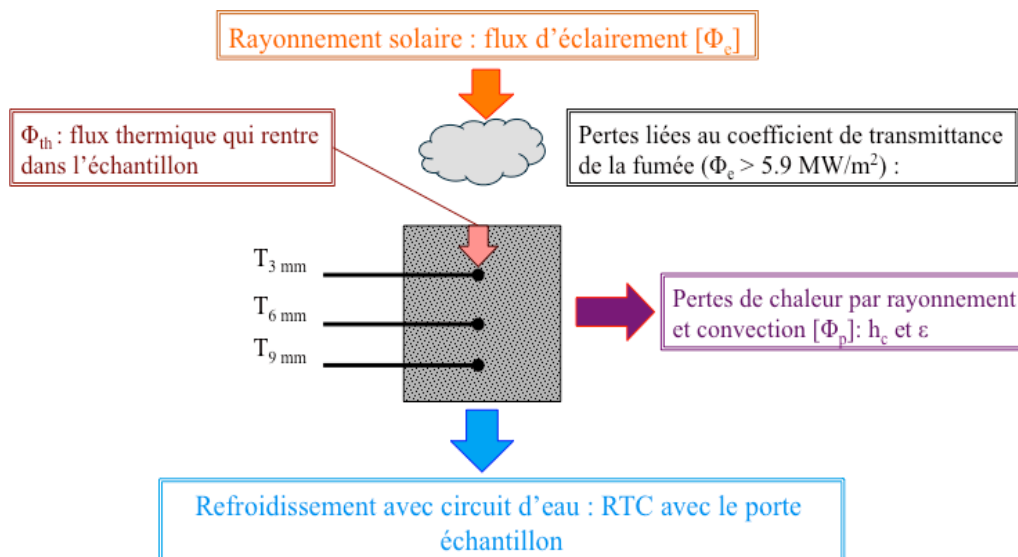


Figure 4.12 Schéma du modèle thermique d'un essai d'oxydation.

L'équation de bilan thermique dans ce domaine est la suivante :

$$\alpha_{abs} \cdot \tau \cdot \Phi_e = k(T) \nabla T + \frac{\Delta T_{surf}}{RTC} + \Phi_{pertes} \quad (4.2)$$

L'équation 4.2 montre que le flux thermique absorbé par l'échantillon est égal au flux d'éclairement Φ_e multiplié par le coefficient de transmittance de la fumée τ et par le coefficient d'absorption du matériau α_{abs} . Ce dernier a été mesuré dans le chapitre 2 et il est égal à 0.86. Lorsque le matériau se trouve en régime d'oxydation active, le rayonnement solaire doit traverser la fumée, qui a un coefficient de transmittance $\tau < 1$ et qui absorbe une partie du rayonnement, en réduisant le niveau de flux qui atteint la surface de l'échantillon.

Le flux absorbé est égal à :

- un terme de conduction qui est exprimé par la loi de Fourier : $k(T)\nabla T$, c'est à dire le produit de la conductivité thermique du matériau k par le gradient de température ∇T . La conductivité thermique est connue jusqu'à 700 K ; au-delà deux cas d'extrapolations seront considérés au cours d'une étude paramétrique ;
- un terme lié au rapport entre la différence de température ΔT_{surf} et la résistance thermique de contact (RTC). Le premier terme représente la différence entre les températures de surface de l'échantillon et du porte-échantillon dans la zone de contact. La RTC sera évaluée dans le prochain paragraphe ;
- les pertes thermiques Φ_{pertes} .

Les pertes thermiques sont de deux types :

- Les pertes par convection et rayonnement, respectivement Φ_{conv} et Φ_{ray} [W/m^2] ;
- Les pertes liées à l'oxydation active du matériau, Φ_{oxy} [W/m^2].

Les pertes par rayonnement dépendent de l'émissivité totale du matériau, définie au chapitre 2. Les pertes par convection dépendent du coefficient de convection. Les termes de rayonnement et de convection sont exprimés dans les équations 4.3 et 4.4 :

$$\Phi_{ray} = \epsilon(T) \cdot \Sigma \cdot T_p^4 \quad (4.3)$$

$$\Phi_{conv} = h_c(T) \cdot (T_p - T_\infty) \quad (4.4)$$

où $\epsilon(T)$ est l'émissivité totale, $\Sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$ est la constante de Stefan-Boltzmann, $h_c(T)$ est le coefficient de convection [W/m^2K], qui dépend de la géométrie de l'échantillon, T_p est la température en surface à l'échantillon [K] et T_∞ est la température du fluide [K] avec lequel a lieu l'échange thermique par convection.

Dans le domaine d'oxydation active, une partie de l'énergie (Φ_{oxy}) est consommée par la réaction en surface à l'échantillon, en accord avec l'équation 4.5 :

$$\Phi_{oxy} = \rho v_{reg} \Delta H_{oxy} \quad (4.5)$$

où ρ est la masse volumique du matériau consommé [kg/m^3], v_{reg} est la vitesse de régression de la surface [m/s] et ΔH_{oxy} est l'enthalpie d'oxydation active [MJ/kg].

Il a été montré que la fumée est constituée de toutes les espèces chimiques présentes dans le microbéton. Une évaluation de son coefficient de transmittance n'a pas été possible. Par ailleurs une valeur de l'enthalpie d'oxydation du béton n'est pas disponible dans la littérature. C'est pour ces raisons que les pertes liées à la fumée et à l'oxydation seront directement évaluées à partir des mesures de température dans le domaine avec fumée, en définissant un *flux thermique équivalent*, qui tiendra en compte ces deux pertes.

Compte tenu de ces observations, la nouvelle équation de bilan thermique est la suivante :

$$\alpha_{abs} \cdot \Phi_{thE} = k(T)\nabla T + \frac{\Delta T_{surf}}{RTC} + \epsilon(T) \cdot \Sigma \cdot T_p^4 + h_c(T) \cdot (T_p - T_\infty) \quad (4.6)$$

où le terme Φ_{thE} est le flux thermique équivalent, qui tient en compte des pertes liées à l'oxydation active du matériau et à la fumée. La détermination de ce terme fera l'objet du prochain paragraphe.

4.3.3. Mesures de température avec thermocouples et recalage du flux d'éclaircissement

Le schéma en Figure 4.13 montre le principe de la mesure inverse. Trois thermocouples ont été positionnés dans des échantillons lors des tests d'oxydation, à 3, 6 et 9 mm de profondeur. Les échantillons ont une épaisseur moyenne de 12 mm. Les thermocouples positionnés à 3 mm sont de type S, qui peuvent atteindre une température maximale de 1773 K ; les autres deux sont des types K, avec une température maximale de fonctionnement de 1473 K.

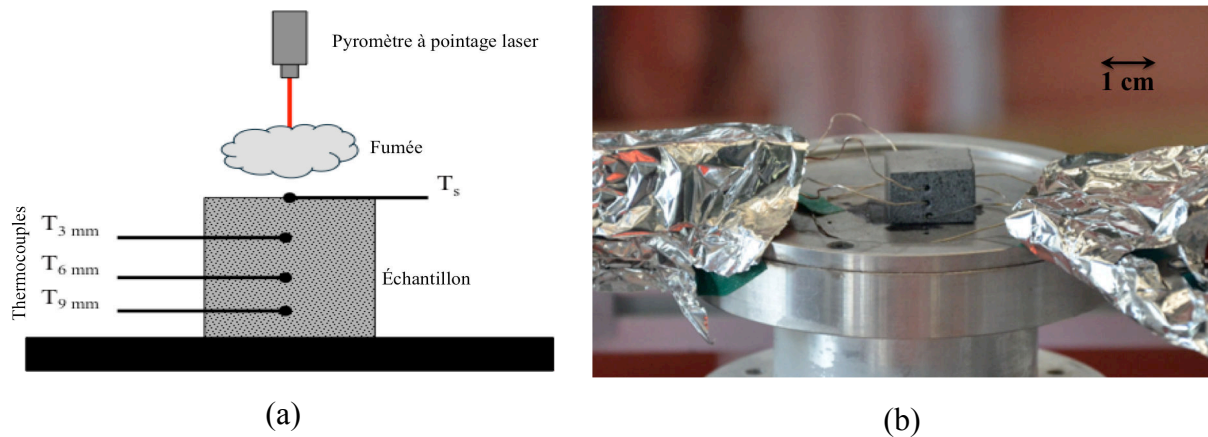
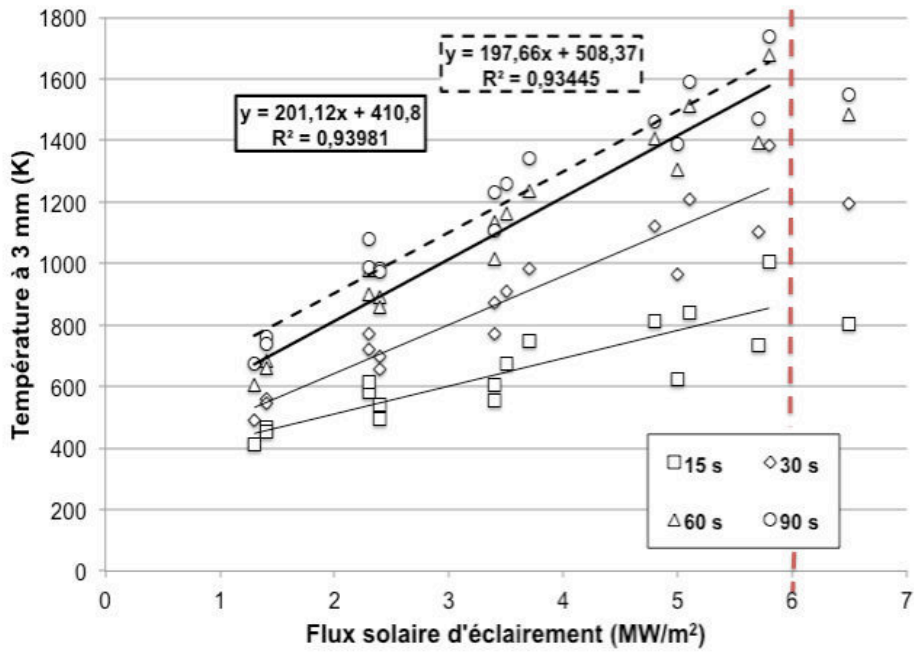


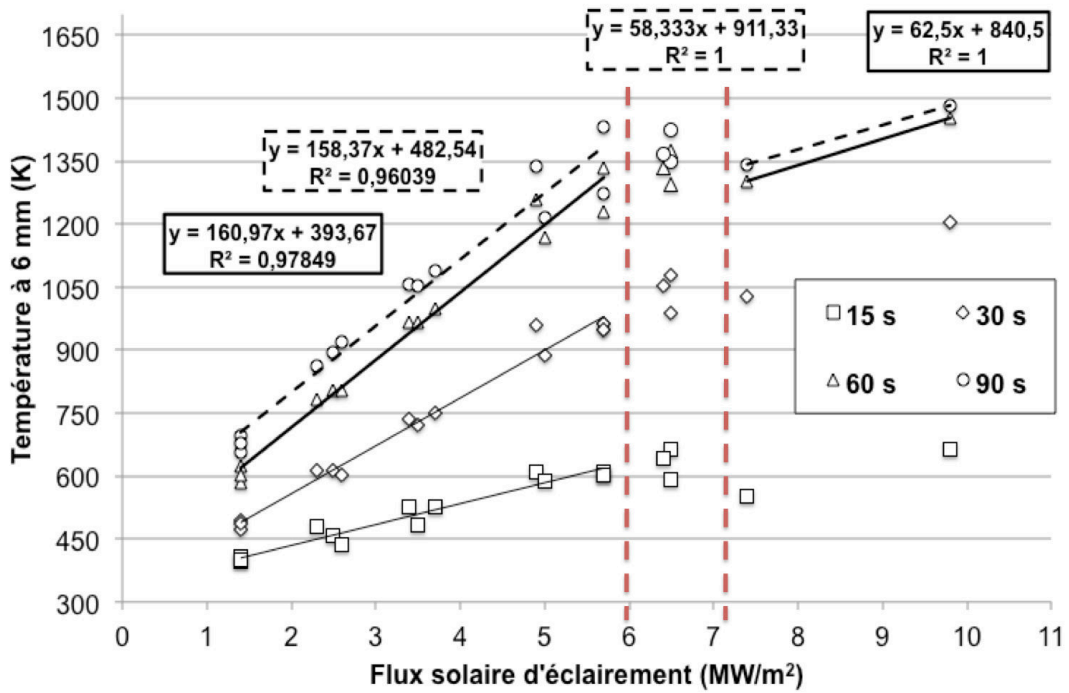
Figure 4.13 Schéma (a) de la méthode inverse de détermination de la température de surface à partir de mesures avec trois thermocouples. Photo (b) d'un essai avec thermocouples.

L'objectif de la méthode est d'étudier l'évolution de la température dans l'échantillon avant et après génération de fumée, afin de déterminer une relation entre le flux d'éclaircissement Φ_e et le flux thermique équivalent Φ_{thE} . Ensuite un modèle COMSOL® sera présenté dans le paragraphe 4.3.4 pour déterminer l'évolution de la température de surface en fonction du flux thermique équivalent.

Les courbes de la Figure 4.14 montrent les températures mesurées après 15, 30, 60 et 90 secondes à 3, 6 et 9 mm de la surface de l'échantillon. Les valeurs de température en surface après 15 et 30 secondes ne sont pas affectées par la fumée, parce que son effet n'est important qu'à partir de 30 secondes de test. Pour pouvoir évaluer l'effet de la fumée sur les mesures de température, il faut donc considérer les résultats des mesures après 60 et 90 secondes de test. Cela permettra d'évaluer le flux thermique équivalent.



(a)



(b)

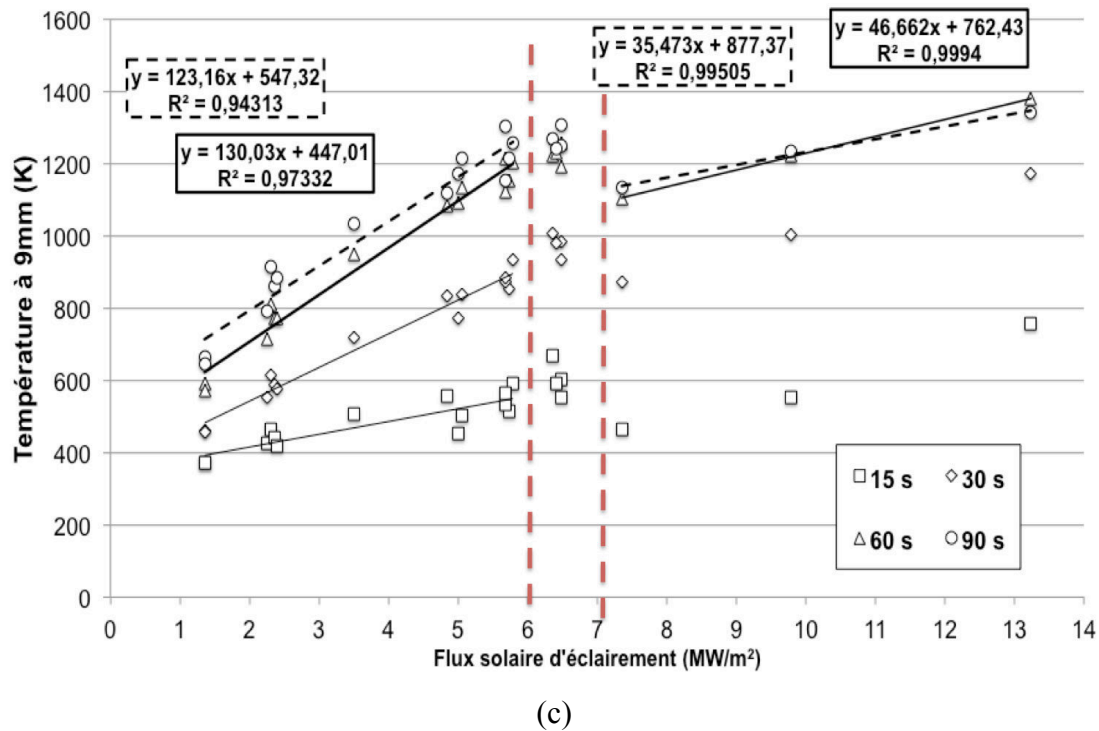


Figure 4.14 Résultats des mesures de température dans les échantillons de microbéton MBs1200 à 3 mm (a), 6 mm (b) et 9 mm (c) de la surface de l'échantillon. Les deux lignes pointillées verticales marquent la zone de transition entre les domaines sans et avec fumée.

La première ligne pointillée verticale montre la limite de 5.9 MW/m^2 , qui a été identifiée dans le paragraphe 4.3.1 à partir des mesures par pyrométrie à pointage laser. La deuxième ligne pointillée verticale désigne la limite à partir de laquelle le comportement peut être considéré comme étant à nouveau linéaire. Les droites de tendance continues sont relatives aux points à 60 secondes ; les droites pointillées sont relatives aux points à 90 secondes.

Les mesures montrent qu'un comportement linéaire de la température en fonction du flux d'éclairement peut être considéré dans le domaine sans fumée (zone 1, $\Phi_e < 6 \text{ MW/m}^2$). Une zone de transition est définie entre 6 et 7 MW/m^2 . Un comportement linéaire, avec une pente moins marquée que dans la zone 1, peut être aussi observé dans le domaine d'oxydation active (zone 2, $\Phi_e > 7 \text{ MW/m}^2$). Cette dernière observation est faite sur la base des mesures réalisées à 6 mm et 9 mm de la surface. Le nombre de points obtenus n'est pas suffisant pour décrire le comportement thermique du matériau de façon satisfaisante. Néanmoins, vu la difficulté à mettre en place ce type d'expérience, une approximation doit être faite dans ce travail, pour pouvoir établir une corrélation entre la valeur du flux d'éclairement et la température de surface. Les résultats présentés dans la Figure 4.14, en tenant compte du nombre de points limités et des erreurs de mesure, permettent de faire les deux hypothèses suivantes :

1. l'effet de la fumée est considéré comme indépendant de la température de surface et du flux d'éclairement appliqué à l'échantillon ;
2. la variation de température dans le domaine avec fumée est considérée comme étant linéaire avec le flux d'éclairement.

Pour déterminer la relation entre Φ_{thE} et Φ_e , il est possible de considérer les relations entre la température et Φ_e dans la zone 1 (sans fumée) ainsi que dans la zone 2 (avec fumée) :

$$T_1 = a_1 \cdot \Phi_{e1} + b_1 \quad (4.7)$$

$$T_2 = a_2 \cdot \Phi_{e2} + b_2 \quad (4.8)$$

avec $\Phi_{e1} < 6 \text{ MW/m}^2$ et $\Phi_{e2} > 7 \text{ MW/m}^2$.

La température dans l'échantillon est une fonction du flux entrant dans celui-ci, de la distance à la surface et du temps d'exposition. En considérant, en première approximation, que la quantité de fumée produite lors de l'essai, ne varie pas avec la température de surface, il est possible de trouver une valeur équivalente de Φ_{e2} sur la première droite.

Pour cela, l'égalité entre les deux températures est imposée :

$$T_2 = T_1 \quad (4.9)$$

Cela donne la suivante relation entre les flux :

$$\Phi_{e1} = \frac{a_2}{a_1} \cdot \Phi_{e2} + \frac{b_2 - b_1}{a_1} = \alpha \cdot \Phi_{e2} + \beta \quad (4.10)$$

Les coefficients α et β peuvent être déterminés à partir des droites de la Figure 4.14. Le flux Φ_{e1} représente le flux thermique équivalent ; le flux Φ_{e2} est le flux d'éclairement dans la zone 2. Les valeurs moyennes entre les quatre droites considérées (à 6 et 9 mm pour des temps de 60 et 90 secondes) donnent la relation suivante entre le flux d'éclairement et le flux thermique équivalent :

$$\Phi_{thE} = 0.4 \cdot \Phi_{e2} + 2.6 \quad (4.11)$$

Cette expression permet de recalculer la valeur du flux d'éclairement dans la zone 2 à une valeur équivalente de celle de la zone 1. Dans le modèle COMSOL[®], le terme flux thermique sera utilisé en lieu de flux d'éclairement. Le flux thermique est défini comme :

$$\Phi_{thE} = \begin{cases} \Phi_e & \text{pour } \Phi_e < 6 \text{ MW/m}^2 \\ 0.4 \cdot \Phi_e + 2.6 & \text{pour } \Phi_e > 7 \text{ MW/m}^2 \end{cases} \quad (4.12)$$

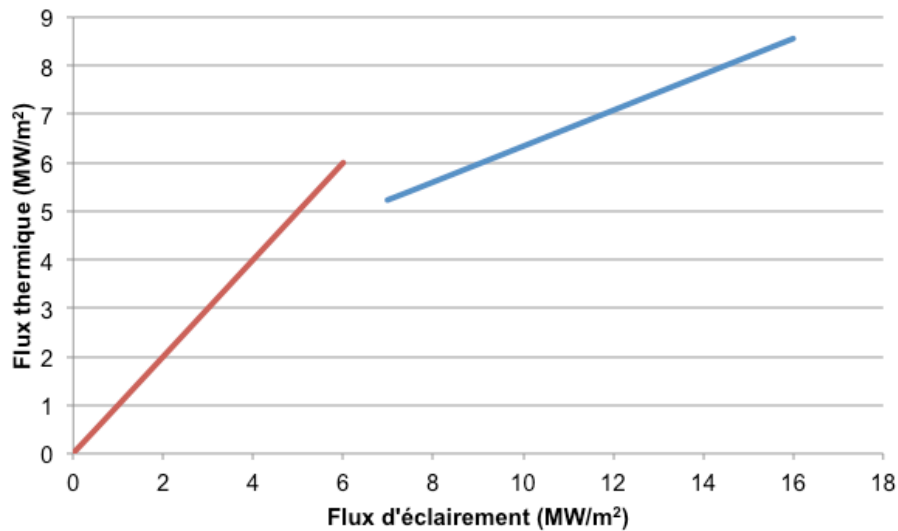


Figure 4.15 Corrélation entre flux d'éclairement et flux thermique.

4.3.4. Modèle thermique sous COMSOL®

À partir des résultats obtenus, une modélisation thermique du comportement du matériau est possible. Cette modélisation exige la connaissance des propriétés physiques du matériau, telles que la conductivité thermique, la chaleur spécifique, l'émissivité totale et la masse volumique, ainsi que les coefficients d'échange par convection et la résistance thermique de contact (*RTC*) entre l'échantillon et le porte-échantillon. Avant de présenter les résultats du modèle, certaines hypothèses sont faites :

1. la variation d'épaisseur pendant la durée du test est considérée négligeable par rapport à l'épaisseur de l'échantillon ;
2. le matériau est considéré comme étant homogène et isotrope ;
3. les propriétés thermiques du matériau sont considérées indépendantes de l'état de surface de l'échantillon ;
4. la résistance thermique de contact est considérée constante avec la température ;
5. l'absorptivité solaire est considérée constante avec la température ;
6. la masse volumique est considérée constante avec la température et avec le temps.

Compte tenu des résultats du chapitre 2, où ont été présentées les propriétés thermiques du matériau et la distribution gaussienne du flux solaire d'éclairement, les seuls paramètres qui doivent être déterminés sont les coefficients d'échange par convection h_c , la *RTC* et la conductivité thermique. Pour cette dernière deux extrapolations ont été proposées dans le chapitre 2.

Les coefficients h_c sont calculés à partir des propriétés thermiques de l'air [101]. La *RTC* sera obtenue par recalage à partir des mesures de température avec thermocouples présentées dans le paragraphe 4.3.3.

4.3.4.1. Coefficient de convection

Les éprouvettes testées dans le four solaire échangent la chaleur avec l'air qui les entoure par convection. Les coefficients de convection sont calculés à partir de la géométrie du

système (paroi horizontale ou verticale, surface cylindrique, etc.) et du type d'échange (convection libre ou forcée). Dans le cas présent, il s'agit d'un échange par *convection libre* sur une paroi horizontale, dans le cas de la face de l'échantillon exposée au flux solaire, et sur une paroi verticale, dans le cas des quatre faces latérales de l'échantillon.

En général, l'évaluation du coefficient est faite à partir d'une analyse adimensionnelle, qui permet d'exprimer le nombre de Nusselt en fonction du nombre de Rayleigh. Ces deux nombres sont des paramètres adimensionnels ; le nombre de Nusselt (Nu) représente le rapport entre l'échange thermique par convection et celui par conduction ; le nombre de Rayleigh (Ra) est un paramètre associé avec la convection libre : quand il est supérieur à une valeur critique, l'échange thermique est principalement mené par convection. Les deux paramètres sont exprimés dans les équations suivantes :

$$Nu_L = \frac{h_c L}{k} \quad (4.13)$$

$$Ra_L = \frac{g\beta}{\nu\alpha} (T_p - T_\infty) L^3 \quad (4.14)$$

où k est la conductivité thermique de l'air, h_c est le coefficient de convection, $g = 9.81 \text{ m/s}^2$ est l'accélération de gravité, $\beta = 1/T$, ν et α sont respectivement le coefficient d'expansion thermique, la viscosité cinématique et la diffusivité thermique du fluide réfrigérant, T_p est la température de la paroi, T_∞ est la température du fluide à l'infini et L une dimension caractéristique de la géométrie. Dans le cas d'une plaque plane horizontale, cette dernière est calculée comme le rapport entre la surface et le périmètre. Dans le cas d'une plaque plane verticale, elle est égale à la hauteur de l'éprouvette.

L'échange thermique par convection a lieu sur une faible épaisseur entre le matériau et le fluide, qui prend le nom de *couche limite*. Toutes les propriétés du fluide sont évaluées à une température qui est définie comme *Température de film* (T_{film}), moyenne entre la température de surface du matériau et celle du fluide :

$$T_{film} = \frac{T_p + T_\infty}{2} \quad (4.15)$$

Dans le cas de convection libre sur une paroi horizontale, le nombre de Nusselt est évalué à partir de l'expression à flux constant de McAdams [102] :

$$Nu_L = 0.54 \cdot Ra_L^{1/4} \quad (4.16)$$

Cette expression est valable pour des écoulements laminaires du fluide réfrigérant, avec un nombre de Rayleigh inférieur à $2 \cdot 10^8$. Dans le cas de convection libre à flux constant sur une paroi verticale, le nombre de Nusselt est évalué à partir de l'expression de Churchill et Chu [102] :

$$Nu_L = 0.68 + \frac{0.67 \cdot Ra_L^{1/4}}{(1 + (0.492/Pr)^{9/16})^{4/9}} \quad (4.17)$$

valable pour des écoulements laminaires avec $Ra_L < 10^9$. Les propriétés de l'air sont évaluées à la température de film. Le nombre de Prandtl Pr est un autre nombre adimensionnel, rapport entre diffusivité cinématique et thermique :

$$Pr = \frac{\nu}{\alpha} \quad (4.18)$$

A partir des expressions 4.16 et 4.17, les coefficients d'échange par convection peuvent être déterminés. Ils sont utilisés pour évaluer les pertes convectives dans le modèle. Les deux coefficients varient avec la température de surface de l'échantillon. Leurs valeurs en fonction de la température sont montrées en Figure 4.16.

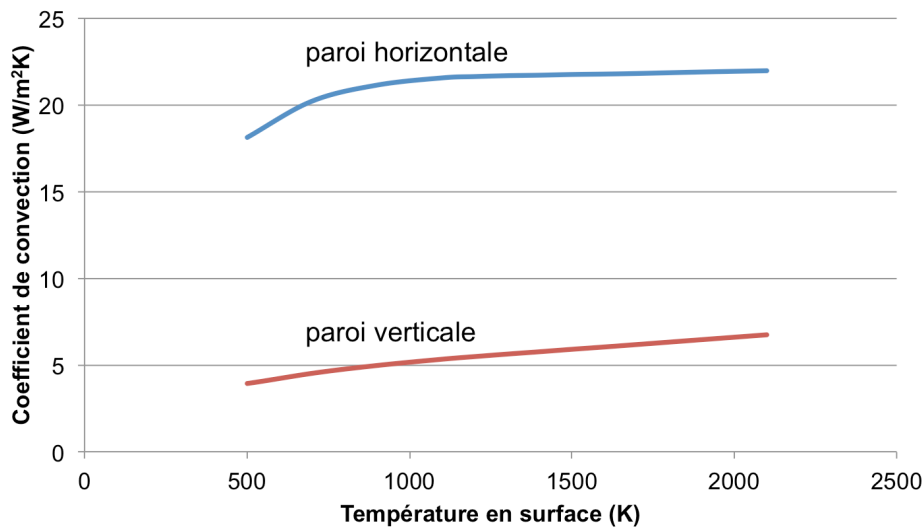


Figure 4.16 Coefficients de convection libre sur des parois horizontale et verticale [102].

4.3.4.2. Recalage de la RTC, de la conductivité thermique et validation

Les deux paramètres qui restent à évaluer dans l'équation 4.6 sont la conductivité thermique et la RTC. Une étude paramétrique permet de recalibrer les résultats de la simulation avec les mesures de température par pyrométrie et avec thermocouples. L'étude paramétrique est faite en utilisant deux courbes de conductivité thermique et trois valeurs de RTC.

Les deux courbes de conductivité utilisées dans l'étude paramétrique sont présentées en Figure 4.17 ; elles ont été calculées au chapitre 2 (paragraphe 2.2.2).

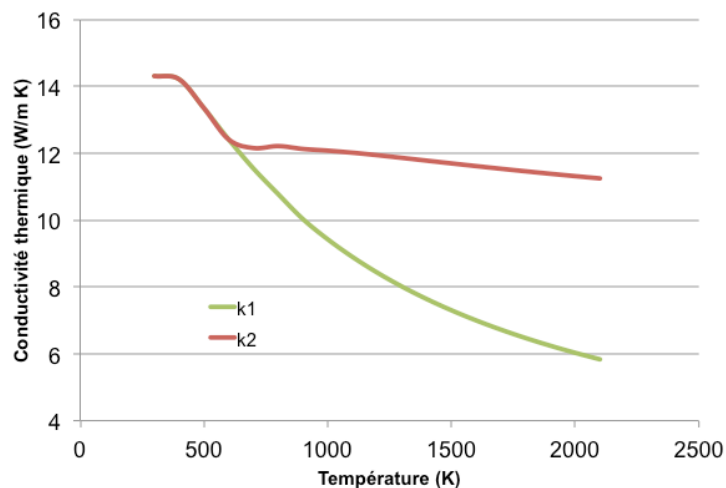


Figure 4.17 Courbes de conductivité thermique, calculées dans le chapitre 2.

Une première estimation de la valeur de RTC a été faite à partir du modèle développé par Cooper et al. [103], présenté en Annexe D. La valeur obtenue pour la RTC varie entre $5 \cdot 10^{-3}$ et $7 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2\text{K/W}$. Des calculs avec COMSOL[®] ont montré que des valeurs de RTC supérieures à $5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2\text{K/W}$ donnent des erreurs trop élevées.

À partir de ces résultats, une analyse paramétrique sur la RTC a été faite, en utilisant les trois valeurs suivantes :

- RTC 1 : $7.50 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2\text{K/W}$
- RTC 2 : $1.75 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2\text{K/W}$
- RTC 3 : $5.00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2\text{K/W}$

Les simulations pour réaliser l'étude paramétrique ont été réalisées d'abord sur trois valeurs de flux dans la zone sans fumée ($\Phi_e < 6 \text{ MW/m}^2$). Les trois valeurs de flux sont 2.4, 3.5 et 5.0 MW/m^2 . La Figure 4.18 montre le résultat d'une simulation pour un flux d'éclairement de 5 MW/m^2 avec une RTC de $1.75 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2\text{K/W}$ et avec la courbe k2 de conductivité thermique. Dans le cas d'essai sans fumée, la valeur de flux *thermique* introduite dans le modèle est égale au flux d'éclairement multiplié par le coefficient d'absorption du matériau (0.86), mesuré dans le chapitre 2. Pour un flux supérieur à 7 MW/m^2 , la valeur de flux thermique équivalent est calculée à partir des résultats du paragraphe 4.3.3.

L'échantillon a été modélisé comme un parallélépipède de $20 \times 20 \times 12 \text{ mm}^3$, sur un porte-échantillon cylindrique en acier inoxydable avec une épaisseur de 2 mm et un rayon de 50 mm. Une température de 298 K a été imposée sur la face arrière du porte-échantillon.

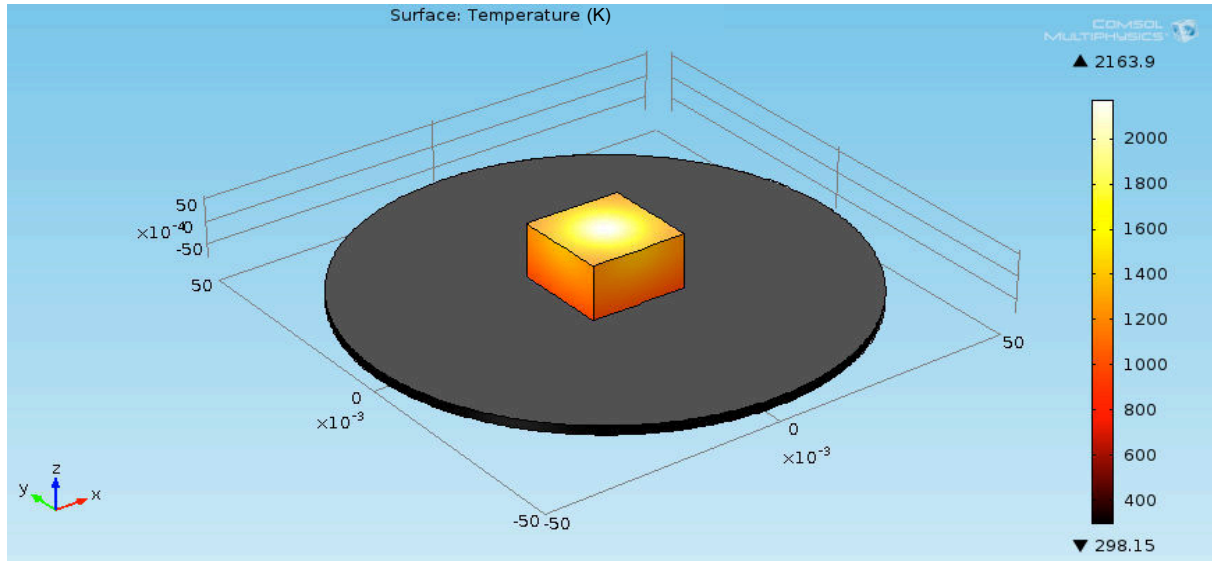


Figure 4.18 Résultat d'une simulation avec COMSOL[®] pour un flux d'éclairement de 5 MW/m², avec une RTC de 1.75·10⁻³ m²K/W et avec la courbe k2 de conductivité thermique (température en K).

La courbe de température sur l'axe de l'échantillon est obtenue en utilisant l'outil *Line Graph* dans le menu *1D Plot Group*.

Pour comparer les résultats du modèle COMSOL[®] avec les données expérimentales (thermocouples et pyromètre), il faut introduire un indice pour évaluer l'erreur du modèle. Dans ce travail, il a été choisi le RMSEP (*root mean square error percentage*). Cette grandeur représente la racine de l'erreur quadratique moyenne relative en pourcentage :

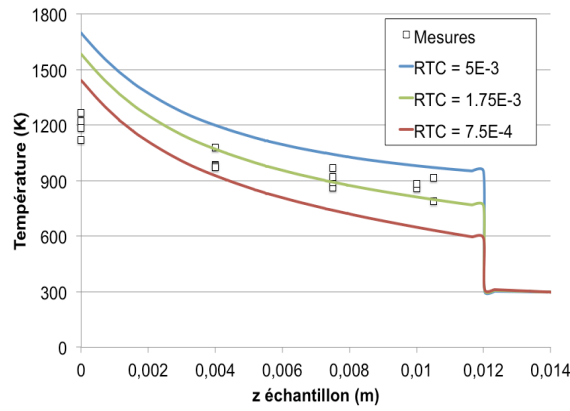
$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \left(\frac{x_{i,mesure} - x_{i,COMSOL}}{x_{i,mesure}} \right)^2}{N}} \quad (4.19)$$

Cette expression est calculée pour chaque courbe qui est présentée dans ce paragraphe, pour évaluer la meilleure valeur de RTC et la meilleure courbe de conductivité thermique dans le domaine d'*oxydation passive* ($\Phi_e < 6 \text{ MW/m}^2$), quand la fumée ne perturbe pas les mesures de température de surface. Ensuite les valeurs choisies de RTC et k , sont utilisées pour calculer le champ thermique dans le domaine d'*oxydation active* ($\Phi_e > 6 \text{ MW/m}^2$), quand la fumée empêche les mesures de température de surface par pyrométrie.

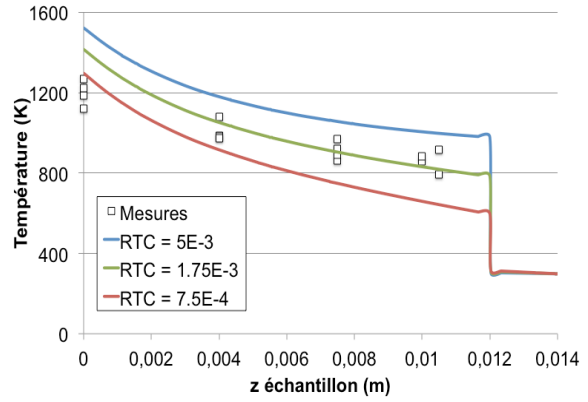
Les résultats des simulations dans le domaine d'*oxydation passive* sont présentés en Figure 4.19. Les erreurs pour les courbes en figure sont données dans le Tableau 4.2. La valeur de RTC qui donne l'erreur plus faible est 1.75·10⁻³ m²K/W, pour une courbe de conductivité thermique k2.

Pour comparer la différence d'erreur obtenue entre les mesures par pyrométrie et avec thermocouples, une deuxième analyse de l'erreur est faite. Les résultats sont présentés dans les Tableau 4.3 (k1) et Tableau 4.4 (k2). En général, les mesures par thermocouples donnent une erreur moins importante, exception faite pour la première valeur de RTC. Les mesures optiques sont toujours inférieures aux valeurs calculées avec COMSOL[®] : ce résultat est

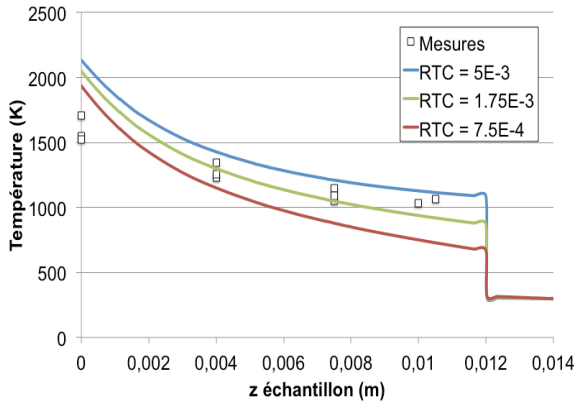
vraisemblablement lié à l'état de surface du matériau, qui évolue avec la température, avec comme conséquence une variation de l'émissivité. Cette variation peut jouer à la fois sur la mesure et sur le modèle.



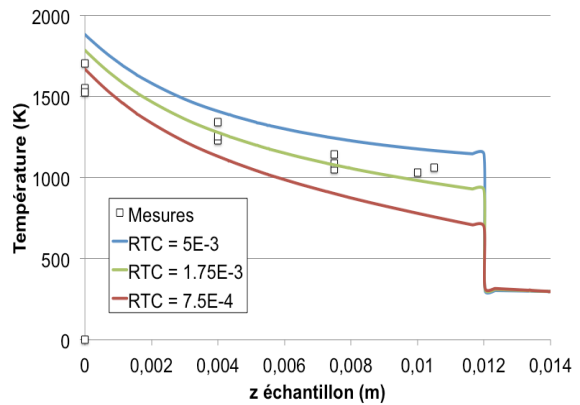
$$\Phi_e = 2.4 \text{ MW/m}^2, k1$$



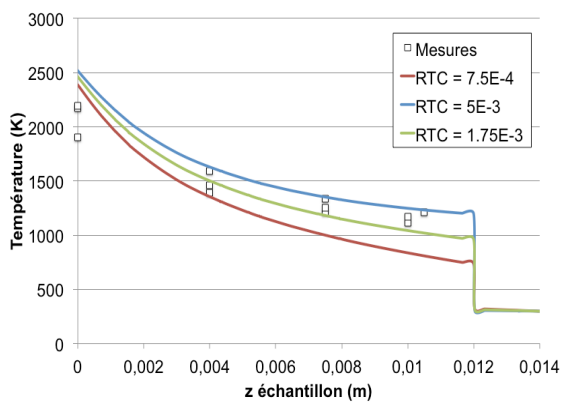
$$\Phi_e = 2.4 \text{ MW/m}^2, k2$$



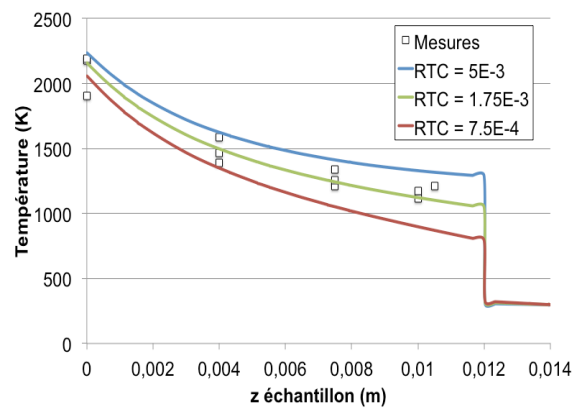
$$\Phi_e = 3.5 \text{ MW/m}^2, k1$$



$$\Phi_e = 3.5 \text{ MW/m}^2, k2$$



$$\Phi_e = 5.0 \text{ MW/m}^2, k1$$



$$\Phi_e = 5.0 \text{ MW/m}^2, k2$$

Figure 4.19 Résultats de la simulation avec COMSOL[®] pour trois valeurs de RTC (en $\text{m}^2\text{K/W}$) et deux courbes de conductivité thermique et comparaison avec les mesures expérimentales obtenues par pyrométrie à pointage laser.

Flux d'éclairement (MW/m ²)	Courbe de conductivité	RMSEP %		
		RTC 1	RTC 2	RTC 3
2.4	k1	19.8	17.8	25.9
	k2	16.9	11.0	20.8
3.5	k1	20.1	16.3	20.7
	k2	15.5	8.0	15.1
5.0	k1	20.0	12.4	14.1
	k2	15.5	6.1	12.6

Tableau 4.2 Racines des erreurs relatives moyennes en pourcentage (RMSEP) pour les courbes présentées en Figure 4.19, en fonction du flux solaire d'éclairement, de la courbe de conductivité thermique (k1 ou k2) et de la RTC (RTC 1 = $7.50 \cdot 10^{-4}$ m²K/W, RTC 2 = $1.75 \cdot 10^{-3}$ m²K/W, RTC 3 = $5.00 \cdot 10^{-3}$ m²K/W).

Flux d'éclairement (MW/m ²)	Type de mesure	RMSEP %		
		RTC 1	RTC 2	RTC 3
2.4	Thermocouple	19.3	7.4	17.2
	Pyromètre	21.5	33.1	42.5
3.5	Thermocouple	19.1	6.4	11.6
	Pyromètre	22.5	29.5	34.8
5.0	Thermocouple	21.0	8.6	9.9
	Pyromètre	16.5	19.8	22.4

Tableau 4.3 RMSEP pour les courbes présentées en Figure 4.19, en fonction du flux solaire d'éclairement, de la RTC et du type de mesure (thermocouple ou pyromètre), pour une courbe de conductivité thermique k1.

Flux d'éclairement (MW/m ²)	Type de mesure	RMSEP %		
		RTC 1	RTC 2	RTC 3
2.4	Thermocouple	18.6	6.1	17.7
	Pyromètre	9.9	19.2	28.0
3.5	Thermocouple	17.6	4.3	13.2
	Pyromètre	7.2	13.5	19.4
5.0	Thermocouple	17.5	5.4	13.2
	Pyromètre	6.6	7.8	10.3

Tableau 4.4 RMSEP pour les courbes présentées en Figure 4.19, en fonction du flux solaire d'éclairement, de la RTC et du type de mesure (thermocouple ou pyromètre), pour une courbe de conductivité thermique k2.

Les mesures par thermocouples confirment que la RTC qui donne l'erreur la plus faible est celle égale à $1.75 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2\text{K/W}$. De plus, elles confirment que la meilleure corrélation entre les mesures et le modèle est obtenue avec la courbe de conductivité thermique k_2 .

Ces valeurs, obtenues dans le domaine d'oxydation passive, sont utilisées pour modéliser le comportement du système en oxydation active. L'extrapolation du comportement du matériau dans cette région doit aussi prendre en compte les résultats obtenus dans le paragraphe 4.3.3, pour corrélérer un flux thermique équivalent au flux d'éclairement. Dans ce domaine, les mesures de température par pyrométrie ne sont pas disponibles, comme déjà expliqué précédemment.

Ces résultats sont présentés en Figure 4.20 pour un flux d'éclairement de 6.5 MW/m^2 et de 9.8 MW/m^2 . Les erreurs (RMSEP) obtenues sur les deux courbes sont respectivement de 3.9% et 5.5%, c'est à dire du même ordre de grandeur que celui des erreurs obtenues dans le domaine d'oxydation passive.

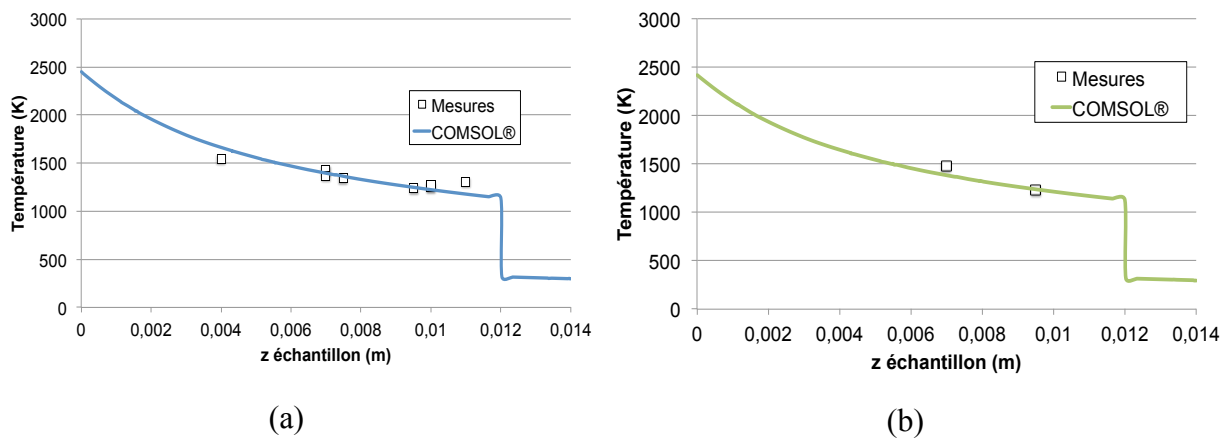


Figure 4.20 Résultats de deux simulations dans le domaine d'oxydation active pour un flux d'éclairement de 6.5 MW/m^2 (a) et de 9.8 MW/m^2 (b) et une durée de 90 secondes.

4.3.4.3. Conclusion

L'objectif initial de cette modélisation était de proposer une loi de corrélation entre la température de surface et le flux d'éclairement dans le domaine d'oxydation active. Cela est nécessaire pour exprimer la perte de masse du microbéton en fonction de la température de surface et pouvoir faire une étude plus approfondie.

Cette courbe est présentée en Figure 4.21. Un comportement linéaire est observé, comme dans le cas des mesures pyrométriques présentées dans le paragraphe 4.3.1 :

$$T_p(K) = 173.7 * \Phi_{thE} + 1319.6 \quad (4.20)$$

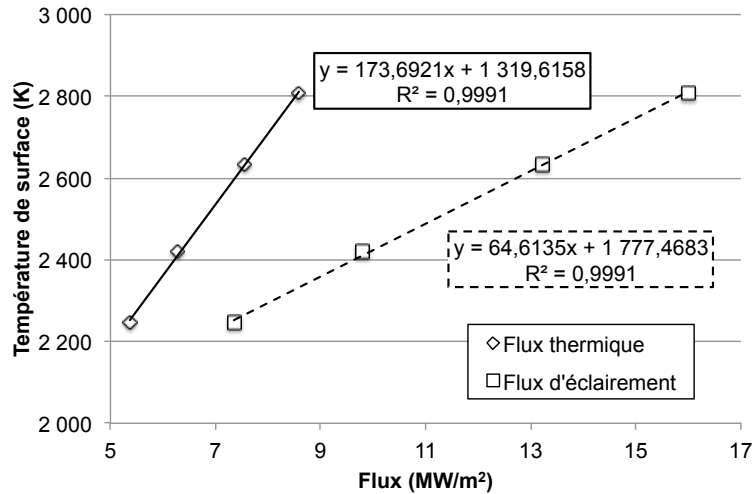


Figure 4.21 Corrélation entre la température de surface et le flux appliqué à l'échantillon (flux d'éclairage et thermique).

Sur la base de cette corrélation, une courbe de perte de masse en fonction de la température de surface sera présentée pour le microbéton MBs1200 dans le paragraphe 4.4. Cette courbe sera interprétée à l'aide d'un calcul thermodynamique réalisé avec le logiciel GEMINI® et d'observations en microscopie optique et en MEB.

4.4. Cinétique d'oxydation du microbéton

Les résultats du paragraphe 4.3 permettent de faire une corrélation entre les valeurs du flux thermique et de la température de surface de l'échantillon. La perte de masse est donc exprimée en fonction de ce dernier paramètre, ce qui permet d'analyser le comportement du matériau avec un calcul thermodynamique. La Figure 4.22 montre les résultats obtenus pour une durée d'essai de 90 secondes. Une courbe similaire est présentée en Annexe E, pour le microbéton MBs700 en fonction du flux solaire d'éclairage.

Trois régions de comportement sont observées :

- Région I : la perte de masse est nulle, pour une température inférieure à 2130 K ;
- Région II : domaine de perte de masse linéaire, avec une pente de $-0.0011 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K}$, pour une température comprise entre 2130 et 2650 K ;
- Région III : le comportement est encore linéaire, mais avec une pente de $-0.0065 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K}$. Cette région est observée pour une température supérieure à 2650 K.

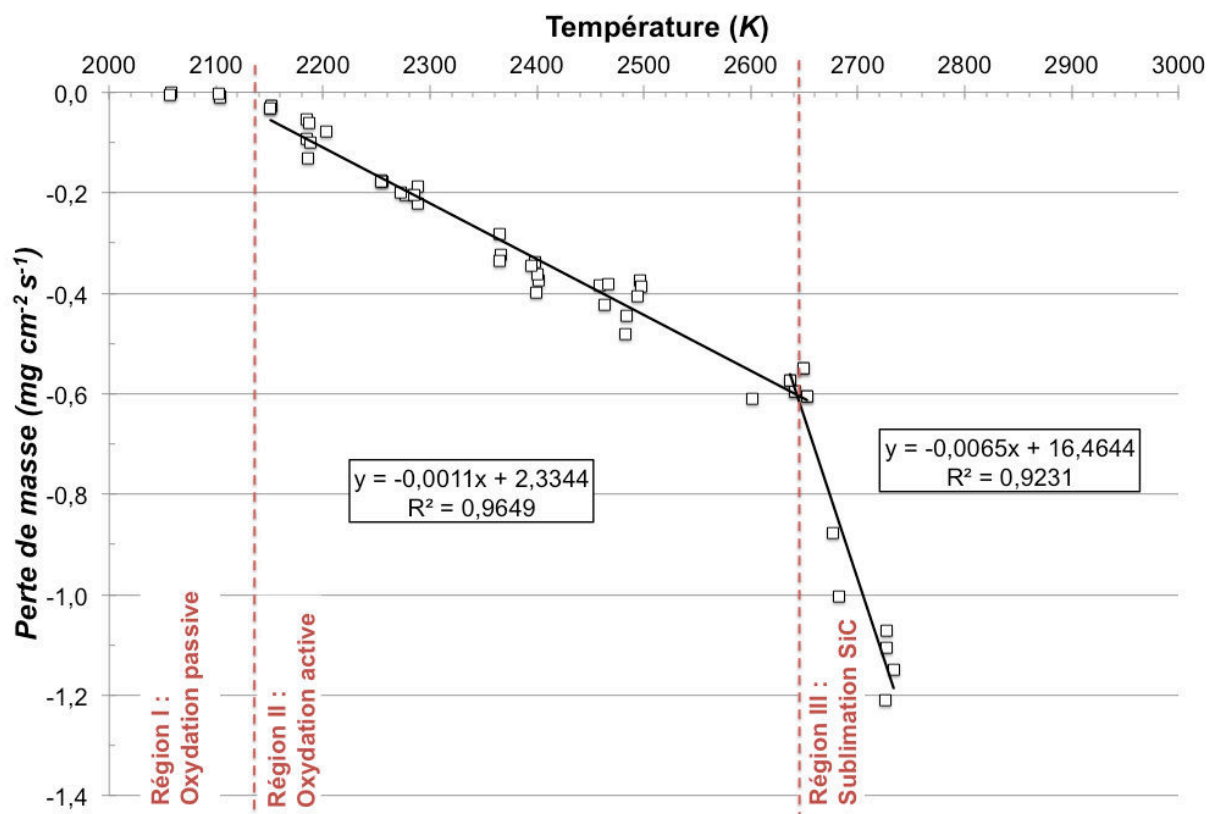


Figure 4.22 Cas du microbéton MBs1200 : perte de masse après 90 secondes en fonction de la température de surface calculée avec le modèle COMSOL®.

La première région correspond au domaine d'oxydation passive du carbure de silicium, comme observé avec les mesures de température par pyrométrie. Dans ce domaine, un gain de masse est normalement observé après quelques heures de test, mais dans ce cas les durées sont trop courtes.

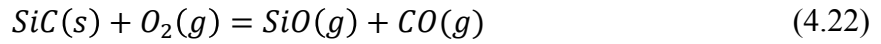
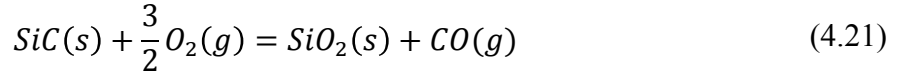
Le phénomène d'oxydation active démarre au-delà de la température de transition de 2130 K, avec une perte de masse linéaire en fonction de la température, qui est liée à la réaction 4.1. Un changement de pente est observé au-delà de 2650 K. La pente dans le troisième domaine vaut 6 fois celle dans le deuxième domaine.

4.4.1. Analyse des résultats avec calcul thermodynamique GEMINI®

Pour mieux comprendre ce changement un calcul à l'équilibre thermodynamique a été réalisé avec le logiciel GEMINI® (Gibbs free Energy MINimization). L'équilibre thermodynamique permet d'identifier les espèces chimiques qui sont en équilibre à chaque température, mais il ne permet pas d'analyser la cinétique d'oxydation active. Il s'agit donc d'un outil intéressant pour évaluer à quelle température les phénomènes de changement de phase ou d'évaporation et/ou sublimation ont lieu.

Il s'agit d'un calcul thermodynamique isotherme et isobare. Il est effectué entre 1500 et 3000 K, avec un pas de calcul de 100 K. La pression totale du système est fixée à 84 kPa. Le troisième paramètre qu'il faut considérer dans le calcul est la composition de l'atmosphère gazeuse, la composition molaire du microbéton étant connue.

La fraction molaire d'azote dans cette atmosphère n'influe pas sur les résultats finaux, parce qu'il s'agit d'un gaz inerte. Le choix le plus important est la fraction molaire d'oxygène introduite dans le calcul. Les équations 4.21 et 4.22 représentent respectivement les réactions d'oxydation passive et active du carbure de silicium contenu dans le microbéton [86] :



Ces équations montrent que les rapports entre les molécules d'oxygène et de SiC consommées sont respectivement de 1.5 et 1. Si le rapport entre les nombres de moles d'oxygène et celles de SiC introduites dans le calcul est égal ou supérieur à ces valeurs, le carbure de silicium ne sera pas présent à l'équilibre. Dans le cas réel, l'oxygène de l'atmosphère n'a pas accès à la totalité des moles de carbure de silicium, parce que les phénomènes d'oxydation se développent à l'interface entre les grains de SiC et l'atmosphère.

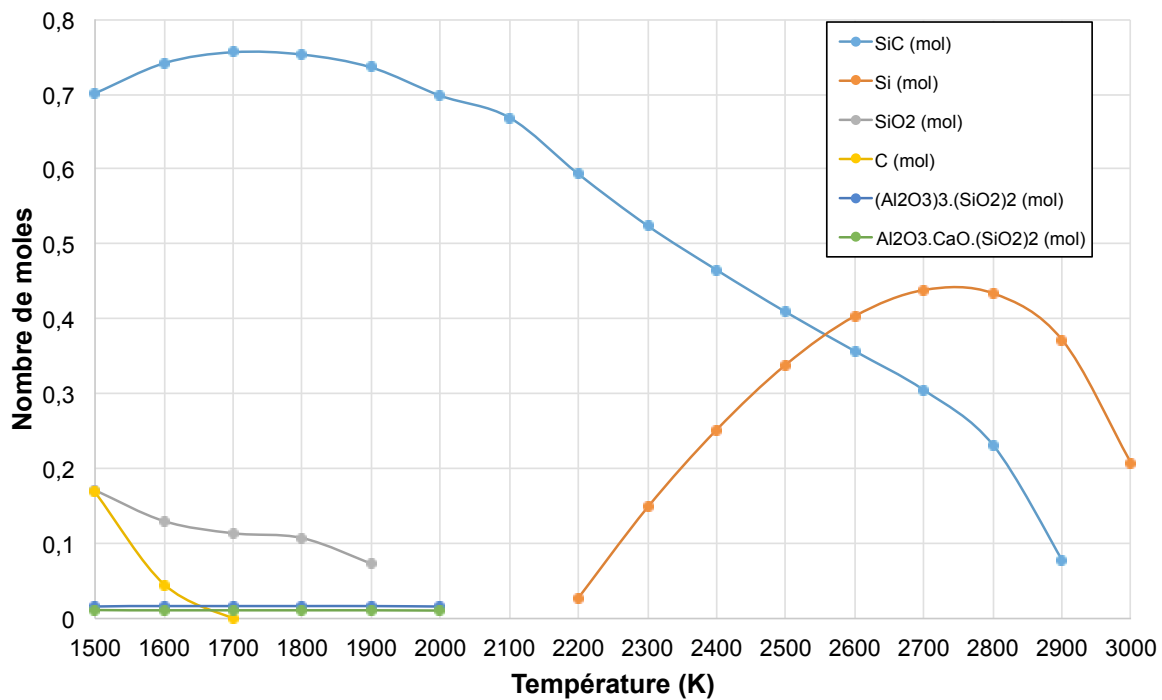
Sur la base de ces considérations, la composition en moles de l'atmosphère introduite dans le calcul est la suivante, basée sur une étude menée au laboratoire PROMES :

<i>Espèce chimique</i>	<i>Nombre de moles</i>
Al ₂ O ₃ (solide)	0.061
SiC (solide)	0.89
CaO (solide)	0.011
SiO ₂ (solide)	0.037
N ₂ (gazeux)	0.8
O ₂ (gazeux)	0.2

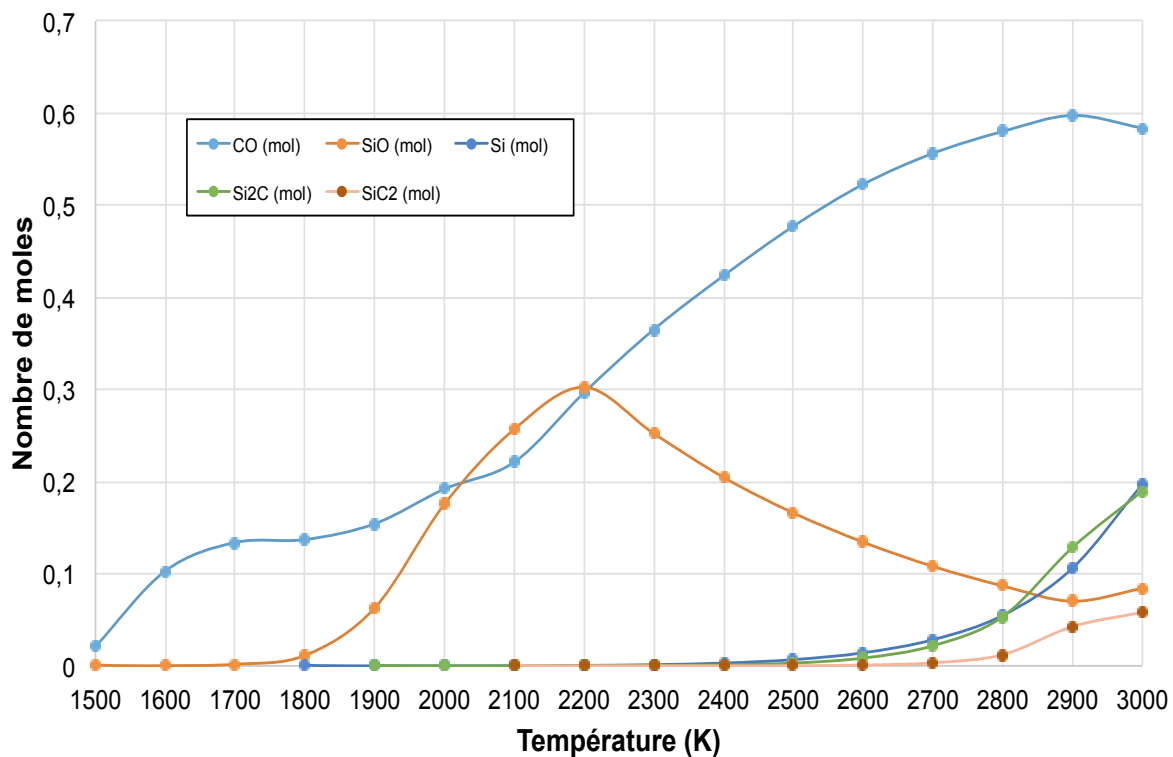
Tableau 4.5 Composition molaire introduite dans le code GEMINI[®] pour la simulation de l'équilibre thermodynamique.

Le rapport entre les nombres de moles d'oxygène et de SiC est de 0.225. En utilisant ce rapport, il y aura du carbure de silicium qui ne sera pas oxydé à haute température. Cela permet de comprendre le changement de comportement du SiC au-delà de 2650 K. Les résultats de ce calcul ne représentent pas la cinétique d'oxydation, mais plutôt la stabilité à l'équilibre thermodynamique de chaque espèce.

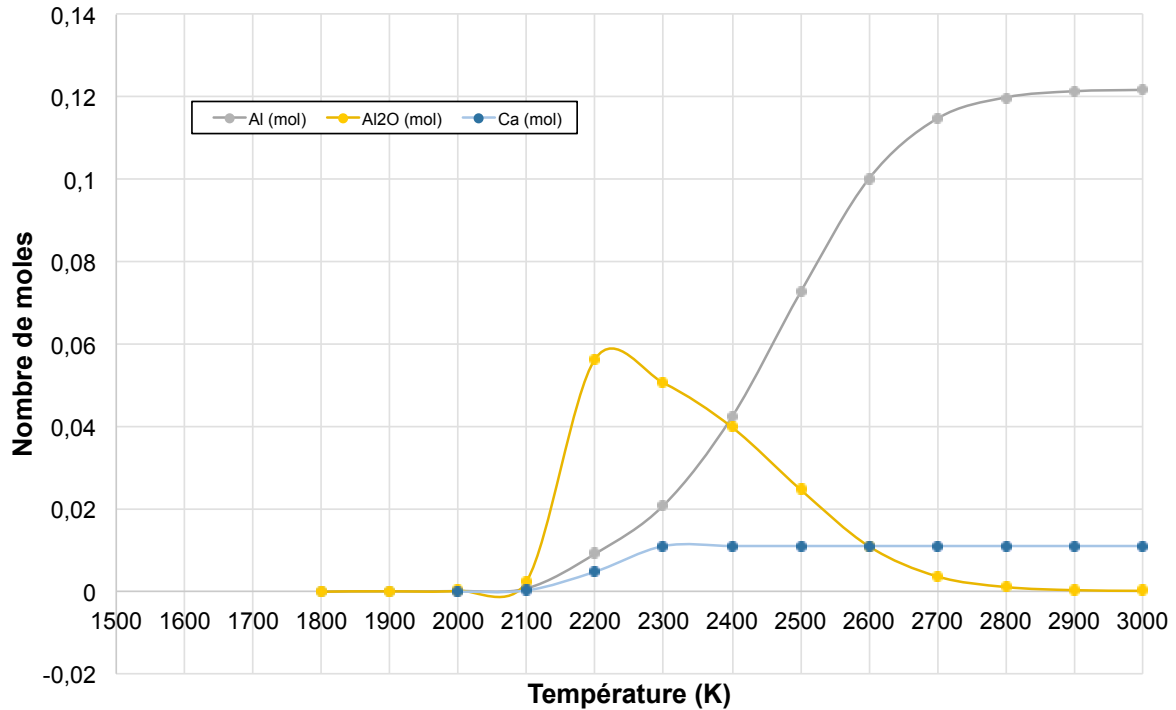
Dans les résultats du calcul, les produits gazeux et les espèces solides sont séparés en deux diagrammes.



(a)



(b)



(c)

Figure 4.23 Résultats du calcul GEMINI[®] : espèces solides (a) et produits gazeux du SiC (b) et du ciment (c).

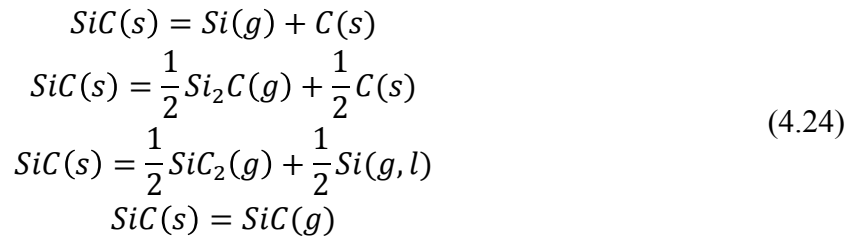
Les résultats relatifs au carbure de silicium montrent que la réaction d'oxydation passive commence déjà à 1500 K, avec production de CO jusqu'à 2000 K. La silice formée dans ce domaine est stable jusqu'à 1900 K. Ainsi les espèces solides du ciment ne sont plus stables au-delà de 2000 K. Pour ce qui concerne les produits gazeux du SiC, le CO se forme à partir de 1500 K pendant la réaction d'oxydation passive ; le SiO apparaît à partir de 1800 K. En accord avec l'article de Dawi et al. [86], la transition entre l'oxydation passive et l'oxydation active peut être définie comme le moment où :

$$p^e(\text{SiO}) = p^e(\text{CO}) \quad (4.23)$$

Cette transition est observée en Figure 4.23 (b) pour une température légèrement supérieure à 2000 K. Cependant un équilibre entre les deux pressions partielles de SiO et de CO est observé jusqu'à 2200 K. C'est pour cela que la température de transition peut être positionnée entre 2000 K et 2200 K. Dans ce domaine, une perte de masse démarre entre 2000 et 2100 K (Figure 4.23 a), pour ensuite augmenter entre 2100 et 2200 K. Cela montre que la transition peut être effectivement localisée entre 2000 et 2200 K. Les résultats expérimentaux montrés en Figure 4.22 donnent une température de transition de 2130 K, qui se trouve dans ce domaine de valeurs.

À partir de 2200 K, la pression partielle de SiO diminue, conséquence de la formation de silicium métallique, observé en Figure 4.23 (a), qui apparaît dans les grains de SiC. Des images MEB seront présentées dans le prochain paragraphe pour confirmer cette réaction.

À partir de 2600 K commence la réaction de sublimation du SiC, avec formation de Si, Si₂C et SiC₂ gazeux. La *sublimation* (ou *volatilisation*) du carbure de silicium peut provenir des suivantes équations [104] :



où les notations *s*, *g* et *l* indiquent l'état de la matière, respectivement solide, gazeux ou liquide.

En conséquence, une diminution ultérieure du nombre de moles de SiC est observée à partir de 2600 K. Les résultats des mesures de perte de masse montrent effectivement un changement de comportement au-delà de 2600 K, avec une perte de masse 6 fois plus importante à 2730 K, par rapport au domaine compris entre 2130 K et 2650 K.

Les résultats des Figure 4.23 (b) et (c) montrent que la fumée produite lors de l'oxydation active est constituée par un mélange d'espèces gazeuses, comme observé dans le paragraphe 4.2.2. À 2300 K, en plein régime d'oxydation active, la phase gazeuse est constituée par SiO, CO, Al, Ca et Al₂O.

Les observations faites en analysant les résultats des essais de perte de masse et du calcul thermodynamique, doivent être vérifiées à partir d'observations d'images faites au microscope optique et au MEB. Le prochain paragraphe présentera une synthèse des observations faites.

4.4.2. *Évolution de la microstructure du microbéton en fonction de la température de surface*

Pour une température inférieure à 2130 K, le matériau subit une oxydation de type passive, comme expliqué par plusieurs auteurs dans la littérature [67], [98], [99]. Les Figure 4.24 et Figure 4.25 montrent respectivement les images MEB prises avec un détecteur GAD (Gaseous Analytical Detector), d'un échantillon de microbéton MBs1200 à l'état initial et d'un autre échantillon de microbéton MBs1200 testé à 1600 K, pendant 90 secondes. Des microstructures similaires sont observées dans les deux cas. La différence principale entre les deux est une partielle réparation des microfissures surfaciques dans l'échantillon testé à 1600 K, liée à une formation de phases liquides dans le ciment.

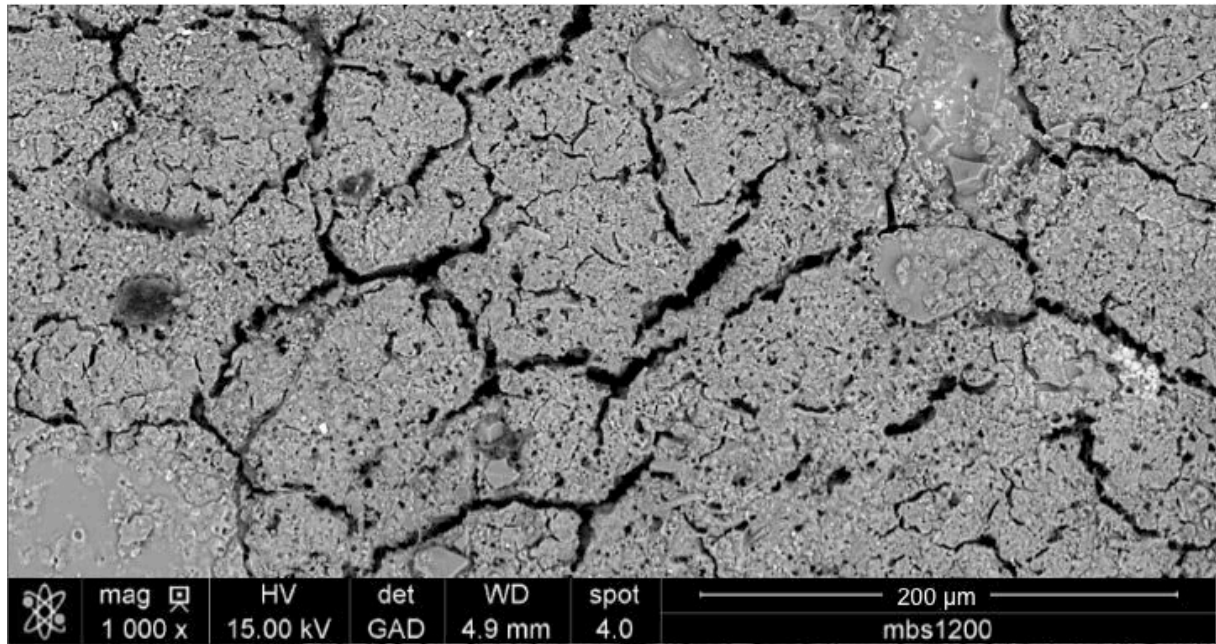


Figure 4.24 Microstructure du microbéton MBs1200 observée au MEB à l'état initial.

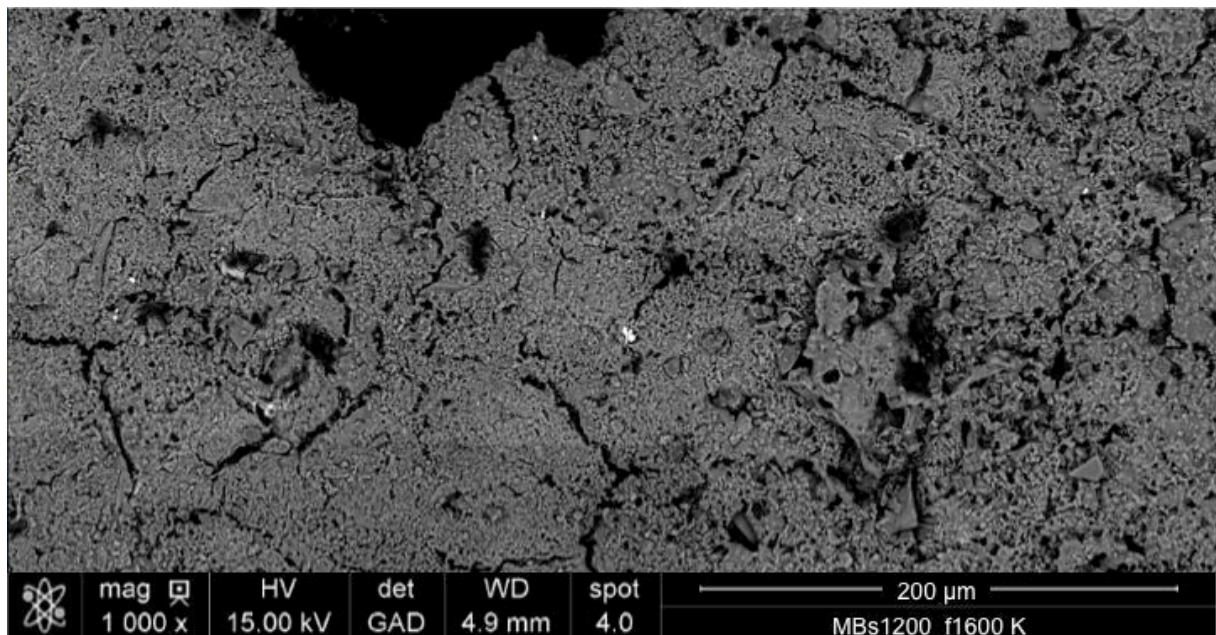


Figure 4.25 Microstructure du microbéton MBs1200 testé à 1600 K.

4.4.2.1. Observations dans la Région II

Les deux échantillons observés précédemment ne montrent pas de signes d'oxydation, ni de fusion. Cela n'est pas le cas pour les échantillons testés sous haut flux solaire ($\Phi_e > 6 \text{ MW/m}^2$). La Figure 4.26 montre la surface d'un échantillon de microbéton MBs1200 qui a atteint une température en surface de 2400 K, lors d'un essai sous 9.6 MW/m^2 , pendant 90 secondes. La microstructure est complètement différente de celle observée sur les deux échantillons précédents.

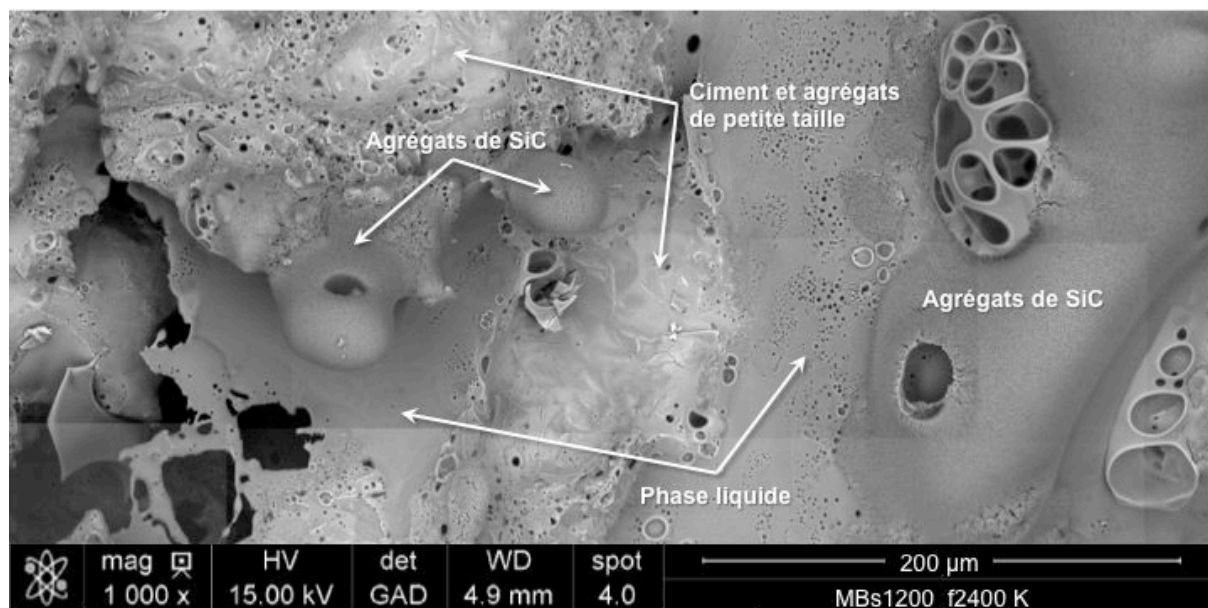
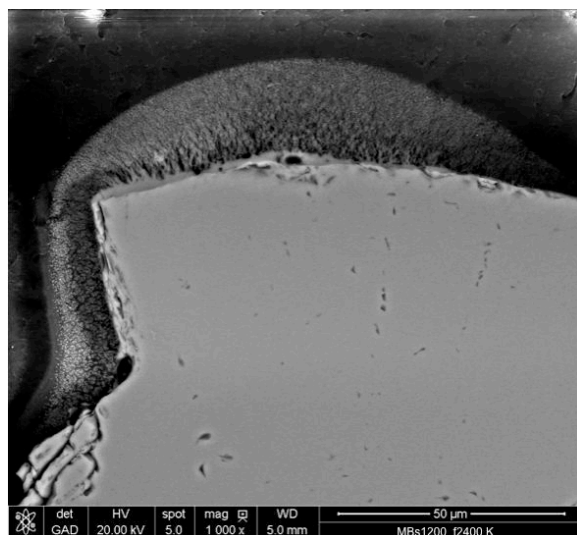


Figure 4.26 Échantillon de microbéton MBs1200 testé pendant 90 secondes, sous un flux solaire d'éclairement de 9.6 MW/m^2 , avec une température maximale en surface calculée de 2400 K.

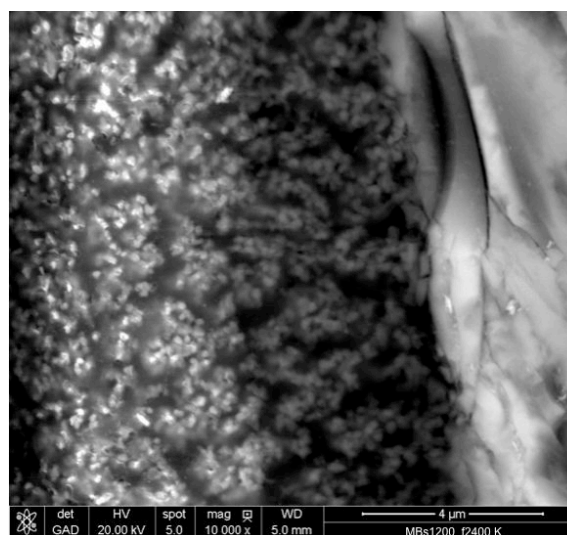
Sur la figure, plusieurs nouveaux éléments de microstructure peuvent ainsi être identifiés :

- Des agrégats de SiC en régime d'oxydation active ;
- Des phases liquides générées par le ciment ;
- Un mélange de phases liquides et d'agrégats de petite taille.

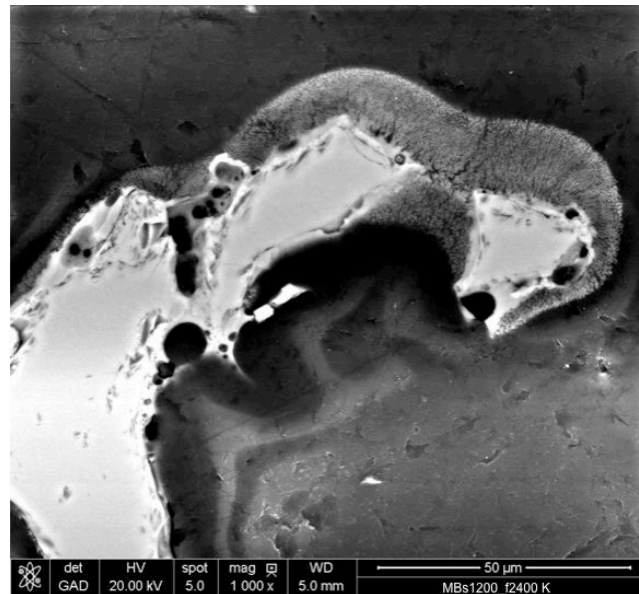
Ces structures peuvent mieux être comprises en regardant un échantillon en coupe.



(a)



(b)



(c)

Figure 4.27 Agrégats de SiC dans le microbéton MBs1200 testé pendant 90 secondes, sous un flux d'éclairement de 9.6 MW/m^2 , avec une température en surface calculée de 2400 K. Observations en coupe, enrobée et polie.

Des agrégats de carbure de silicium en coupe sont visibles sur la Figure 4.27. Les images révèlent que l'oxydation active produit des structures en "forme de couronne" sur les agrégats, avec une structuration de la matière en direction radiale. Tous les agrégats qui ont été en contact avec l'oxygène de l'air présentent ce type d'aspect pour une température comprise entre 2130 K et 2650 K. Les images (a) et (c) montrent les agrégats [88] ; l'image (b) montre un détail de la "couronne d'oxydation" sur l'agrégat de l'image (a). Il est également possible d'observer des microfissures dans les agrégats, vraisemblablement générées par les chocs thermiques auxquels le matériau a été soumis. La Figure 4.28 permet de visualiser les résultats d'une cartographie EDS réalisée sur une coupe d'un échantillon testé à 13.5 MW/m^2 . La température de surface calculée dans ce cas est de 2630 K.

À ce niveau de température, l'échantillon est en régime d'oxydation active. La "couronne" sur les agrégats de carbure de silicium est constituée d'oxygène (en violet) et de silicium (vert). Cela confirme que les "couronnes" sont bien le résultat de l'oxydation active du SiC et de la formation d'oxyde de silicium. Le ciment n'est pas présent dans cette couronne : les résultats de la cartographie excluent la présence d'aluminium (en rouge), et donc d'alumine, qui constitue $70\%_m$ du ciment. Les résultats de la cartographie permettent aussi de repérer la matrice cimentaire (riche en aluminium et oxygène), qui remplit les interstices entre les agrégats de carbure de silicium.

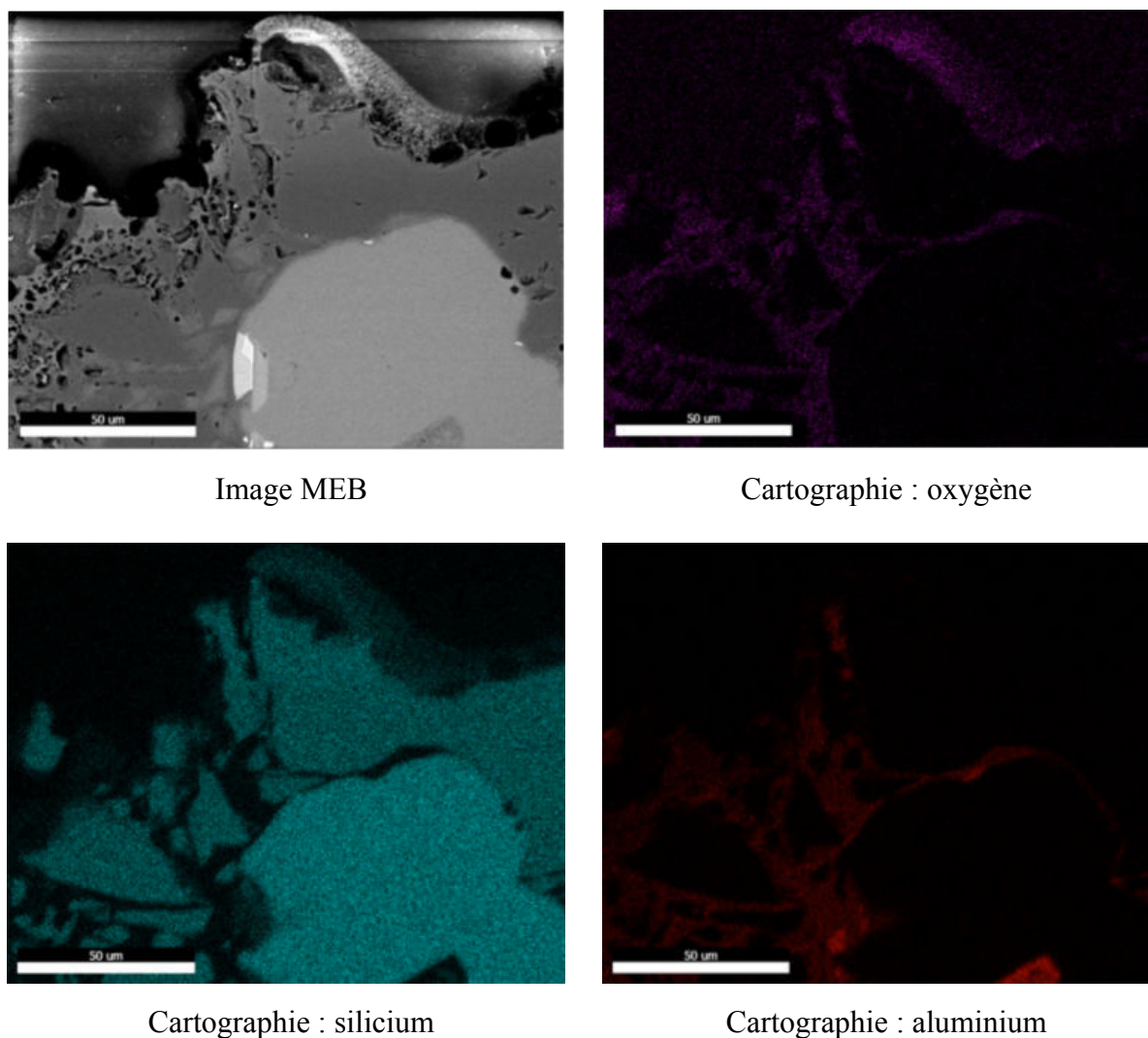


Figure 4.28 Image MEB et cartographies élémentaires d'un échantillon de microbéton MBs1200, testé à 13.5 MW/m² (2630 K) pendant 90 secondes, en coupe (enrobée et polie).

La Figure 4.27 révèle des agrégats de grande taille ; cependant le matériau est composé aussi par des agrégats qui peuvent atteindre un diamètre inférieur à 80 µm, comme présenté au chapitre 2. À haute température, ces agrégats de petite taille forment des structures complexes avec le ciment et les phases liquides. La Figure 4.29 permet de visualiser de telles structures. Il s'agit d'éléments microstructuraux similaires à ceux observés en Figure 4.26, en surface de l'échantillon. Des agrégats plus petits sont immergés dans une matrice formée par les phases liquides du ciment. En effet, il peut être considéré qu'à cette température le ciment ne sera formé que de phases liquides. Dans certaines régions de la Figure 4.26, les phases liquides forment une couche lisse et dense, ces zones étant moins riches en agrégats. Les bulles observées dans ces régions sont générées par l'oxydation en profondeur des agrégats de SiC.

Les porosités observées dans les images sont générées par la diffusion de l'oxygène vers l'intérieur du matériau et par la réaction d'oxydation active, qui produit les espèces SiO et CO gazeuses. L'oxygène diffuse dans les phases liquides en ébullition, à cause d'une forte

différence de concentration, en oxydant aussi les agrégats qui se trouvent plus en profondeur dans le matériau.

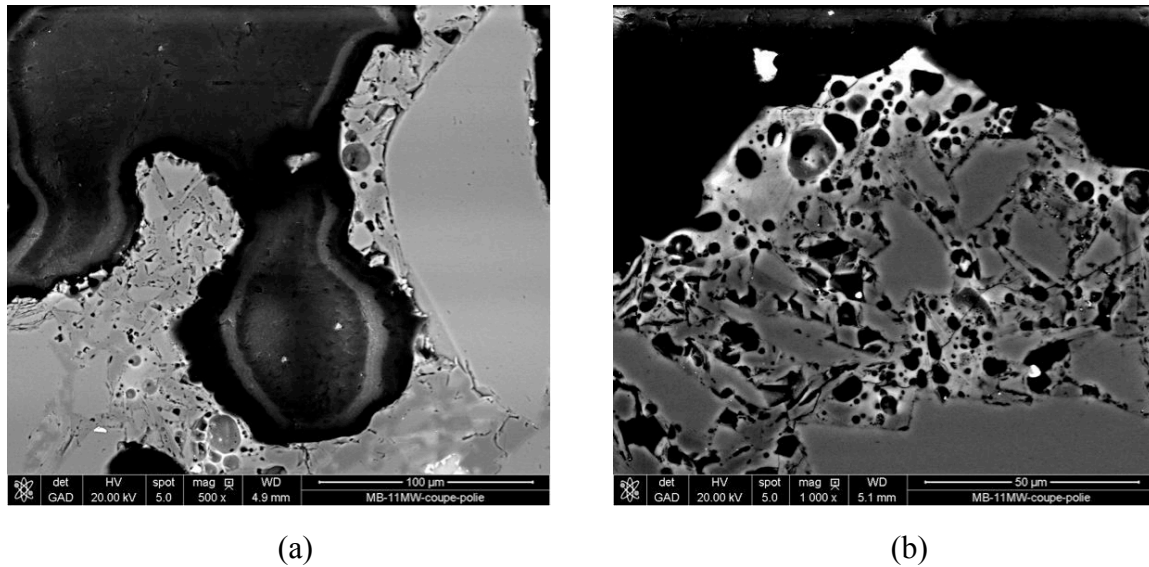


Figure 4.29 Échantillons de microbéton MBs1200, testés à 9.9 MW/m² (2400 K) pendant 90 secondes, coupe (enrobée et polie).

L'ensemble des images considérées jusqu'à maintenant a permis de décrire les détails des transformations de phase qui se sont produites localement. Il est maintenant intéressant de considérer des vues plus macroscopiques, en particulier pour estimer l'épaisseur de matériau affectée par l'oxydation.

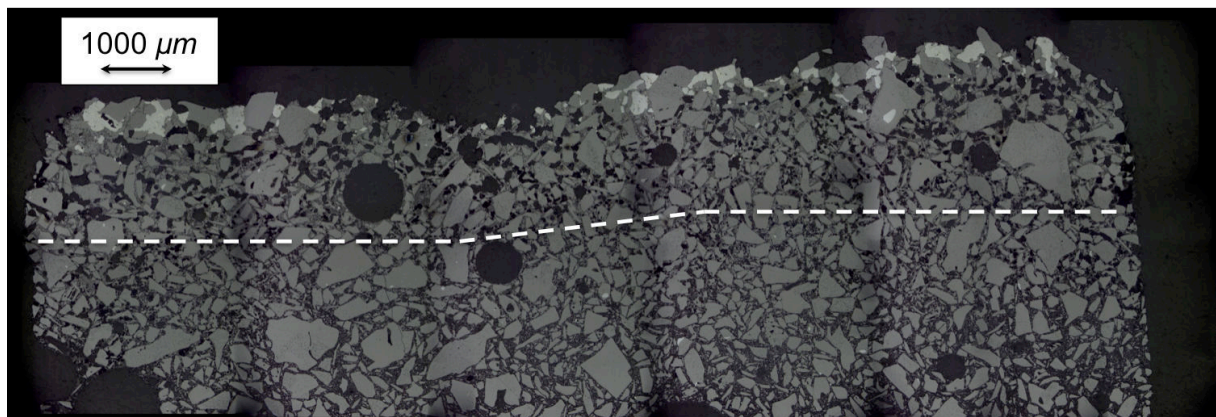


Figure 4.30 Image en microscopie optique d'un échantillon de microbéton MBs1200, testé à 11 MW/m² (2470 K), pendant 90 secondes.

L'image en microscopie optique de la Figure 4.30 met en évidence une oxydation très importante en surface, comme déjà observé avec les images MEB. Cependant une porosité liée à la diffusion de l'oxygène peut être observée jusqu'à 2 mm de profondeur dans la région centrale de l'échantillon, plus affectée que les autres régions. Cette image montre aussi la formation d'une phase plus claire en surface de l'échantillon, que l'analyse EDS révèle être plus riche en silicium.

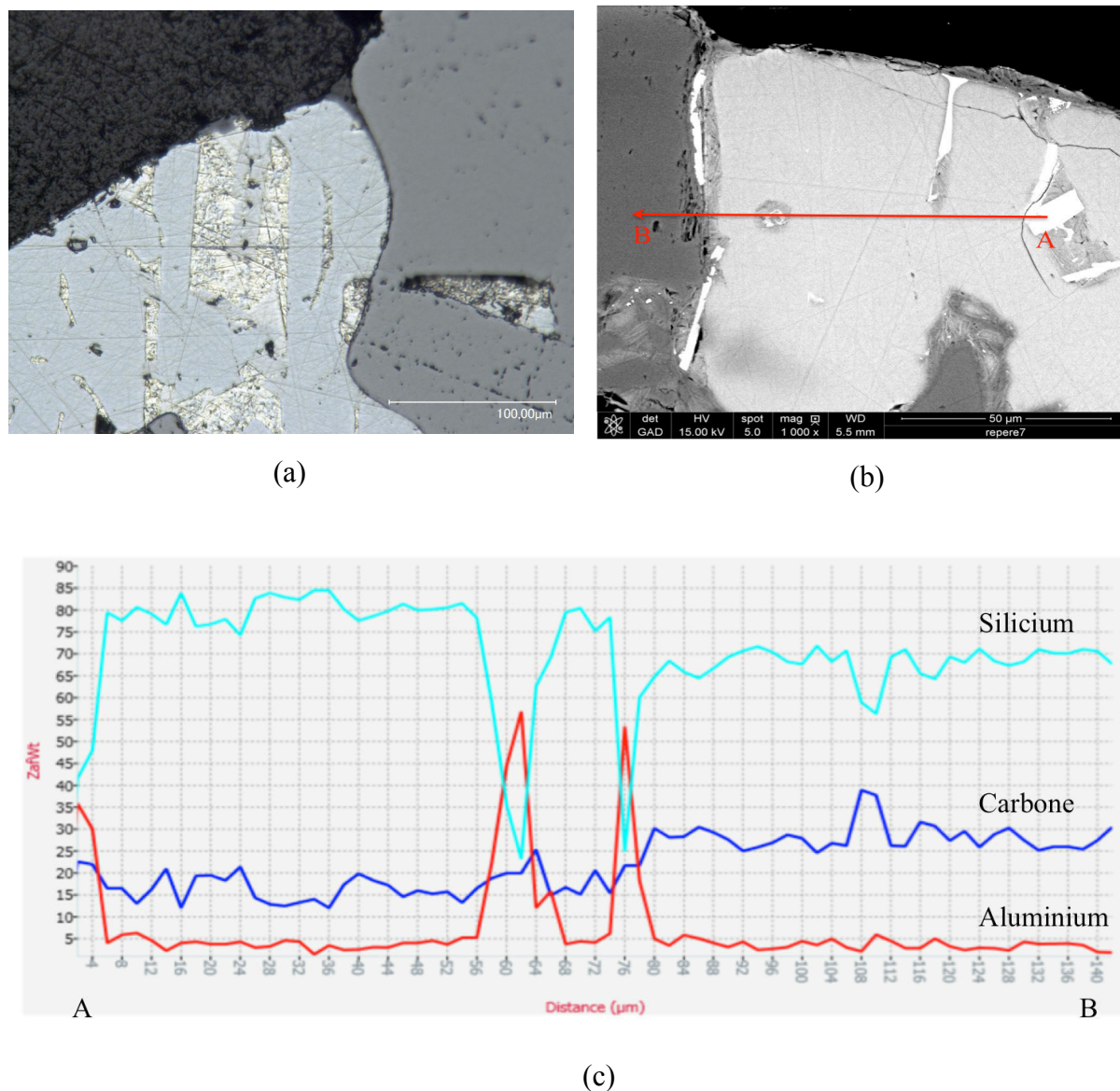


Figure 4.31 Observation et analyses de la phase claire observée dans un échantillon de microbéton MBs1200, testé à 11 MW/m^2 (2470 K) pendant 90 secondes : image en microscopie optique (a), image MEB (b) et analyse EDS sur la ligne (AB) de l'image MEB (c).

Le profil d'analyse EDS (Figure 4.31 c) réalisé le long de la ligne rouge de la Figure 4.31 b, met en évidence que la phase plus claire est plus riche en silicium et moins en carbone. Le calcul GEMINI[®] avait montré qu'à ce niveau de température (2500 K), une partie du silicium dans le microbéton est présent sous forme de silicium métallique. Cela peut donc être considéré comme le résultat de cette transformation. L'image (a) en microscopie optique de cette phase montre l'état de surface du silicium métallique, après découpe. Il apparaît très brillant et avec multiples rayures, provoquées par la découpe à la scie diamantée, utilisée pour couper les échantillons.

4.4.2.2. Observations dans la Région III

Pour un flux d'éclairement supérieur à 13.5 MW/m^2 , correspondant à une température en surface calculée de 2650 K , les échantillons changent de comportement, avec une perte de masse qui augmente d'un facteur 6. La cause de cette différence de comportement est visible en Figure 4.32, qui montre la coupe d'un échantillon après un test de 90 secondes à 2730 K .

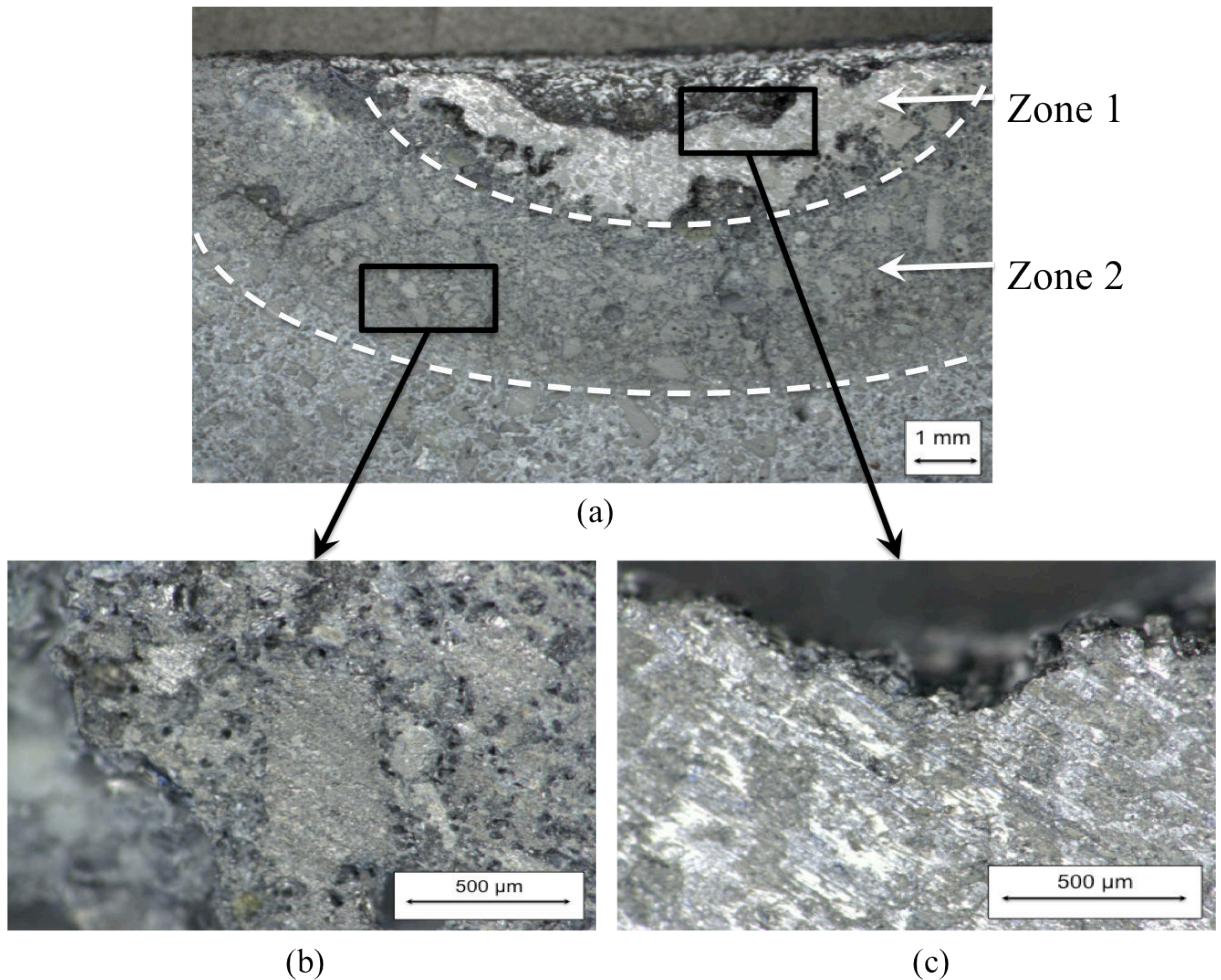


Figure 4.32 Images en microscopie optique de la coupe d'un échantillon de microbéton MBs1200, testé à 15 MW/m^2 (2730 K) durant 90 secondes : vue complète du cratère (a), vue de la zone de fusion des phases liquides (b) et vue de la zone de formation de silicium métallique (c).

Trois zones peuvent être identifiées :

- Zone 1. Un cratère très prononcé avec formation d'une couche de phase claire riche en silicium ;
- Zone 2. Une zone de fusion du ciment ;
- Zone 3. Une zone non affectée par le flux.

Dans les échantillons testés à 2400 K , la formation de petites régions claires, plus riches en silicium par rapport aux agrégats de SiC , peut être observée. Dans cet échantillon, une couche épaisse de cette phase claire atteint une épaisseur entre 1 et 2 mm (zone 1). Une zone fondue de forte épaisseur est observée en sous couche, de l'ordre de 2-3 mm (zone 2). Le

phénomène qui fait augmenter la perte de masse, est la sublimation du carbure de silicium, avec la formation d'un cratère très prononcé dans le centre de l'échantillon. La profondeur de ce cratère est de l'ordre de 1 mm au centre.

Le calcul GEMINI[®] montrait qu'à 2730 K le carbure de silicium et le silicium métallique, présents en surface de l'échantillon, donnent lieu à des réactions de sublimation, avec formation de Si, Si₂C et SiC₂ gazeux. Ces réactions sont la cause principale de cette augmentation de la perte de masse dans la Région III.

La Figure 4.33 montre une surface fortement transformée et très poreuse ; les agrégats de SiC ne peuvent être plus identifiés avec certitude, même si certaines zones montrent des "couronnes d'oxydation" typiques, déjà observées à 2400 K. Les porosités sont maintenant produites par l'oxydation active du carbure de silicium (SiO et CO), par l'ébullition des phases liquides du ciment (Al, Ca) et par la sublimation du SiC (Si, Si₂C, SiC₂).

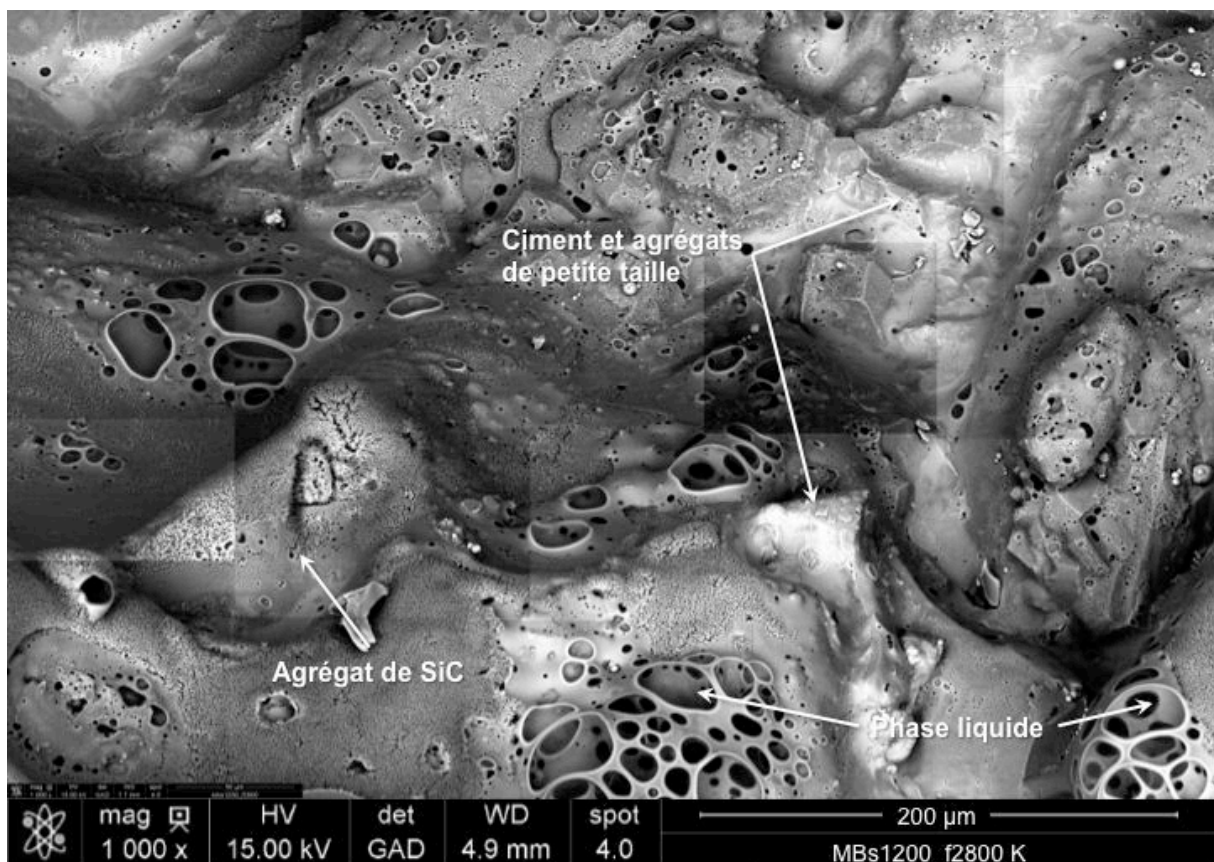


Figure 4.33 Surface d'un échantillon de microbéton MBs1200, testé à 15 MW/m² (2730 K), pendant 90 secondes.

Il est encore possible de reconnaître des structures formées par les agrégats de petite taille et par le ciment fondu et des phases liquides en ébullition.

La Figure 4.34 présente le même échantillon en coupe. Il est possible d'observer que la microstructure du microbéton ne présente plus les porosités du ciment à l'intérieur, mais seulement des agrégats de carbure de silicium très compacts, entourés par les phases liquides du ciment. Il s'agit d'une couche très dense, générée par les hautes températures atteintes en surface. La diffusion de l'oxygène dans la microstructure est donc plus difficile, et c'est pour

cela que l'oxydation n'est plus observée en profondeur dans l'échantillon (Figure 4.32 b) comme dans le cas des échantillons testés à 2400 K.

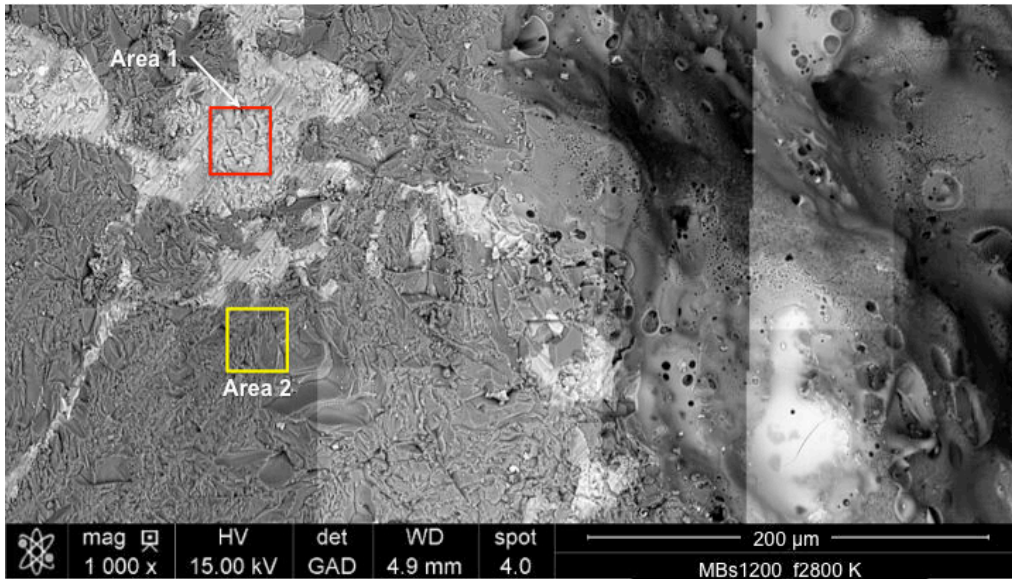


Figure 4.34 Coupe d'un échantillon de microbéton MBs1200, testé à 15 MW/m^2 (2730 K), pendant 90 secondes : centre du cratère de la Figure 4.32.

Des zones plus claires sont ainsi observées dans la coupe. Une analyse EDS des régions contenues dans les carrés jaune (Area 1) et rouge (Area 2) a été faite pour mettre en évidence la différence de composition de ces régions par rapport aux régions plus foncées. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.6. L'analyse montre que la phase claire dans le microbéton est très riche en silicium et pauvre en carbone, indiquant la très probable présence de silicium métallique dans la zone plus claire.

Élément chimique	% _m Area 1	% _m Area 2
C	7.4	29.1
O	3.3	3.3
Al	2.1	1.8
Si	87.2	65.8

Tableau 4.6 Analyses EDS de deux zones (en Figure 4.34) dans le microbéton testés à 2730 K, réalisées à 8 kV.

Les résultats de ce paragraphe peuvent être utilisés pour formuler une description phénoménologique du comportement à l'oxydation du microbéton en fonction de la température de surface. Cela représente le sujet du prochain paragraphe.

4.4.3. Description phénoménologique du comportement à l'oxydation

Sur la base des observations faites sur le matériau une description du comportement est proposée en fonction de la température. En particulier trois régions de comportement ont été détectées.

Région I

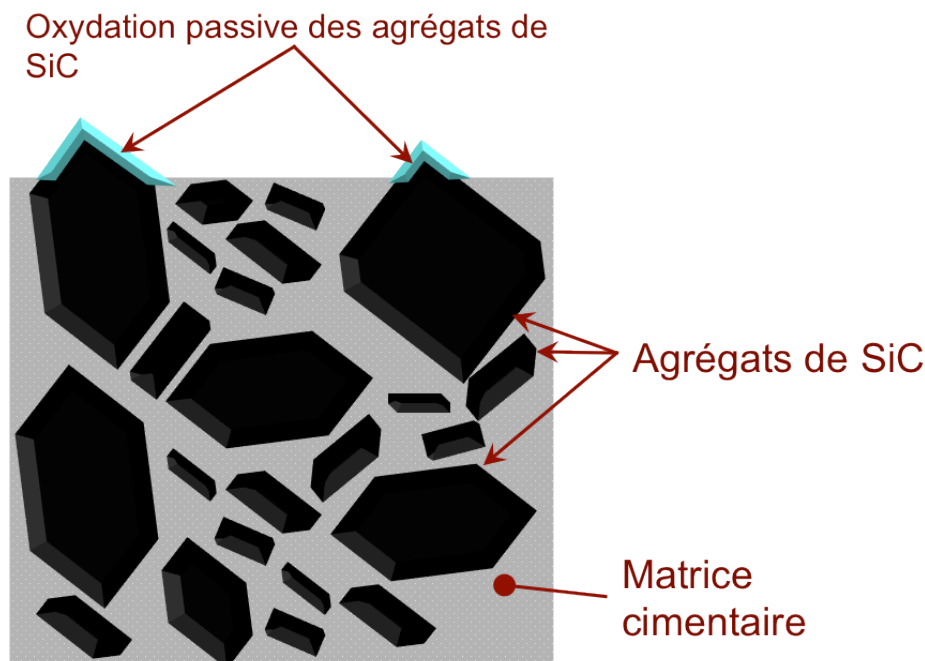


Figure 4.35 Oxydation dans la région I ($T < 2130$ K) avec oxydation passive de SiC.

La Région I est un domaine d'oxydation passive des agrégats de carbure de silicium. Elle est définie pour une température de surface inférieure à 2130 K. Dans ce domaine, les agrégats de carbure de silicium en contact avec l'atmosphère sont couverts par une couche très mince de silice, résultat de l'oxydation passive du SiC. Cette couche croît en fonction du temps suivant une loi parabolique. Dans le cas des tests d'oxydation de 90 secondes, cette couche n'a pas une épaisseur importante. Des phases liquides commencent à se former. Une réparation des microfissures est observée.

Région II

Pour une température comprise entre 2130 K et 2650 K, les agrégats de carbure de silicium passent en régime d'oxydation active. La Figure 4.36 synthétise le comportement du microbéton dans ce domaine de température.

À partir de 2130 K, la couche de silice n'est plus stable sur les agrégats de carbure de silicium. L'oxygène a donc libre accès aux agrégats de SiC. L'oxydation produit des structures en forme de couronne sur la surface des agrégats, avec production de SiO et CO. L'alumine contenue dans le ciment passe en phase liquide. Cette dernière sera en ébullition, avec formation de Ca, Al₂O et Al gazeux.

L'oxygène de l'atmosphère diffuse dans les phases liquides à cause du gradient de concentration, en attaquant les agrégats de carbure de silicium en profondeur. Les produits de l'oxydation en profondeur font le parcours inverse.

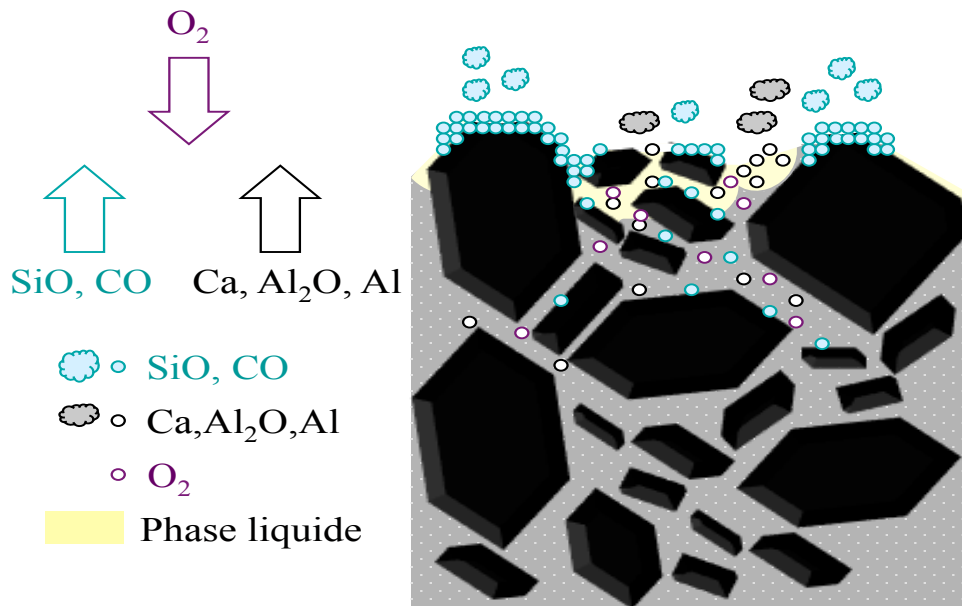


Figure 4.36 Oxydation dans la région II, avec oxydation active du SiC et formation de phases liquides en quantité importante (2130 – 2650 K).

La diffusion de l'oxygène atteint une profondeur de 2-3 mm, avec une légère augmentation de porosité ; au-delà la microstructure observée est celle du microbéton MBs1200.

Région III

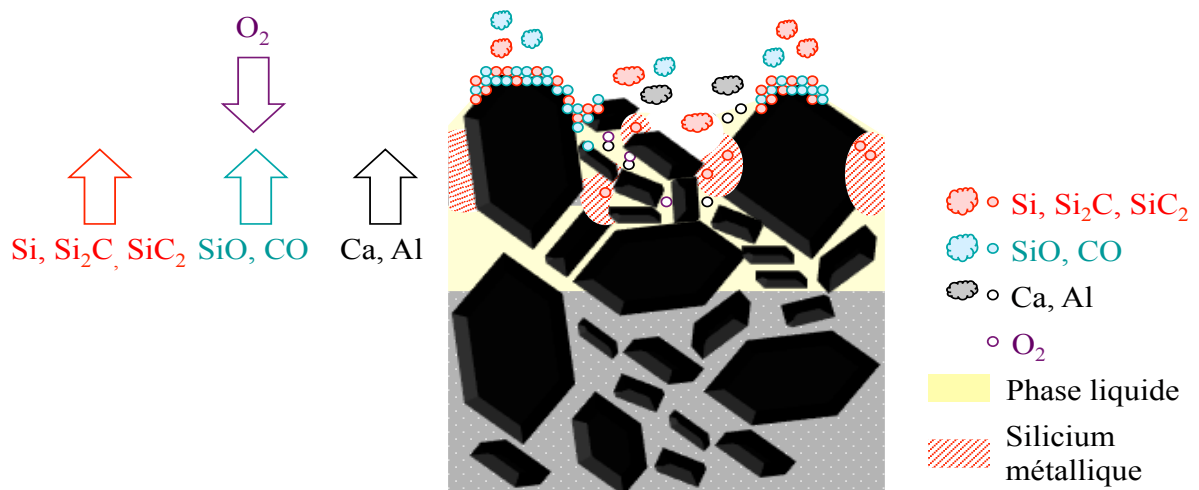


Figure 4.37 Oxydation dans la région III, avec sublimation du carbure de silicium et formation de silicium métallique ($T > 2650$ K).

Pour une température supérieure à 2650 K, la sublimation du carbure de silicium démarre, avec formation de Si, Si₂C et SiC₂ gazeux. À ce niveau de température, une partie du

silicium contenu dans les agrégats se transforme en silicium métallique. Le silicium gazeux est produit aussi à partir de l'ébullition de cette nouvelle phase présente dans le matériau.

Les phases liquides du ciment, riches en alumine, produisent du calcium et de l'aluminium gazeux. Le pourcentage d' Al_2O dans les gaz est nul à partir de 2800 K.

Deux zones peuvent être observées dans l'échantillon :

- Une première zone qui contient un mélange d'agrégats, de silicium métallique et de phases liquides du ciment, très compacte, dans laquelle le phénomène de sublimation a principalement lieu ;
- Une deuxième zone dans laquelle les phases liquides du ciment sont très développées.

La première zone observée est très compacte, avec peu d'interstice entre les agrégats. La diffusion de l'oxygène dans cette région est donc limitée. La zone 2 est donc une zone de fusion plus que d'oxydation. À 5-6 mm de la surface de l'échantillon, une microstructure classique est de nouveau observée.

La sublimation du SiC et du silicium métallique augmente d'un facteur 6 la perte de masse par rapport à la *Région II*. Cela produit un cratère beaucoup plus prononcé.

4.5. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude de la cinétique d'oxydation du microbéton stabilisé à 1200°C. Une première étude a montré que la perte de masse suit une loi linéaire en fonction du temps d'exposition pour un flux solaire d'éclairement entre 6 et 13.5 MW/m². En-dessous de 6 MW/m² la perte de masse est nulle, à cause du phénomène d'oxydation passive des agrégats de carbure de silicium. La perte de masse obtenue dans le microbéton est très inférieure à celle obtenue sur des échantillons de carbure de silicium fritté. Il s'agit d'un résultat important, qui peut ouvrir des perspectives intéressantes à l'utilisation de ce matériau dans les applications à très haute température. La perte de masse dans le microbéton entraîne la génération d'une intense fumée constituée par plusieurs espèces chimiques présentes dans le matériau (SiO, CO, Al, Ca, Al₂O). Cela empêche une mesure directe de la température. Un modèle COMSOL[®] a permis de corréliser le flux solaire appliqué à l'échantillon avec un flux thermique et donc à la température de surface des échantillons testés.

La deuxième partie de l'étude a permis de comprendre l'évolution de la microstructure du microbéton avec la température, à l'aide des résultats obtenus dans la première partie. Trois régions de comportement ont été observées :

1. Oxydation passive jusqu'à 2130 K, avec perte de masse nulle ;
2. Oxydation active jusqu'à 2650 K, avec perte de masse linéaire en fonction du temps ;
3. Sublimation et oxydation active au-delà de 2650 K, avec perte de masse linéaire en fonction de temps, incrémentée d'un facteur 6 par rapport à la région II.

Des observations MEB et en microscopie optique ont permis d'étudier l'évolution du matériau en surface et en coupe, avec étude des phénomènes d'oxydation, formation de phases liquides, formation de silicium métallique et sublimation des agrégats.

Une description phénoménologique du comportement à l'oxydation a été enfin proposée pour synthétiser l'évolution microstructurale étudiée dans la deuxième partie du chapitre.

L'environnement dans lequel le matériau a été testé est très différent par rapport à celui considéré dans le chapitre 5. Néanmoins, l'évolution de la microstructure et de la perte de masse en fonction de la température, permettront d'avoir une référence importante, pour pouvoir comprendre les dynamiques d'ablation au col de la tuyère.

Les résultats présentés dans ce chapitre sont exprimés en terme de perte de masse par unité de surface et de temps [$\text{mg}/\text{cm}^2\text{s}$]. L'ablation dans le prochain chapitre sera étudiée en terme de vitesse d'ablation [$\mu\text{m}/\text{s}$]. C'est pour cela qu'une courbe de régression de surface est présentée pour conclure ce chapitre. La vitesse de régression est obtenue à partir de la courbe de Figure 4.22. Les valeurs de perte de masse sont divisées par la masse volumique du microbéton ($2.58 \text{ g}/\text{cm}^3$). Le résultat est une vitesse de régression moyenne en $\mu\text{m}/\text{s}$.

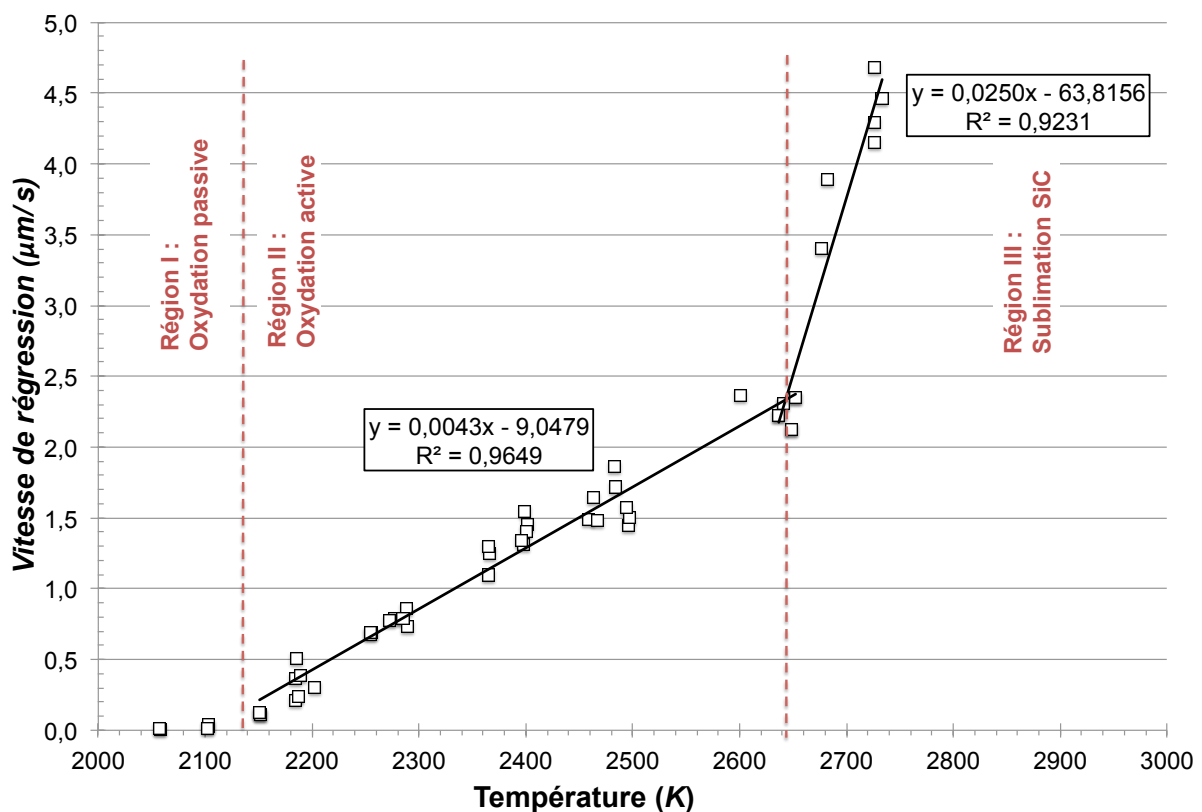


Figure 4.38 Vitesse de régression dans le microbéton MBs1200 en fonction de la température de surface.

Chapitre 5. – Étude expérimentale de la tuyère, modélisation et validation

5.1. Introduction

Ce chapitre concerne l'étude expérimentale et la modélisation du comportement de la tuyère du projet PERSEUS, testée dans le moteur hybride HERA, au centre Fauga de l'ONERA. Il est structuré en deux parties.

La première partie est consacrée à l'étude expérimentale de la tuyère en microbéton réfractaire. Trois tuyères ont été testées dans le moteur hybride HERA, constitué par un bloc de *polyéthylène* solide et du *protoxyde d'azote* liquide. L'environnement gazeux généré par ces deux réactifs, le niveau de pression et surtout la vitesse d'écoulement des gaz, sont des conditions très différentes par rapport à celles des tests présentés dans le chapitre 4 ; elles seront déterminées avec le logiciel libre RPA (*Rocket Propulsion Analysis*) [5], en introduisant comme paramètres d'entrée le rapport des aires à l'entrée du convergent et à la sortie du divergent, et le rapport de mélange moyen, obtenu à partir des deux pesées du pain de polyéthylène avant et après le tir. Les courbes de pression en chambre de combustion obtenues lors des trois tirs seront présentées. Ces courbes permettent, à partir de l'équation du débit massique au col (équation 1.4, Chapitre 1), d'étudier l'évolution de la section transversale au col, et donc comprendre la dynamique du phénomène d'ablation. L'analyse des sections du col des tuyères permet de déterminer une vitesse d'ablation moyenne pour chaque tir. Des observations MEB permettront d'étudier l'état de surface du microbéton après le tir.

La deuxième partie du chapitre concerne la modélisation du comportement thermo-élastique-ablatable du microbéton constitutif de la tuyère. Le matériau est considéré élastique, linéaire et isotrope et les propriétés mécaniques utilisées dans le modèle sont basées sur les résultats obtenus dans les chapitres 2 (coefficient d'expansion thermique, masse volumique et chaleur spécifique, conductivité thermique), 3 (module d'Young) et 4 (courbe de conductivité thermique utilisée dans le modèle COMSOL[®]). Un premier modèle de cylindre multicouche creux a été développé avec la méthode des différences finies (sous MatLab[®]) et aux éléments finis (sous Abaqus[®]), afin de pouvoir déterminer l'incrément de temps et l'incrément spatial nécessaires pour faire converger la modélisation numérique. En particulier l'épaisseur ablatée représente le paramètre plus important et impose une étude de sensibilité raffinée. La modélisation de l'ablation a été implémentée dans le premier cas avec une condition de frontière mobile ; dans le modèle éléments finis, un sous-programme USDFLD a été utilisé pour changer les propriétés des éléments ablatés, en les rendant transparents aux flux thermiques appliqués à la surface. Les paramètres issus de la modélisation du cylindre sont appliqués à l'étude du comportement dans une géométrie plus complexe, dessinée à partir du plan de la première tuyère testée (projet PERSEUS 2012).

5.2. Essais sur les tuyères du projet PERSEUS à l'ONERA

Dans le cadre du projet PERSEUS du CNES, ce travail de thèse permettait 4 tirs au centre Fauga de l'ONERA avec un moteur hybride et en utilisant des tuyères entièrement réalisées en microbéton réfractaire à base de carbure de silicium. La méthode de réalisation des tuyères a été présentée dans le chapitre 2. Trois tirs ont déjà été exploités : le premier en septembre 2013 (HERA 15), les deuxième et le troisième en avril 2014 (HERA 17 et 18). Ce paragraphe est consacré à l'exploitation des résultats obtenus lors de ces tests, notamment au niveau de courbes de pression, analyse d'image et étude de l'état de surface.

5.2.1. Description des trois tirs effectués

Le premier tir a été effectué sur une tuyère conçue entièrement par des élèves des Mines d'Albi, pendant l'année scolaire 2011-2012. Les autres deux tirs ont été effectués sur une géométrie différente, basée sur les tuyères standard utilisées au Fauga. Le dernier tir est prévu pour le mois de septembre 2014 et ne sera pas présenté dans ce travail de thèse.

La première tuyère a été testée pendant 20 secondes sur le moteur HERA (tir numéro 15). La tuyère utilisée avait un diamètre au col initial de 18 mm, avec une couche d'isolant interposée entre le béton constituant la tuyère et le carter en alliage d'aluminium. Elle a été décrite en détail dans le chapitre 2. La Figure 5.1 montre les côtés convergent (a) et divergent (b) après le tir. L'intégrité de la tuyère après essai peut être observée. Le convergent est couvert d'une couche de produit de combustion, mais ne présente pas signes évidents de rupture. La section d'entrée est légèrement abîmée ; l'épaisseur dans cette zone était de l'ordre de 1 mm et cela peut avoir entraîné une érosion de matière par l'écoulement gazeux. Le côté divergent (figure b) montre deux fissures symétriques, qui partent de la zone de col. La zone de col montre aussi l'effet de la haute température sur le matériau : les phases liquides générées à haute température ont coulé de manière non homogène, à cause de l'effet de la gravité.

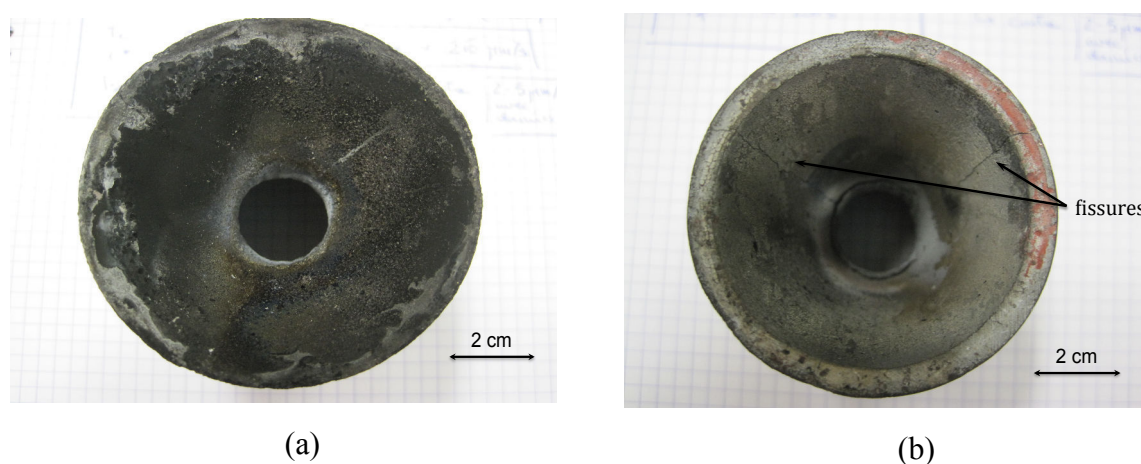


Figure 5.1 Première tuyère testée à l'ONERA (HERA 15). Côté convergent (a) et côté divergent (b) après 20 secondes de tir.

En effet ces phases liquides ont été entraînées par l'écoulement vers la section de sortie, mais un effet dû à la gravité a généré un écoulement vers le bas. La dissymétrie géométrique a eu comme effet de dévier le jet de gaz vers le haut, parfaitement visible en Figure 5.2.

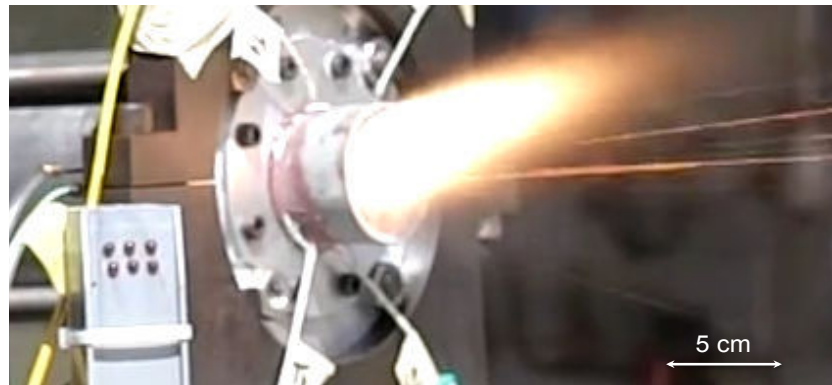


Figure 5.2 Déviation du jet d'écoulement gazeux initiée par une ablation non homogène du col de la tuyère (18 secondes de tir).

Cette image montre aussi des particules projetées en dehors de la tuyère. Il s'agit très probablement des produits de sublimation du carbure de silicium. La formation des deux fissures symétriques de la Figure 5.1 (b) peut être expliquée par deux hypothèses :

1. Les contraintes thermomécaniques générées par le champ thermique ont dépassé les valeurs de rupture, en générant donc des fissures ;
2. La déviation du jet vers le haut peut avoir généré un gradient thermique en direction tangentielle, provoquant deux fissures symétriques.

Un modèle 2D axisymétrique sera proposé dans la deuxième partie de ce chapitre, pour évaluer les contraintes thermomécaniques provoquées par le champ thermique. La deuxième hypothèse nécessite un modèle 3D, qui ne sera pas proposé dans ce travail de thèse ; cette deuxième hypothèse ne pourra ainsi pas être validée ou confirmée dans ce travail.

Il est intéressant de noter que la première tuyère a tenu mécaniquement pendant les 20 secondes de tir : cela représente un résultat très encourageant pour les futures applications de ce matériau. Néanmoins la déviation du jet provoquée par l'ablation non homogène du col représente un problème : la direction de la poussée ne reste pas parallèle à l'axe du moteur, mais dévie vers le bas, ce qui n'est en général pas acceptable pour un moteur. Pendant les 10 premières secondes de tir le jet n'a pas subi de déviation significative : ce résultat est très important, car il montre la possibilité d'utiliser ce matériau pour des durées inférieures à 10 secondes.

Les deux tests HERA 17 et 18 ont ensuite été réalisés sur une géométrie de tuyère différente. En particulier le diamètre est passé de 18 mm à 16 mm et la couche d'isolant n'a pas été utilisée.

Le test HERA 17 a eu une durée de 20 secondes, pendant laquelle une déviation du jet vers le haut a été observée, générée encore une fois par l'ablation non homogène du col de la tuyère, similaire à celle du tir HERA 15 (Figure 5.3 a). Une fois de plus les particules éjectées par la tuyère dans cette phase du tir sont observables. Après le tir, la tuyère présentait deux

types de fissures : longitudinales comme dans le cas du premier tir et circonférentielles, non observées dans le premier cas. La figure (b) montre la tuyère après essai. La fissure longitudinale a dans ce cas produit la rupture complète de la tuyère en deux parties. En particulier des dépôts noirs sont visibles dans la zone externe de la tuyère. Il s'agit des produits de combustion du tir, qui ont pénétré dans la fissure lors du tir : cela démontre que l'origine de la fissure se situe en zone froide de la tuyère, là où les contraintes de traction sont plus élevées [105]. La rupture circonférentielle peut être un problème lié à la nouvelle géométrie utilisée : un modèle thermomécanique serait nécessaire pour expliquer ce type de phénomène, probablement lié à un plus fort gradient thermique en direction longitudinale en fin de tir, ou encore à une fissure amorcée lors du démontage, car aucun dépôt de carbone n'est visible.

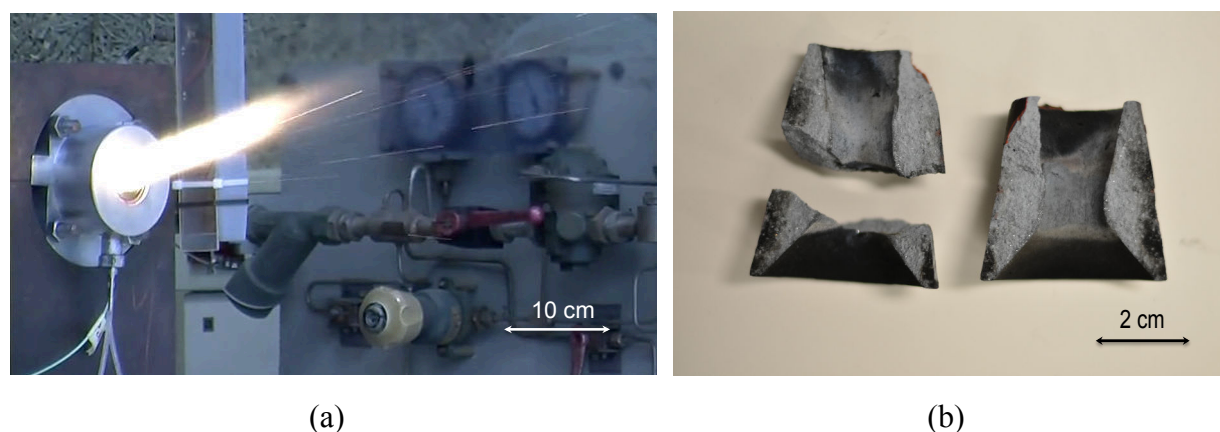


Figure 5.3 Détail du tir HERA 17 après 18 secondes, avec déviation du jet vers le haut (a). Tuyère après le test (b).

Le dernier test (HERA 18) a été réalisé sur une géométrie identique au deuxième tir. Cette fois-ci, par contre, le temps de fonctionnement du moteur a été réduit à 10 secondes, pour étudier l'état d'ablation au cours du tir.

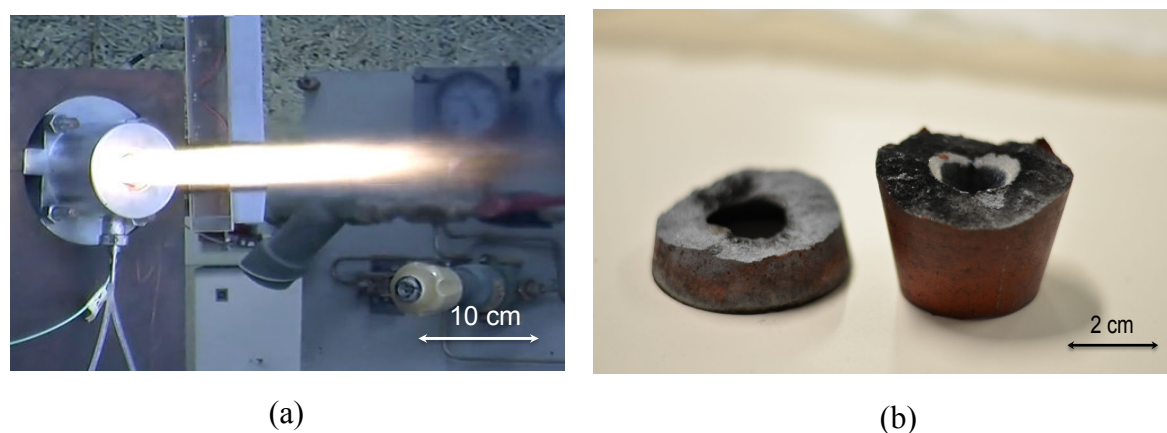


Figure 5.4 Détail du tir HERA 18 : le jet reste parallèle à l'axe du moteur sur toute la durée de fonctionnement (a). Tuyère après le test (b).

La Figure 5.4 montre la tuyère au cours du tir (a) et la tuyère après essai (b). Pendant les 10 secondes de l'essai, le jet reste parallèle à l'axe du moteur sans subir aucune déviation. La déviation du jet est donc provoquée par une ablation non homogène, qui n'est pas observée sur cette tuyère. En observant la tuyère après essai, les fissures longitudinales qui ont caractérisé les deux premiers tirs ne sont plus observables. Par contre une fissure circonférentielle a fait se séparer la pièce en deux morceaux. Dans la zone fissurée, des dépôts noirs sont observés : la fissure s'est donc produite lors du montage (en général effectuée en force) ou lors du tir et pas pendant le refroidissement.

Ces résultats expérimentaux font ressortir 4 points très importants :

1. l'ablation non homogène, observée pour des temps supérieurs à 10 secondes dans les deux premiers tirs, est la cause principale de la déviation du jet ;
2. la fissure longitudinale est provoquée par un probable gradient circonférentiel, généré par la déviation du jet ;
3. la rupture circonférentielle de la tuyère est typiquement liée à la deuxième géométrie de tuyère ;
4. les dépôts noirs observés dans les fissures font penser que ces dernières se sont produites avant ou lors du tir, et pas pendant le refroidissement.

5.2.2. Courbes de pression et vitesse d'ablation

La composition des gaz de combustion, la température et la pression au col, dépendent fortement du rapport de mélange obtenu lors de la combustion du polyéthylène avec le protoxyde d'azote, réactifs constituant le moteur hybride utilisé dans ces essais. Une valeur de ce rapport est obtenue directement avec la formule suivante :

$$\frac{O}{F} = \frac{\dot{m}_o \cdot \Delta t_c}{M_f} \quad (5.1)$$

où \dot{m}_o est le débit moyen d'oxydant lors du tir mesuré avec un débitmètre, Δt_c est le temps de combustion, M_f est la masse de polyéthylène utilisée lors du tir, obtenue par pesée avant et après essai. Cette valeur est introduite dans le logiciel RPA, avec la pression en chambre p_c , mesurée avec un capteur de pression, le rapport d'aire à l'entrée du convergent et à la sortie du divergent (A_c/A_t et A_e/A_t respectivement). Cela permet de résoudre l'écoulement gazeux dans le moteur et obtenir toutes les données relatives à l'essai.

Pour mesurer la pression de chambre pendant le tir, deux capteurs de pression sont utilisés : le premier est situé à côté de l'injecteur de comburant, le deuxième à côté de la tuyère. Ce deuxième capteur est moins précis, parce qu'il est situé à la sortie du moteur, où les dépôts des produits de combustion sur le capteur peuvent altérer la mesure. C'est pour cela que les courbes présentées ont été tracées avec les données du premier capteur. La Figure 5.5 montre les courbes de pression pour les trois tirs réalisés à l'ONERA.

Les trois courbes montrent un transitoire d'injection, avec une montée instantanée de pression jusqu'à une valeur de 0.4 MPa. Après cette première phase, le tir HERA 15 atteint une pression de 0.46 MPa, en restant stable pendant 9 secondes, pour ensuite diminuer

linéairement jusqu'à une pression de 0.3 MPa, après 20 secondes de tir. La courbe relative au tir HERA 17, au contraire, montre une augmentation de pression jusqu'à 0.5 MPa après 10 secondes de tir, pour ensuite descendre linéairement jusqu'à 0.3 MPa, comme pour le tir HERA 15. Le dernier test HERA 18 montre un comportement similaire à HERA 17, mais l'augmentation de pression est plus rapide, en atteignant une pression maximale de 0.56 MPa après 6 secondes de tir, pour diminuer linéairement jusqu'à 0.52 MPa. Ce dernier test a eu une durée de 10 secondes. Cela a été programmé pour étudier l'influence de l'ablation sur le comportement thermomécanique de la tuyère.

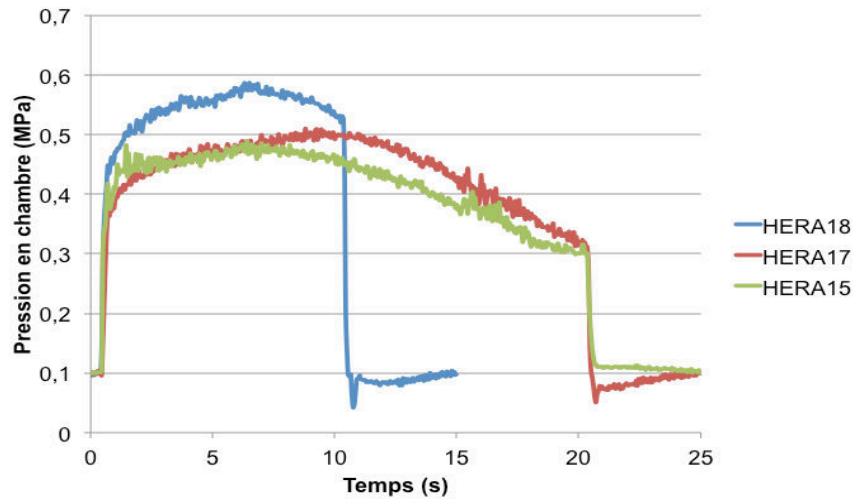


Figure 5.5 Courbes de pression en chambre de combustion pour les tirs HERA 15,17 et 18, en fonction du temps.

À partir de la valeur maximale de pression en chambre, du rapport de mélange calculé avec l'équation 5.1, et de la géométrie de la tuyère, les différents paramètres des trois tirs peuvent être calculés. Les résultats sont présentés dans le Tableau 5.1.

	HERA 15	HERA 17	HERA 18
p_c (MPa)	0.46	0.50	0.56
\dot{m}_o (g/s)	80.2	74.7	78.4
M_f (g)	133	175	103
Δt_C (s)	20.15	20.10	9.95
O/F	12.28	8.55	7.64
T_{ad_col} (K)	2780	2897	2902
p_t (MPa)	0.26	0.29	0.32
c^* (m/s)	1470	1536	1552
M_{sortie}	2.93	2.51	2.53

Tableau 5.1 Propriétés de l'écoulement pour les trois tirs effectués (c^* est calculée pour une expansion des gaz optimale).

Les rapports des aires, par rapport à la section de col A_t , à l'entrée du convergent (A_c/A_t) et à la sortie du divergent A_e/A_t , pour les deux géométries sont présentés dans le Tableau 5.2.

	A_c/A_t	A_e/A_t
Géométrie 1	6.36	7.11
Géométrie 2	10.5	4.00

Tableau 5.2 Rapports des aires à l'entrée du convergent et à la sortie du divergent, pour les deux géométries de tuyère utilisées (Géométrie 1 = HERA 15 ; Géométrie 2 = HERA 17 et 18).

Les espèces oxydantes au col de la tuyère, calculées avec le logiciel RPA, ont les fractions molaires (X_i) suivantes :

Espèce	HERA 15	HERA 17	HERA 18
H ₂ O	13.2%	16.3%	17.0%
CO ₂	11.5%	10.3%	9.3%
O ₂	7.2%	2.0%	0.9%

Tableau 5.3 Fractions molaires des espèces oxydantes dans les trois tirs HERA au col.

Il est intéressant de noter que la zone de diminution linéaire de pression est directement liée à l'ablation du col de la tuyère. En effet en considérant l'équation du débit massique au col de la tuyère :

$$\dot{m}_{col} = \frac{\Gamma p_c A_t}{c^*} \quad (5.2)$$

et en faisant une hypothèse de débit massique et de vitesse caractéristique constants avec le temps, une augmentation de la section transversale au col A_t entraîne une diminution directement proportionnelle de la pression en chambre. Il s'agit d'une hypothèse trop simplificatrice, parce qu'elle ne tient pas en compte ni la variation de débit massique, liée à la variation de section transversale au col, ni la variation de la vitesse caractéristique de l'écoulement. Il s'agit en général d'un phénomène non linéaire et hors équilibre, tandis que l'équation 5.2 est obtenue en condition d'écoulement à l'équilibre. C'est pour cela que l'équation ne peut pas être utilisée directement pour déterminer la vitesse d'ablation. Néanmoins elle permet de comprendre la corrélation entre l'augmentation d'aire et la diminution de pression en chambre. Sur la base de ces considérations, la *durée d'ablation* est définie comme le temps pendant lequel la pression en chambre diminue, en accord avec l'équation 5.2. Sur les courbes de pression des tirs HERA15 et HERA17, les durées d'ablation sont respectivement de 13 et 10 secondes. Le tir HERA 18 montre une durée d'ablation de 3.5 secondes.

Une méthode pour déterminer la vitesse d’ablation est de la déterminer par le rapport entre l’épaisseur ablatée et la durée d’ablation que vient d’être définie :

$$v_{abl} = \frac{\Delta r_{abl}}{\Delta t_{abl}} \quad (5.3)$$

Une mesure de l’épaisseur ablatée est possible avec une analyse d’image de la section transversale au col avant et après le tir. Les images de la section transversale au col ont été prises avec un objectif télécentrique, à deux grossissements différents. Une analyse d’image a permis de déterminer la variation de section transversale au col par rapport à une tuyère non testée et de calculer donc un diamètre de col équivalent avant et après le tir.

La Figure 5.6 montre cette analyse pour la première tuyère testée (HERA 15). La figure montre la superposition des deux images de la zone de col avant et après le tir. La zone claire représente la différence de section.

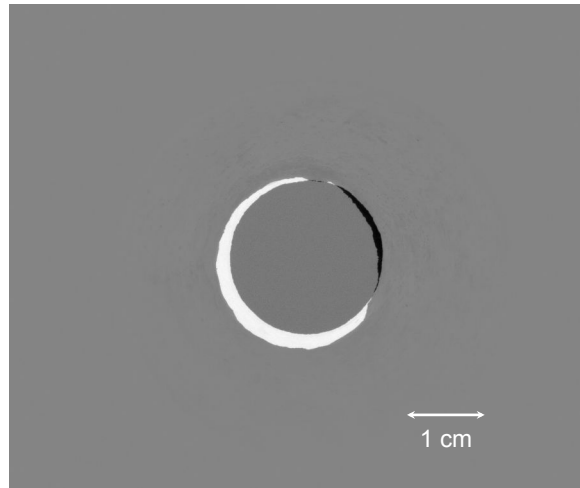


Figure 5.6 Analyse d’image pour la première tuyère testée HERA 15 (comparaison entre la section transversale au col avant et après le tir).

Tir	Diamètre avant tir (mm)	Diamètre après tir (mm)	Δr_{abl} (mm)	Δt_{abl} (s)	v_{abl} ($\mu\text{m/s}$)
HERA 15	17.90	19.40	0.750	13.0	57.7
HERA 17	15.95	17.30	0.675	10.0	67.5
HERA 18	15.95	16.45	0.250	3.5	71.4

Tableau 5.4 Diamètres avant et après le tir, variation de rayon et vitesse d’ablation moyenne pour les trois tests.

Les résultats de l’analyse d’image sont présentés dans le Tableau 5.4. Les deux tirs HERA 15 et 17 ont été faits dans des conditions similaires et les vitesses d’ablation obtenues dans les deux cas sont proches, avec une valeur moyenne de $62.6 \mu\text{m/s}$. Le troisième essai montre une valeur de vitesse d’ablation proche des deux autres.

5.2.3. Analyse de l'état de surface après le tir

La Figure 5.7 montre une image MEB de la surface de col de la première tuyère après essai. Deux zones peuvent être repérées : une première très poreuse à gauche et une deuxième très compacte sur la droite.

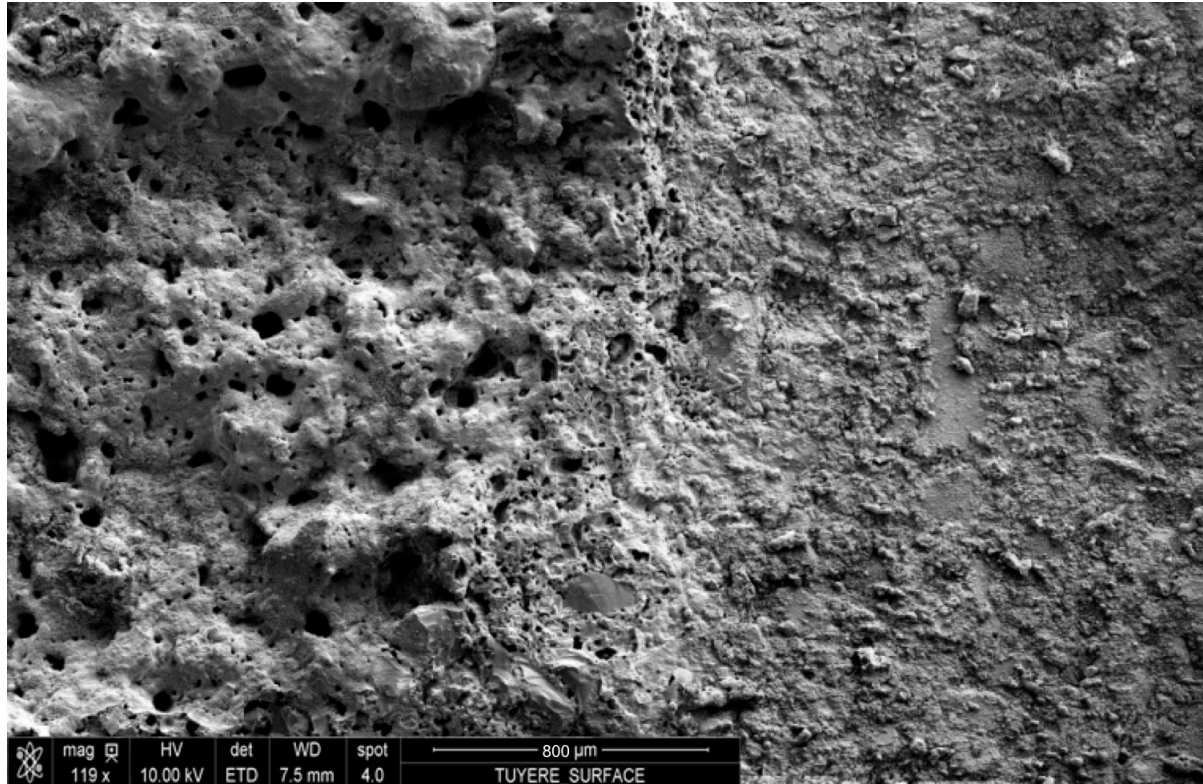


Figure 5.7 Image MEB (détecteur ETD) de la surface de la première tuyère après essai.

La zone poreuse correspond à une zone de formation de phases liquides, générées pendant le tir à haute température et entraînées vers la sortie de la tuyère par l'écoulement gazeux. En effet, à une température supérieure à 2100 K, qui correspond à la température d'oxydation active pour le matériau, ce dernier n'existe plus à l'état solide, mais est constitué par un mélange d'agrégats de carbure de silicium en oxydation active et des phases liquides générées par la matrice cimentaire. Ce comportement a été observé sur le matériau testé dans le four solaire, en absence d'écoulement. Dans les conditions présentées au chapitre 4, le matériau tend à s'oxyder activement à partir de 2100 K, avec consommation linéaire de masse avec le temps. Ensuite un comportement linéaire est aussi observé au-delà de 2600 K, avec une vitesse d'érosion 6 fois plus importante, due au phénomène de sublimation des agrégats de carbure de silicium. Ces conditions sont nommées *oxydation active statique*, parce que aucun écoulement gazeux n'était présent sur la surface du matériau.

Dans le cas de la surface exposée à l'écoulement gazeux il est possible de parler d'une *oxydation dynamique* du béton. La zone de gauche de la Figure 5.7 est la représentation de ce phénomène : un mélange de phases liquides en ébullition et de carbure de silicium en oxydation active, qui est entraîné par l'écoulement gazeux qui accélère le processus d'érosion. En effet la vitesse d'ablation mesurée lors de cet essai est 12 fois plus importante que dans le

cas d'une oxydation active statique. Les agrégats qui se trouvent proches de la surface sont entraînés dans l'écoulement, vu que le ciment est passé à l'état liquide.

La zone à droite a été exposée à des températures plus faibles, sans subir de transformations évidentes. Une hypothèse possible pour expliquer ce comportement est la séparation de l'écoulement au-delà de la zone d'oxydation dynamique : cela pourrait expliquer une différence d'état de surface aussi important à proximité de la zone de col, où les températures de l'écoulement sont de l'ordre de 2800 – 2900 K.

La Figure 5.8 montre un détail de la zone la plus attaquée : le matériau est couvert par une couche de phases liquides condensées, déjà observées dans le chapitre 4 pour un matériau testé à 2700 K, avec beaucoup de porosités, générées par la sublimation du SiC et par son oxydation active. Les deux surfaces ont beaucoup de points en commun, mais il n'est pas possible d'affirmer que les mêmes mécanismes que ceux décrits dans le chapitre 4 soient à l'origine de cet état de surface. Toutefois, le phénomène de sublimation dépend fortement de la pression et de l'environnement gazeux, et les résultats acquis lors de ce travail ne permettent pas d'exclure l'apparition de ce phénomène dans le cas d'oxydation dynamique. De plus, pendant la phase d'ablation des deux premiers tirs, une éjection de particules a été observée. Ce phénomène avait aussi été observé pour le matériau en oxydation statique, entre 2600 et 2800 K.

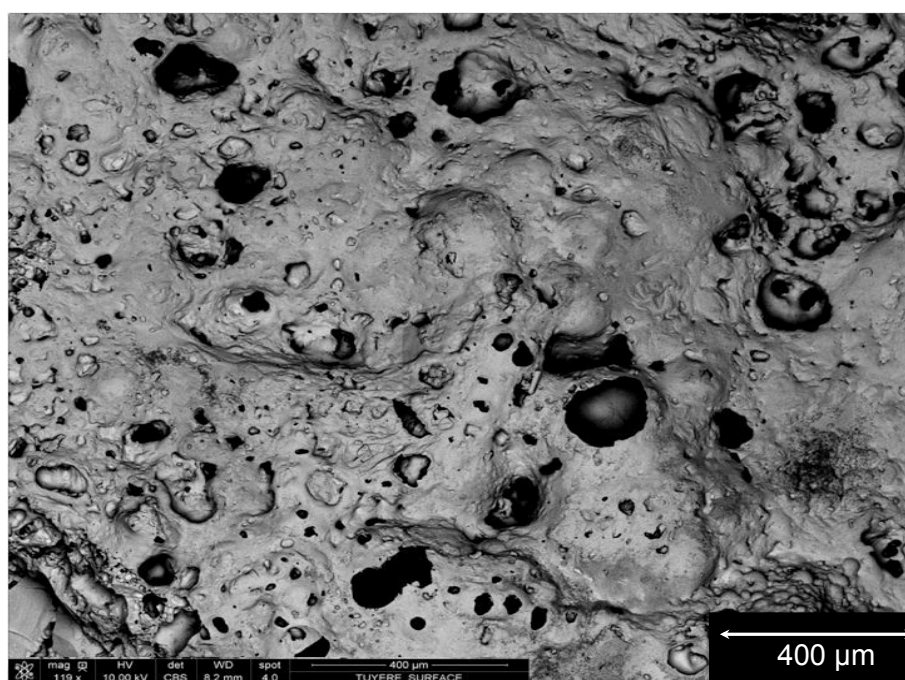


Figure 5.8 Zone fondue du col de la tuyère.

Pour mieux comprendre la cinétique d'érosion dans cette couche une coupe de cette zone est présentée dans la Figure 5.9. La transition entre les deux zones, déjà observées dans la Figure 5.7, est bien visible sur la gauche de l'image, avec en bas la zone poreuse et en haut la zone plus compacte. La zone d'oxydation dynamique est bien érodée par l'écoulement gazeux très oxydant. Les agrégats qui se trouvent en profondeur (sur la droite de l'image), sont bien

compactés par les phases liquides qui se sont formées sous la surface du matériau, en donnant lieu à un phénomène de densification.

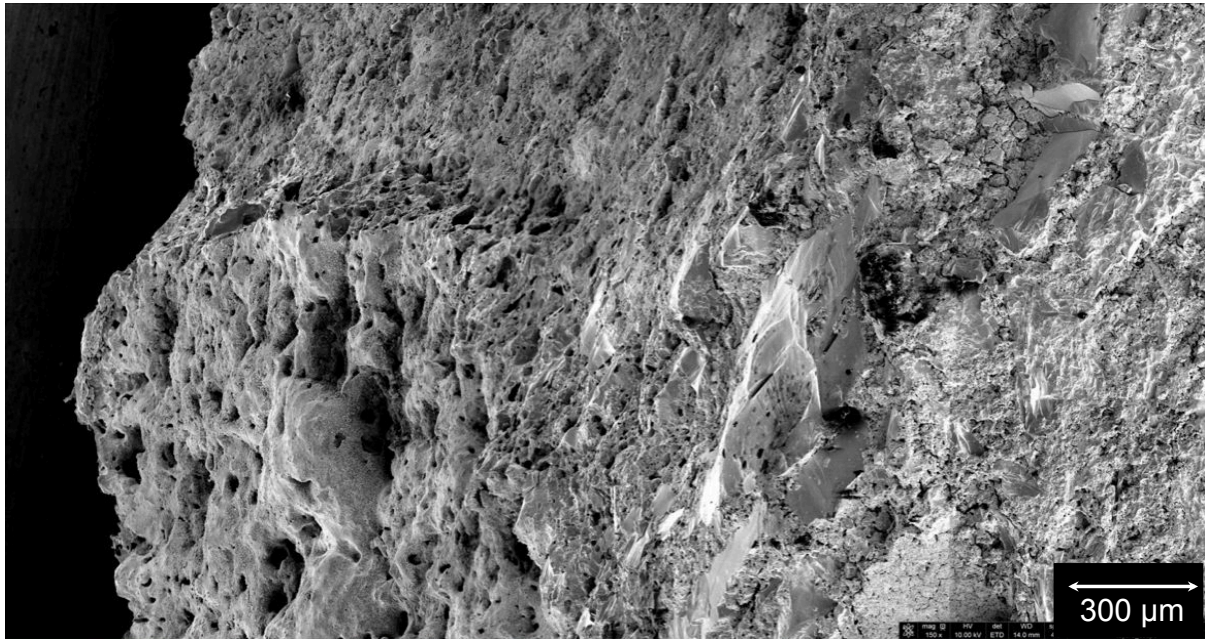


Figure 5.9 Image MEB de la coupe du col de la tuyère.

Après les tests réalisés, deux types de fissures ont été observés sur le matériau : une première longitudinale (observée dans les tests HERA 15 et 17) et une circonférentielle (HERA 17 et 18).

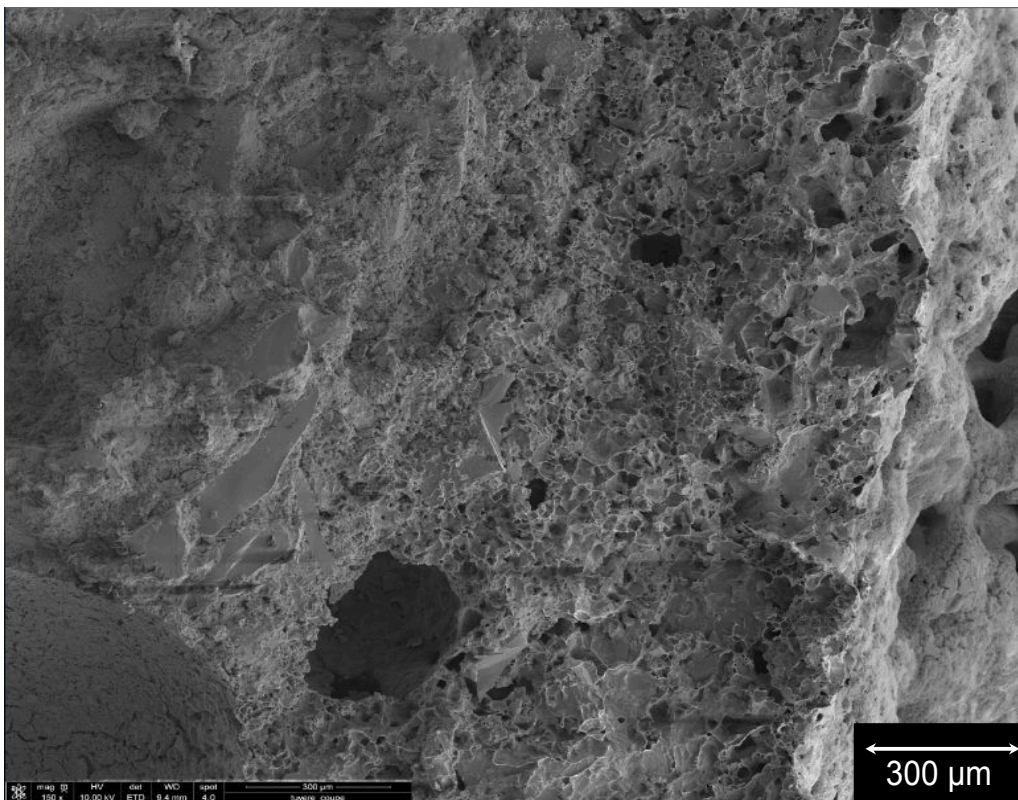


Figure 5.10 Image MEB de la fissure longitudinale dans la tuyère HERA 15.

La Figure 5.10 montre la fissure longitudinale dans la première tuyère testée. Une première zone est observée jusqu'à une profondeur de 700 μm . Cette zone contient de nombreuses porosités, générées par l'oxydation dynamique du SiC. À partir d'une épaisseur de 700 μm une microstructure plus compacte est observée, avec des agrégats entourés par la matrice cimentaire. Ce type de fissure a été observé pour les deux premiers tirs, de durée 20 secondes. Le dernier tir ne présente pas cette fissure. Une hypothèse sur la cause de cette fissure peut être la génération d'un gradient thermique tangentiel dans les 5 dernières secondes de tir, quand le jet de gaz est dévié à cause d'une ablation non homogène. En effet le troisième tir ne montre aucune déviation du jet pendant les 10 secondes de test et aucune fissure longitudinale.

La Figure 5.11 montre le deuxième type de fissure, circonférentiel, observé sur HERA 17 et 18. Dans ce cas, la zone poreuse est absente. On observe par contre la même microstructure de la Figure 5.10 pour une profondeur supérieure à 700 μm . Cette dernière observation est intéressante, parce qu'elle montre que la fissure ne s'est pas produite dans la zone d'oxydation dynamique du col, mais dans la partie convergente, où la structure est plus compacte et le flux thermique est inférieur. Il s'agit probablement d'un problème structural de la deuxième géométrie, avec un gradient plus intense par rapport à la première, vu que ce type de fissure n'a pas été observé dans le tir HERA 15.

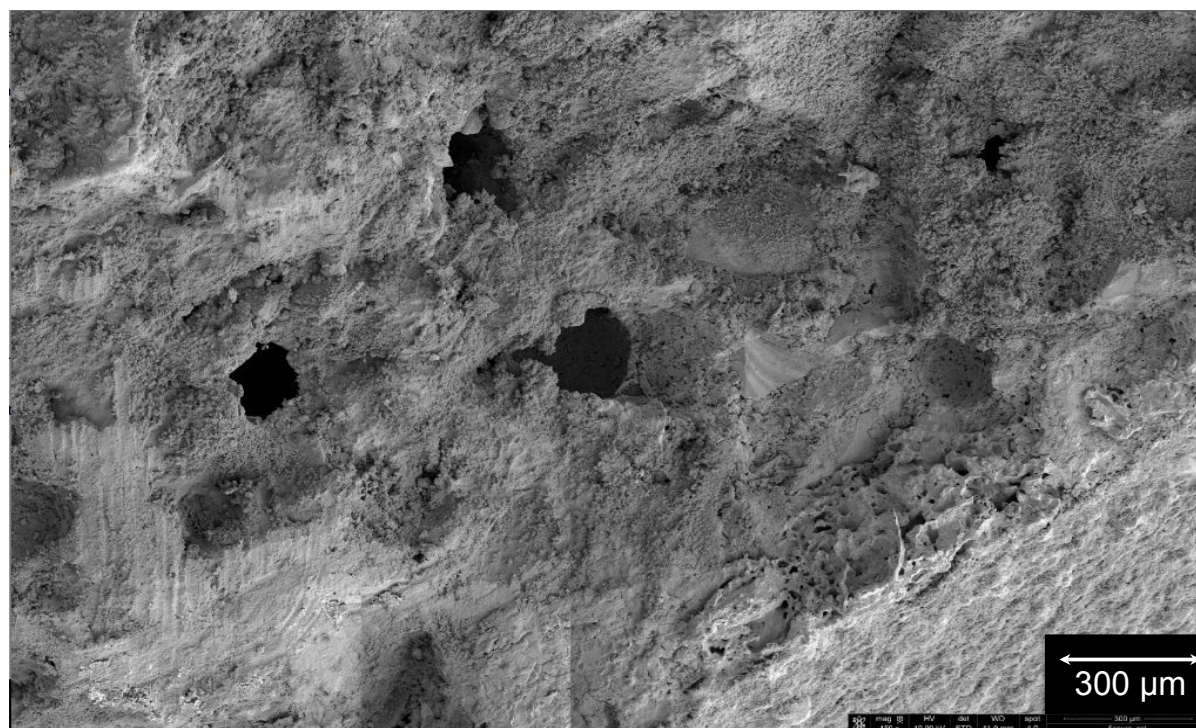


Figure 5.11 Image MEB de la fissure circonférentielle observée sur HERA 17.

5.3. *Modèle aux différences finies sous MatLab[®]*

Le col de la tuyère a été modélisé par un cylindre creux multicouche de longueur infinie. Les trois couches du cylindre correspondent à une représentation simplifiée de la tuyère du projet PERSEUS (HERA 15). Elles sont constituées respectivement de béton réfractaire, d'un isolant thermique minéral (Quartzel[®]) et d'un alliage d'aluminium. Il s'agit d'un problème de

conduction thermique axisymétrique, transitoire, non linéaire avec des conditions aux limites non homogènes convectives, dans un milieu composite. L'hypothèse d'un contact thermique parfait aux interfaces a été faite. Le rayonnement n'est pas considéré dans ce modèle, parce que sa contribution au flux thermique est limitée par rapport à la convection. Un modèle similaire a été développé par Baleix dans son travail de thèse, pour estimer les contraintes thermiques en symétrie cylindrique, dans des alliages réfractaires pour formage superplastique [106].

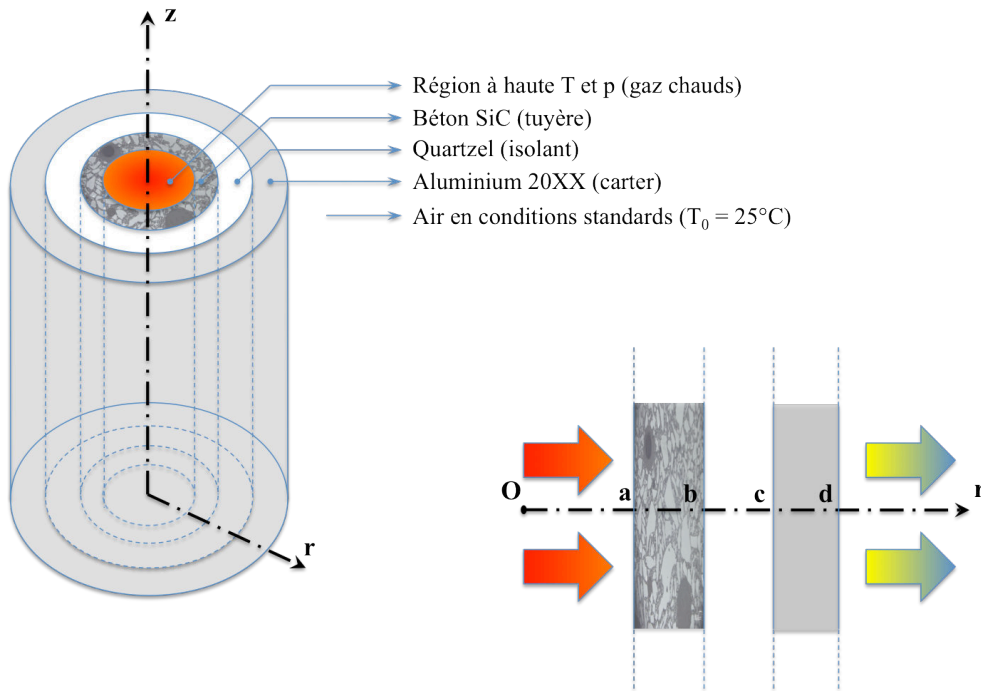


Figure 5.12 Schéma du modèle MatLab®.

Le problème thermo-élastique pour un corps élastique, linéaire et isotrope, sans forces volumiques ni génération interne de chaleur, est caractérisé par deux équations : l'équation d'équilibre de Cauchy (eq. 5.4) et celle de l'énergie (eq. 5.5) [107] :

$$\sigma_{ij,j} = 0 \quad (5.4)$$

$$\rho c_p(T) \frac{\partial T}{\partial t} = \sigma_{ij} : \dot{\varepsilon}_{ij} - \nabla \Phi \quad (5.5)$$

avec σ_{ij} tenseur de contraintes, $\dot{\varepsilon}_{ij}$ tenseur des vitesses de déformation, T température, Φ flux de chaleur et ρ masse volumique du matériau. La loi de Hooke thermo élastique est :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} - \beta_{ij} (T - T_0) \quad (5.6)$$

avec $\beta = \frac{\alpha E}{1-2\nu}$ et T_0 la température de référence. L'équation de compatibilité est la suivante :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} (u_{i,j} + u_{j,i}) \quad (5.7)$$

avec $u_{i,j}$ déplacement en direction i dérivé par rapport à l'axe j .

Pour simplifier le problème, l'hypothèse de *thermo-élasticité découplée transitoire* est faite : la distribution de température n'est pas affectée par les changements dans le champ mécanique. L'approximation statique est faite : le solide passe à travers une séquence d'états d'équilibre et les effets inertiels ne sont pas pris en compte [108].

Avec cette approximation le terme $\sigma_{ij} : \dot{\epsilon}_{ij}$ est nul et l'équation (5.5) devient :

$$\rho c_p(T) \frac{\partial T}{\partial t} = -\nabla \Phi \quad (5.8)$$

Le problème thermique (5.8) est résolu en premier puis, une fois que le champ de température est connu, les contraintes thermomécaniques peuvent être déterminées avec l'équation 5.6 [58].

Le terme $\nabla \Phi$ est constitué de deux termes : un premier lié au flux thermique (loi de Fourier), le deuxième au phénomène d'ablation :

$$\nabla \Phi = -\nabla(k(T) \cdot \nabla T) + \nabla(\rho \cdot \frac{ds(t)}{dt} \cdot \Delta H_{abl}) \quad (5.9)$$

Dans le premier terme, k représente la conductivité thermique du matériau. Dans le deuxième la vitesse d'ablation et l'enthalpie d'ablation interviennent ; l'enthalpie d'ablation n'est pas connue a priori. Il s'agit d'un problème de changement de phase avec frontière mobile unidimensionnelle [58]. En particulier, quand la température de surface atteint une valeur de 2100 K, le phénomène d'ablation démarre. Dans ce domaine, la frontière se déplace avec une vitesse v_{abl} . Cette vitesse a été évaluée dans le paragraphe 5.2.2.

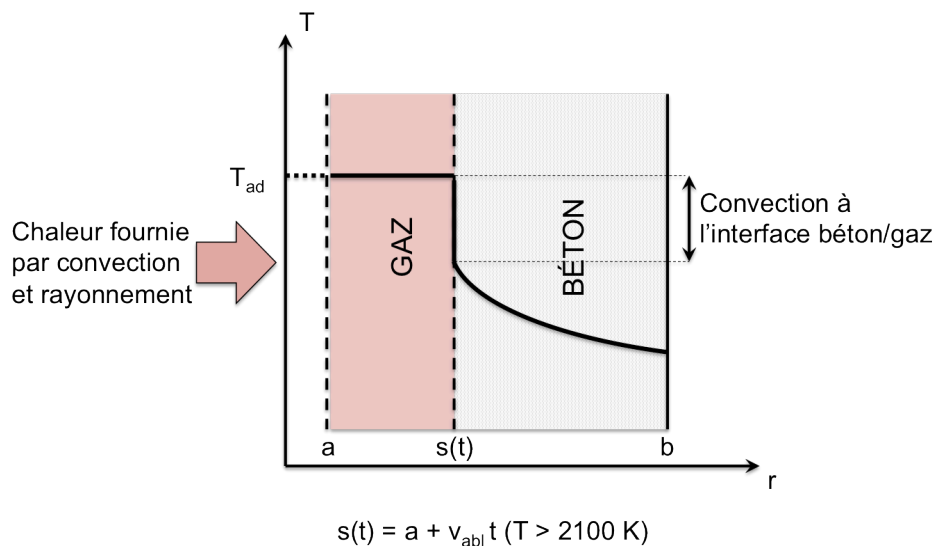


Figure 5.13 Schéma du problème thermique avec frontière mobile.

Pour un problème de ce type, trois équations sont normalement nécessaires pour déterminer les inconnues. Les équations sont présentées en coordonnées cylindriques [58] :

$$\begin{aligned}
 T &= T_{ad} & a < r < s(t) \\
 \rho c_{p1}(T) \frac{\partial T}{\partial t} &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(k_1(T) r \frac{\partial T_i}{\partial r} \right) & s(t) < r < b \\
 h_c [T_{ad} - T(s(t))] - k_s \frac{\partial T_s}{\partial r} &= \rho \Delta H_{abl} \frac{ds(t)}{dt} & r = s(t)
 \end{aligned} \tag{5.10}$$

Une équation détermine la température du gaz dans le domaine ablaté, une deuxième équation correspond à la conduction de la chaleur dans le béton et la troisième est une équation d'équilibre thermique à l'interface. Néanmoins, la troisième équation n'est pas nécessaire dans le cas présent, car la vitesse d'ablation est déterminée à partir des expériences conduites sur les tuyères et le phénomène est considéré actif au-delà de 2100 K, comme expliqué dans le chapitre 4. Le problème thermique se réduit donc aux deux premières équations, avec une frontière mobile, décrite par l'équation $s(t) = a + v_{abl} t$.

5.3.1. Calcul thermique

L'équation de la chaleur (équation de Fourier) en coordonnées cylindriques a été écrite pour les trois couches du cylindre. La conductivité thermique et la chaleur spécifique sont fonctions de la température. C'est pour cela que l'équation ne peut pas être résolue avec une méthode directe, et nécessite l'utilisation d'une méthode aux différences finies.

$$\rho_i c_{p,i}(T) \frac{\partial T_i}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(k_i(T) r \frac{\partial T_i}{\partial r} \right) \quad i = 1, 2, 3 \tag{5.11}$$

Les conditions limites suivantes ont été utilisées, pour introduire la convection entre les gaz chauds et la paroi en béton ($r = s(t)$), la continuité aux interfaces des différentes couches ($r = b$ et $r = c$) et la convection entre l'environnement et l'alliage d'aluminium à l'extérieur de la tuyère ($r = d$).

$$\left. \begin{aligned}
 & \left\{ \begin{aligned}
 k_1^* \frac{\partial T_1}{\partial r} &= h_{c,gaz}^* (T_{ad} - T_1) & r = S(t) \\
 & \left\{ \begin{aligned}
 T_1 &= T_2 \\
 k_1 \frac{\partial T_1}{\partial r} &= k_2 \frac{\partial T_2}{\partial r}
 \end{aligned} \right\} & r = b \\
 & \left\{ \begin{aligned}
 T_2 &= T_3 \\
 k_2 \frac{\partial T_2}{\partial r} &= k_3 \frac{\partial T_3}{\partial r}
 \end{aligned} \right\} & r = c \\
 & k_3^* \frac{\partial T_3}{\partial r} = h_{c,air}^* (T_3 - T_0) & r = d
 \end{aligned} \right\} & t > 0
 \end{aligned} \tag{5.12}$$

où :

$$\left\{ \begin{aligned}
 S(t) &= a & T(S(t)) < 2100 \text{ K} \\
 S(t) &= a + v_{abl} t & T(S(t)) \geq 2100 \text{ K}
 \end{aligned} \right\} \tag{5.13}$$

Quand la température en surface dépasse 2100 K, la condition suivante est valable :

$$T(r) = T_{ad} \quad a < r < S(t) \quad (5.14)$$

La condition initiale est celle d'un corps en équilibre thermique avec l'environnement :

$$\{T_1 = T_2 = T_3 = T_0\} \quad t = 0 \quad (5.15)$$

La discrétisation de l'équation 5.11, avec les conditions limites et initiales 5.12-5.15, est présentée en Annexe F1.

Le coefficient $h_{c,gaz}$, qui sert à calculer l'échange thermique entre les gaz chauds et le béton, est calculé avec la formule de Bartz [6], décrite dans le chapitre 1. Le coefficient $h_{c,air}$ est calculé à partir du nombre de Rayleigh, comme décrit dans le chapitre 4. Ce dernier est considéré comme étant constant et égal à 6 W/m²K, valeur typique pour la convection libre.

Pour les conditions initiales :

$$T_{j,i}^0 = T_0 \quad (5.16)$$

5.3.1.1. Validation analytique du modèle thermique

Ce modèle a été validé avec une solution analytique connue. Il a été choisi un cas de cylindre creux avec une seule couche ($a < r < d$), avec une température homogène $T_0 = 298$ K au temps $t_0 = 0$ s. Au temps $t = t_0 + \Delta t$, une température $T = 0$ K est imposée en $r = a$ et en $r = d$.

Il s'agit d'un problème homogène en coordonnées cylindriques. Il est résolu analytiquement avec la méthode de la séparation des variables. La solution est reportée ci-dessous [58] :

$$T(r, t) = T_0 \pi \sum_{m=1}^{\infty} e^{-\alpha \beta_m^2 t} \frac{J_0(\beta_m a)}{J_0(\beta_m a) + J_0(\beta_m b)} R_0(\beta_m, r) \quad (5.17)$$

avec :

$$R_0(\beta_m, r) = J_0(\beta_m r) Y_0(\beta_m b) - J_0(\beta_m b) Y_0(\beta_m r) \quad (5.18)$$

et les β_m sont les racines positives de l'équation :

$$J_0(\beta_m a) Y_0(\beta_m b) - J_0(\beta_m b) Y_0(\beta_m a) = 0 \quad (5.19)$$

Les fonctions J_0 et Y_0 sont des fonctions de Bessel d'ordre zéro respectivement du premier type et du deuxième type [58]. Pour le calcul de la solution analytique, les 30 premières valeurs propres des fonctions de Bessel ($m = 30$) ont été utilisées.

L'évolution de l'erreur RMSEP (*root mean square error percentage*), entre les températures obtenues à partir de la solution analytique et numérique, est montrée dans la courbe en Figure 5.14, pour un temps de calcul de 20 secondes, en fonction du pas de temps.

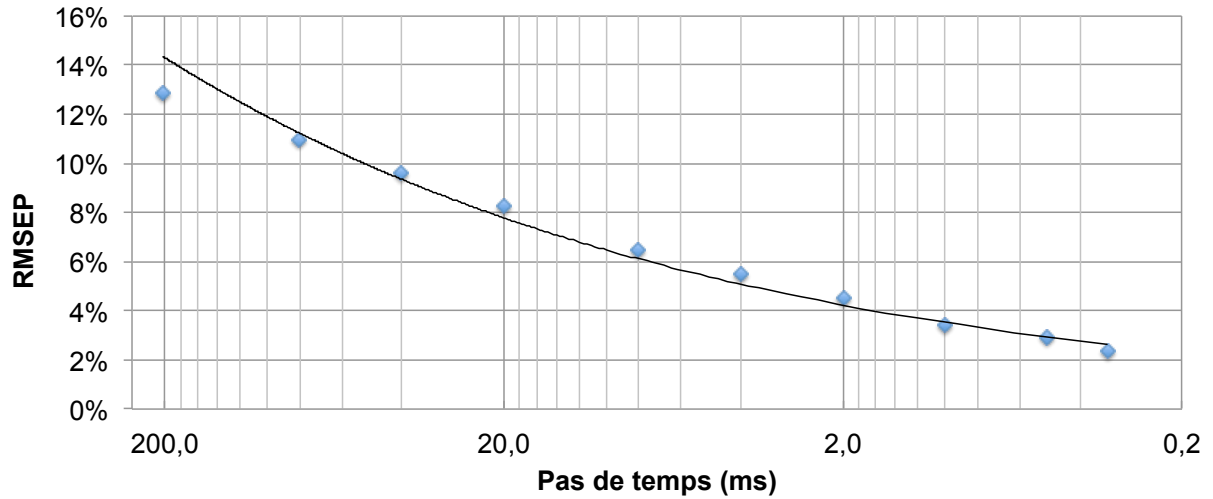


Figure 5.14 Évolution de l'erreur quadratique moyenne relative (RMSEP) avec le pas de temps.

Cette erreur est calculée avec l'équation suivante :

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \left(\frac{x_{i,analytique} - x_{i,numérique}}{x_{i,analytique}} \right)^2}{N}} \quad (5.20)$$

où N représente le nombre de divisions spatiales de la solution numérique.

Le résultat montre que pour un intervalle de temps inférieur à 1 ms, l'erreur entre la solution analytique et numérique est inférieure à 4%. Cette valeur est considérée suffisante pour le calcul. Selon le critère de Fourier pour la stabilité du calcul, présenté en Annexe F1, l'intervalle spatial correspondant à cet intervalle de temps est de 0.128 mm. Le résultat du calcul pour cet intervalle de temps est montré en Figure 5.15.

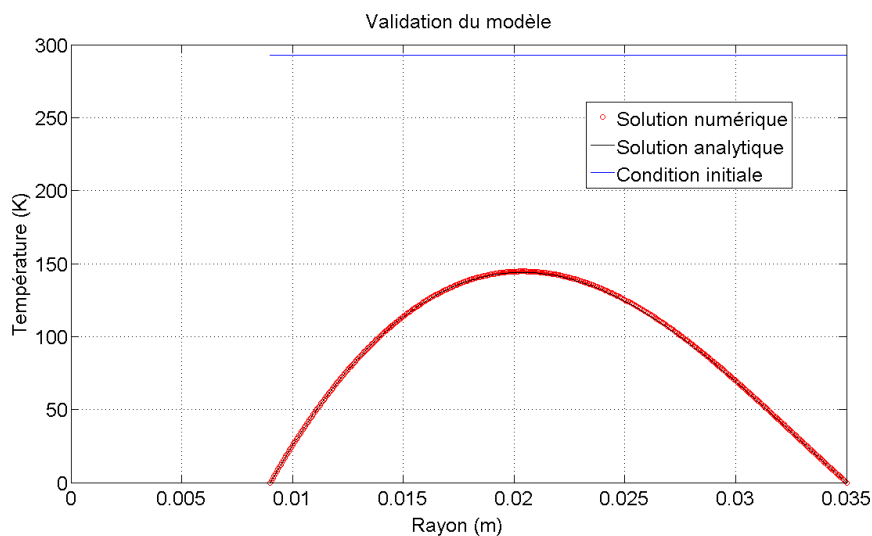


Figure 5.15 Validation du modèle thermique pour un temps de 20 secondes et dt = 1 ms.

5.3.1.2. Le temps caractéristique d'ablation τ_{abl}

La taille de l'intervalle de temps est très importante pour détecter le front d'ablation dans le microbéton, lors du calcul thermique. Pour bien calculer ce paramètre, l'intervalle de temps ne peut pas dépasser le temps nécessaire à l'ablation d'un élément de la grille. Cela peut être représenté par l'équation suivante :

$$\Delta t < \tau_{abl} = \frac{\Delta r}{v_{abl}} \quad (5.21)$$

où Δt et Δr sont les intervalles de temps et spatial, v_{abl} est la vitesse d'ablation et τ_{abl} est le *temps caractéristique d'ablation* d'un élément de la grille de calcul. En effet si Δt est supérieur à ce temps, le programme ne pourra pas bien détecter l'avancement du front d'ablation. Δr permet, par ailleurs, d'établir la précision du calcul d'ablation : un pas spatial de 0.1 mm donnera une précision de 0.1 mm ; pour améliorer cette précision, il faudra réduire Δr . Mais comme le critère de Fourier impose une relation entre les deux pas de la grille de calcul (Annexe F1), une diminution du Δr , correspond à une diminution du Δt . Cela induit un temps de calcul supérieur.

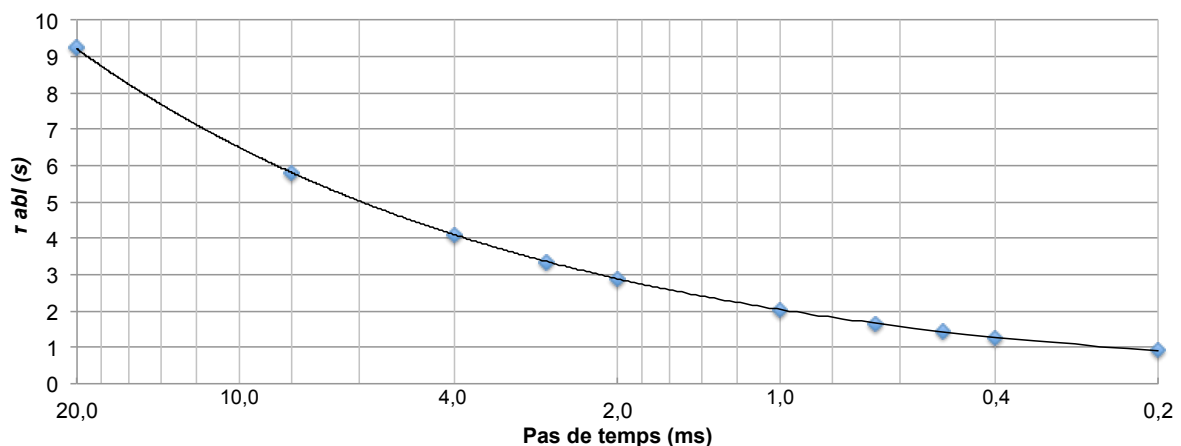


Figure 5.16 Évolution du temps caractéristique d'ablation en fonction de l'intervalle de temps.

La Figure 5.16 montre que pour tous les intervalles de temps considérés entre 20 ms et 0.2 ms, la condition 5.21 est bien respectée. Pour des temps inférieurs à 0.4 ms, par contre, le calcul est long et donc pas assez efficient.

La Figure 5.17 montre la dépendance de l'épaisseur ablatée en fonction de l'intervalle spatial (en μm), du pas de temps (en ms) et du nombre d'éléments de la grille ablatés. Pour un pas de temps supérieur à 40 ms, l'intervalle spatial est trop grand ($\sim 800 \mu\text{m}$), et le code n'arrive pas à détecter l'ablation. Dépassée cette limite, le code arrive à éliminer un premier élément. En diminuant encore le pas de temps, l'intervalle spatial continue à diminuer, en engendrant une diminution de l'épaisseur ablatée, jusqu'à un pas de temps de 8.5 ms ($\sim 370 \mu\text{m}$ de intervalle spatial). Ce phénomène est lié à la dimension de l'intervalle spatial, qui est trop importante pour pouvoir arriver à ablater deux éléments. Une fois que la taille de l'élément atteint une valeur assez petite pour pouvoir ablater le deuxième élément, la courbe montre une augmentation. Cette discontinuité est liée au passage d'une épaisseur ablatée

obtenue à partir de l'élimination d'un seul élément, à celle avec deux éléments. Ce phénomène est lié à la discrétisation du problème de frontière mobile et ne peut pas être évité. La seule solution est celle de choisir un intervalle spatial assez petit, pour pouvoir limiter l'oscillation. L'amplitude de cette oscillation, atteint une valeur acceptable pour un pas de temps de l'ordre de 0.5 ms, correspondant à un intervalle spatial de 90 μm . Pour des pas de temps inférieurs, la durée du calcul est prohibitive.

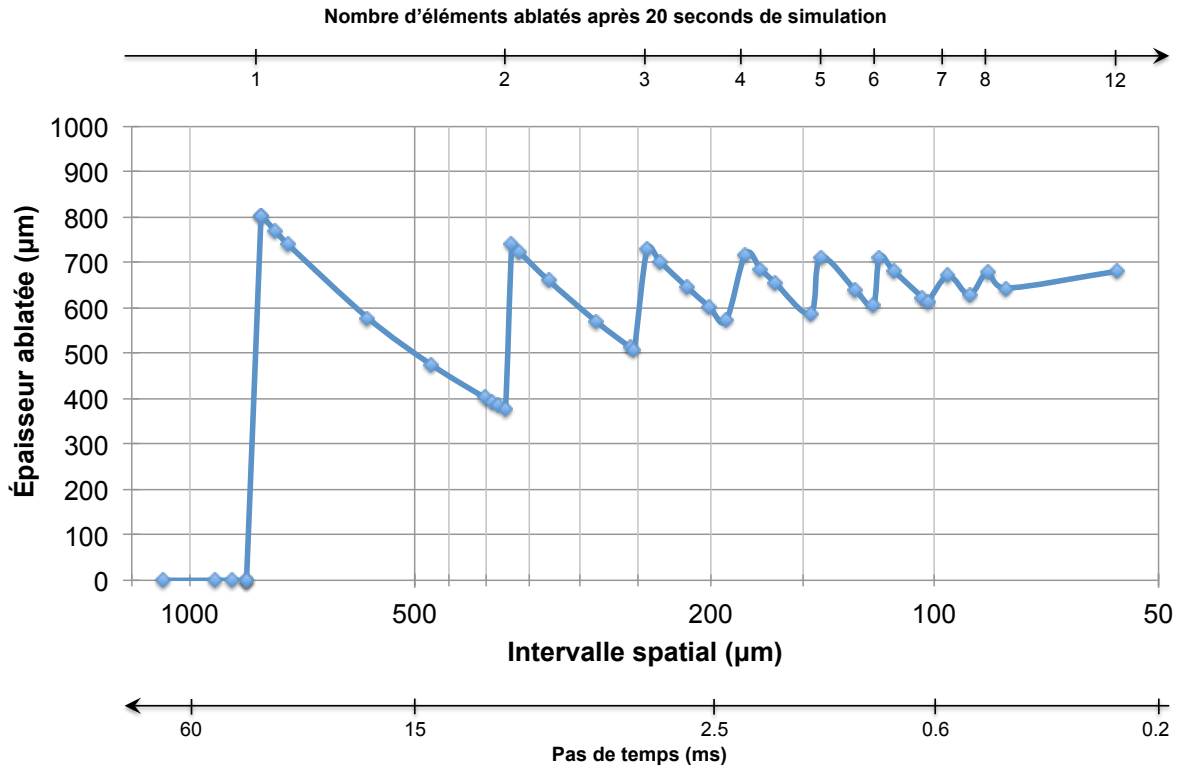


Figure 5.17 Variation de l'épaisseur ablatée en fonction de l'intervalle spatial et du pas de temps.

Cette étude de sensibilité à l'ablation montre que le choix de la grille de calcul est fondamental pour pouvoir bien détecter le front d'ablation, mais qu'en même temps, pour gagner en précision, il faut perdre en rapidité de calcul.

L'intervalle de temps choisi pour la suite sera de 0.5 ms, correspondant à un intervalle spatial de 90 μm et à une grille de calcul de 427 nœuds spatiaux, avec 40000 pas de temps pour atteindre le temps totale de 20 secondes.

5.3.2. Calcul thermomécanique [105]

Les relations pour un modèle axisymétrique en coordonnées cylindriques, utilisées dans le calcul thermomécanique, sont considérées dans le cas d'un cylindre creux ($a < r < b$), infini dans la dimension z . Ce problème permet de considérer les simplifications suivantes :

1. Problème axisymétrique : $v = 0$; u et w ne dépendent pas de θ ;
2. Déformation symétrique par rapport à l'axe z ;
3. Déformation plane (*plain strain*, direction z infinie).

Avec ces hypothèses, les contraintes de cisaillement τ et les déformations tangentielles γ sont nulles ; les déplacements v et w sont nuls ; la déformation en direction z est nulle. Le matériau est considéré élastique linéaire isotrope.

Les équations obtenues avec ces hypothèses sont les suivantes :

Compatibilité cinématique :

$$\begin{aligned}\varepsilon_r &= \frac{du}{dr} \\ \varepsilon_\theta &= \frac{u}{r}\end{aligned}\quad (5.22)$$

Equation d'équilibre :

$$\frac{\partial \sigma_r}{\partial r} + \frac{\sigma_r - \sigma_\theta}{r} = 0 \quad (5.23)$$

Lois de comportement :

$$\begin{aligned}\varepsilon_r - \alpha T &= \frac{1}{E} [\sigma_r - \nu(\sigma_\theta + \sigma_z)] \\ \varepsilon_\theta - \alpha T &= \frac{1}{E} [\sigma_\theta - \nu(\sigma_r + \sigma_z)] \\ \sigma_z &= \nu(\sigma_r + \sigma_\theta) - \alpha ET\end{aligned}\quad (5.24)$$

Les conditions aux limites suivantes seront utilisées pour résoudre le problème 5.22-5.24 :

$$\begin{aligned}\sigma_r(r = a) &= -p_t \\ \sigma_r(r = b) &= -p_a\end{aligned}\quad (5.25)$$

La résolution du problème est présentée en Annexe F2. Les expressions obtenues pour les contraintes radiale et tangentielle sont les suivantes :

$$\begin{aligned}\sigma_r &= \frac{\alpha E}{1 - \nu} \cdot \frac{1}{r^2} \left[\left(\frac{r^2 - a^2}{b^2 - a^2} \right) \int_a^b T \cdot r \cdot dr - \int_a^r T \cdot r \cdot dr \right] + \frac{1}{r^2} \frac{a^2 b^2 (p_a - p_t)}{b^2 - a^2} \\ &\quad + \frac{a^2 p_t - b^2 p_a}{b^2 - a^2} \\ \sigma_\theta &= \frac{\alpha E}{1 - \nu} \cdot \frac{1}{r^2} \left[\left(\frac{r^2 + a^2}{b^2 - a^2} \right) \int_a^b T \cdot r \cdot dr + \int_a^r T \cdot r \cdot dr - T \cdot r^2 \right] + \frac{1}{r^2} \frac{a^2 b^2 (p_a - p_t)}{b^2 - a^2} \\ &\quad + \frac{a^2 p_t - b^2 p_a}{b^2 - a^2}\end{aligned}\quad (5.26)$$

Ces formules sont obtenues avec un module d'Young constant. La variation du module d'Young avec la température sera prise en compte dans le modèle aux éléments finis sous Abaqus[®].

Les équations obtenues en Annexe F1 permettent de déterminer le champ de température dans le cylindre. A partir de ce résultat, les équations 5.26 permettent de résoudre le champ de contrainte dans le matériau. La résolution du problème thermomécanique est faite avec une méthode directe sous MatLab[®].

5.3.3. Résultats du modèle

5.3.3.1. Distribution de température

Les paramètres physiques utilisés dans le calcul ont déjà été discutés dans les précédents chapitres : la conductivité thermique, la chaleur spécifique et la masse volumique des différents matériaux qui constituent les trois couches du modèle, ont été obtenues dans les chapitres 2 et 4.

Pour ce qui concerne la vitesse d'ablation du béton, elle a été déterminée à partir des expériences conduites à l'ONERA. La valeur introduite dans le code est de $62.6 \mu\text{m/s}$, c'est à dire la valeur moyenne calculée sur les tirs HERA 15 et 17. La valeur de température utilisée dans ce modèle est de 2867 K. Elle correspond à un rapport de mélange optimal. Dans le modèle avec la géométrie de tuyère, cette valeur sera substituée par les valeurs calculées pour le tir HERA 15 : le calcul RPA permet d'obtenir la valeur de température à l'entrée du convergent, au col et à la sortie du divergent.

La Figure 5.18 montre le résultat du calcul thermique du modèle MatLab[®]. La condition initiale montre une température homogène dans le matériau de 300 K. Le calcul aux différences finies pour un temps de simulation de 20 secondes, montre une première zone ablatée de $630 \mu\text{m}$, correspondante à 8 nœuds de la grille spatiale de calcul. Le premier nœud est un nœud fictif, utilisé pour imposer la condition limite convective entre l'écoulement des gaz propulsifs et le microbéton. Cette condition limite se déplace dans le domaine physique, avec la frontière du matériau, comme expliqué dans le paragraphe précédent. La convection est représentée par le saut de température entre 2867 K (température des gaz) et 2280 K, qui représente la température en surface du matériau après 20 secondes.

Le domaine de calcul de la grille spatiale est compris entre 9 et 40 mm (limites géométrique du problème). L'axe de symétrie du cylindre est positionné en $r = 0 \text{ mm}$. Pour un rayon de 27.5 mm, un changement de pente est observé, correspondant au changement de propriétés du matériau : le passage du microbéton à l'isolant (27.5 et 30.5 mm) peut être observé, avec une conductivité thermique d'un ordre de grandeur inférieur. La troisième couche du cylindre est comprise entre 30.5 et 40 mm. La température dans ce domaine est constante et égale à 300 K tout au long de la simulation.

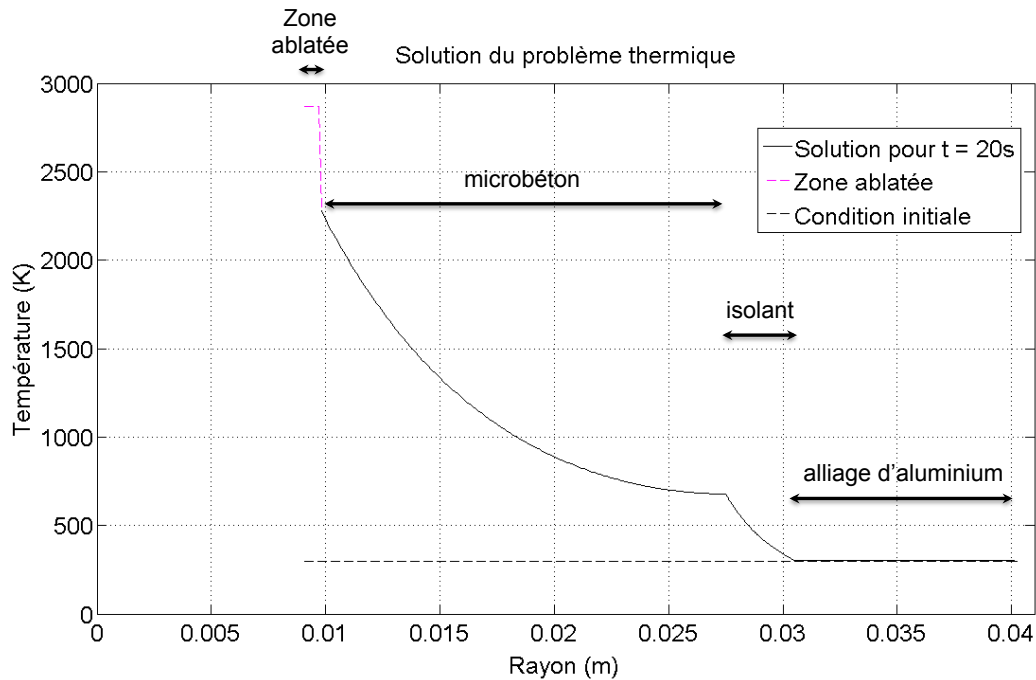


Figure 5.18 Résultats du modèle thermique après 20 secondes de simulation et un pas de temps de 0.5 ms, correspondant à 17 millions de nœuds.

5.3.3.2. Le champ de contraintes (à E constant)

Cette solution est utilisée pour évaluer le comportement thermomécanique dans le microbéton. Le problème est résolu à partir des formules du paragraphe 5.3.2. Le module d'Young utilisé est de 75 GPa, correspondent à un microbéton stabilisé à 1200°C, mesuré dans le chapitre 3 ; le coefficient de Poisson a été pris égal à 0.2, valeur classique pour les bétons ; le coefficient de dilatation thermique a été mesuré dans le chapitre 2 et est égal à $5.75 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

La Figure 5.19 montre les résultats du calcul thermo-élastique à partir du profil de température déterminé en Figure 5.18. Le domaine de calcul de la grille spatiale est compris entre 9 et 27.5 mm (limites géométriques du microbéton). Cela peut être fait, en négligeant les deux couches externes en isolant et alliage d'aluminium, parce que l'isolant n'a pas des propriétés mécaniques, et la contrainte radiale à l'interface entre le microbéton et l'isolant peut être imposée égale à la pression atmosphérique.

La première zone, comprise entre 9 et 9.63 mm, tracée avec un trait discontinu, représente la matière ablatée. Les courbes montrent que le matériau est soumis à une charge de compression dans le sens radial (σ_r en Figure 5.19), alors que pour les contraintes tangentielles (σ_{θ} en Figure 5.19), la zone intérieure est en compression et la zone extérieure est en traction. Le matériau en surface présente une contrainte radiale égale à -60 MPa et une contrainte tangentielle égale à -500 MPa. Ces valeurs sont calculées avec un module d'Young constant : cela ne représente donc pas la réalité de la situation. Néanmoins, ce modèle permet de comprendre que la zone la plus critique pour la tuyère est celle la plus froide, parce que le béton a une résistance mécanique quatre fois inférieure en traction qu'en compression.

La variation du module d'Young sera prise en compte dans le modèle aux éléments finis sous Abaqus® : cela permettra d'évaluer un niveau plus réaliste des contraintes dans le matériau.

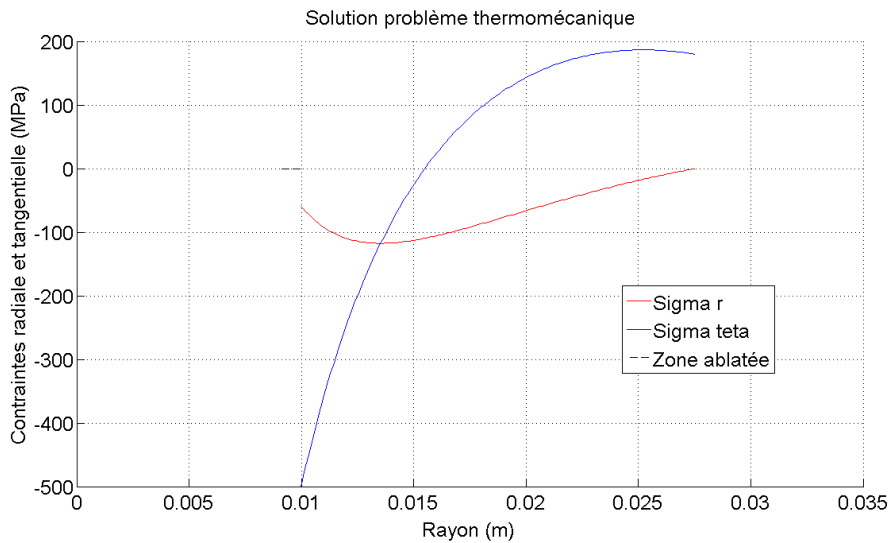


Figure 5.19 Résultats du calcul thermomécanique pour une distribution de température obtenue après 20 secondes de simulation : contrainte radiale (en rouge) et tangentielle (en bleu). La zone ablatée est représentée avec le trait noir discontinu.

5.4. Modèle aux éléments finis sous Abaqus®

La méthode des différences finies utilisée en MatLab® a permis d'étudier le comportement thermomécanique du béton réfractaire sur une géométrie simple et avec un module d'Young constant. L'application de cette méthode à la géométrie de la tuyère est complexe, comme l'est la prise en compte d'un module d'Young variable avec la température. Ce type de problème peut être traité avec une méthode aux éléments finis, à l'aide du logiciel Abaqus®/Standard.

Les résultats du modèle MatLab® seront utilisés pour choisir la taille des éléments du maillage sous Abaqus®. Cela sera réalisé sur la même géométrie de cylindre multicouche que celle étudiée sous MatLab®. Le modèle sera ensuite appliqué à la géométrie plus complexe de la tuyère.

5.4.1. Modèle de cylindre composite

Le problème thermomécanique a été résolu avec deux modèles successifs découplés : l'un thermique et l'autre mécanique/statique. Cette approche est faite pour obtenir une solution équivalente à celle obtenue sous MatLab®. Le cylindre utilisé dans le paragraphe 5.3 est reproduit sous Abaqus® avec un système axisymétrique déformable. Le matériau est considéré élastique linéaire isotrope, avec propriétés variables en fonction de la température. Pour obtenir une déformation plane, dans l'analyse mécanique une condition de déplacement nul en direction Y (correspondant à la direction Z sur MatLab®) a été imposée.

5.4.1.1. *Le problème thermique et les sous-programmes*

Le problème thermique a été résolu avec un step *Heat transfer* transitoire de 20 secondes. L'incrément de temps n'a pas été fixé, pour permettre au logiciel d'optimiser le calcul. Le choix de l'incrément initial et des incréments minimum et maximum dépend de la taille des éléments. En particulier, l'incrément initial est très important pour permettre au calcul de converger rapidement : s'il est trop grand, le calcul peut ne pas converger. En diminuant la taille des éléments du maillage, l'incrément maximal devient de plus en plus petit. Dans les calculs présentés ici, l'incrément initial est de 0.015 s et le minimal est de $1.5 \cdot 10^{-7}$ s. Le facteur le plus important dans le choix de l'incrément maximal dans ce problème est la vitesse d'ablation. Comme montré dans le paragraphe précédent, un temps caractéristique d'ablation τ_{abl} peut être défini. Cela est calculé comme le rapport entre la taille des éléments dans la zone ablatée et la vitesse d'ablation. L'incrément maximal ne doit pas dépasser cette valeur, pour pouvoir bien suivre le front d'ablation dans le béton :

$$\Delta t_{max} < \tau_{abl} = \frac{l}{v_{abl}} \quad (5.27)$$

où Δt_{max} est l'incrément de temps maximal et l est la taille de l'élément. Dans ce cas, on parle d'incrément de temps maximal, parce que le logiciel Abaqus[®], après une première phase nécessaire à démarrer le calcul avec diminution du Δt , tend à augmenter l'incrément de temps, auquel il faut donc imposer une limite supérieure, pour pouvoir bien détecter l'ablation. La longueur l est fondamentale pour avoir une sensibilité à l'ablation. Cela sera discuté dans le paragraphe 5.4.1.3.

Abaqus[®]/Standard ne permet pas directement de modéliser l'ablation dans le matériau, ni d'appliquer un coefficient d'échange par convection variable avec la température. Pour faire cela, il faut utiliser des sous-programmes utilisateurs, c'est à dire des portions de code écrites en langage FORTRAN, qui permettent de donner des instructions supplémentaires au logiciel.

Les deux sous-programmes utilisés dans le modèle thermique sont FILM et USDFLD. Chaque point d'intégration où ces sous-programmes sont actifs, les utilise pour effectuer les opérations de calcul.

Le sous-programme FILM permet de faire varier le coefficient d'échange par convection $h_{c,gaz}$, défini dans le chapitre 1, en appliquant la formule de Bartz. Le code utilise le paramètre TEMP, c'est à dire la température au point d'intégration, pour calculer le coefficient d'échange et sa dérivée avec la température [109]. Dans la section INTERACTION de Abaqus[®], il faut choisir la surface à laquelle le sous-programme sera appliqué, et spécifier que le coefficient est USER DEFINED. Une condition de *Predefined field* est appliquée au matériau, pour imposer une température initiale de 300 K sur toute la géométrie dans le step initial.

Le sous-programme USDFLD permet de changer une ou plusieurs propriétés au point d'intégration. Le paramètre STATEV (SDV) est en particulier utilisé pour détecter si un élément a été ablaté ou non, et le paramètre FIELD pour changer les propriétés de l'élément après ablation. Quand la température dépasse le 2100 K, c'est à dire la température à laquelle

l'oxydation dynamique du béton démarre, le programme active le phénomène d'ablation. Pour qu'un élément soit ablaté, il faut un temps égal au temps caractéristique d'ablation. La température, dans ce sous-programme, n'est pas disponible directement comme dans FILM. C'est pour cela qu'il faut passer par un *utility routine* qui permet d'accéder aux données du point. Cette routine s'appelle GETVRM et elle est utilisée pour connaître la valeur de la température au point d'intégration.

La valeur initiale attribuée à la variable SDV est 0. Cette opération est réalisée par défaut par le code FORTRAN. L'épaisseur ablatée est calculée avec la formule suivante :

$$\Delta l_{abl}^{i+1} = \Delta l_{abl}^i + v_{abl} \cdot \Delta t \quad (5.28)$$

avec Δl_{abl}^{i+1} et Δl_{abl}^i les épaisseurs ablatées aux temps t_{i+1} et t_i , v_{abl} la vitesse d'ablation et Δt le pas de temps. L'épaisseur ablatée est sauvegardée à la fin de chaque cycle dans la variable SDV. Quand cette variable est égale ou supérieure à la longueur de l'élément du maillage l , ce dernier sera ablaté.

L'élimination d'élément est possible sur Abaqus[®], mais gérer l'application des conditions aux limites après un changement de géométrie est un problème complexe. C'est pour cela que, après ablation, une *conductivité thermique* très élevée et une *chaleur spécifique* très faible sont imposées aux éléments. Ces derniers deviennent donc transparents au flux appliqué. Pour changer les propriétés du matériau, il suffit de donner une valeur différente au paramètre FIELD. Ce paramètre vaut 0 pour le matériau *non concerné par l'ablation* et 1 pour le matériau *concerné par l'ablation*.

Pour utiliser le sous-programme USDFLD, il faut utiliser l'option USER DEFINED FIELD dans les propriétés du matériau. Cela active cette option seulement dans la couche de matériau intéressée par le phénomène, et évite d'appliquer le sous-programme à toute la géométrie. Dans les propriétés matériau (*Conductivity* et *Specific Heat*), il faut choisir le nombre de variables de champ (FIELD). Dans le cas présent, une seule variable de champ est utilisée. Le choix du nombre de variables d'état (SDV) est fait avec l'option DEPVAR. Dans le cas présent, une seule SDV est utilisée, pour déterminer quand un élément est ablaté.

Pour ce qui concerne le calcul, des éléments *Heat Transfer Standard Linéaires* sont utilisés. Pour réduire la mémoire nécessaire au calcul, le béton est divisé en deux zones : une première d'épaisseur 5 mm, avec des éléments structurés et avec maillage très fin, dans laquelle l'option USER DEFINED FIELD est activée ; une deuxième zone avec des éléments libres et plus gros, où l'ablation n'est pas activée.

L'algorithme de la résolution du calcul thermo-ablatable du modèle aux éléments finis est présenté dans un schéma fonctionnel en Figure 5.20.

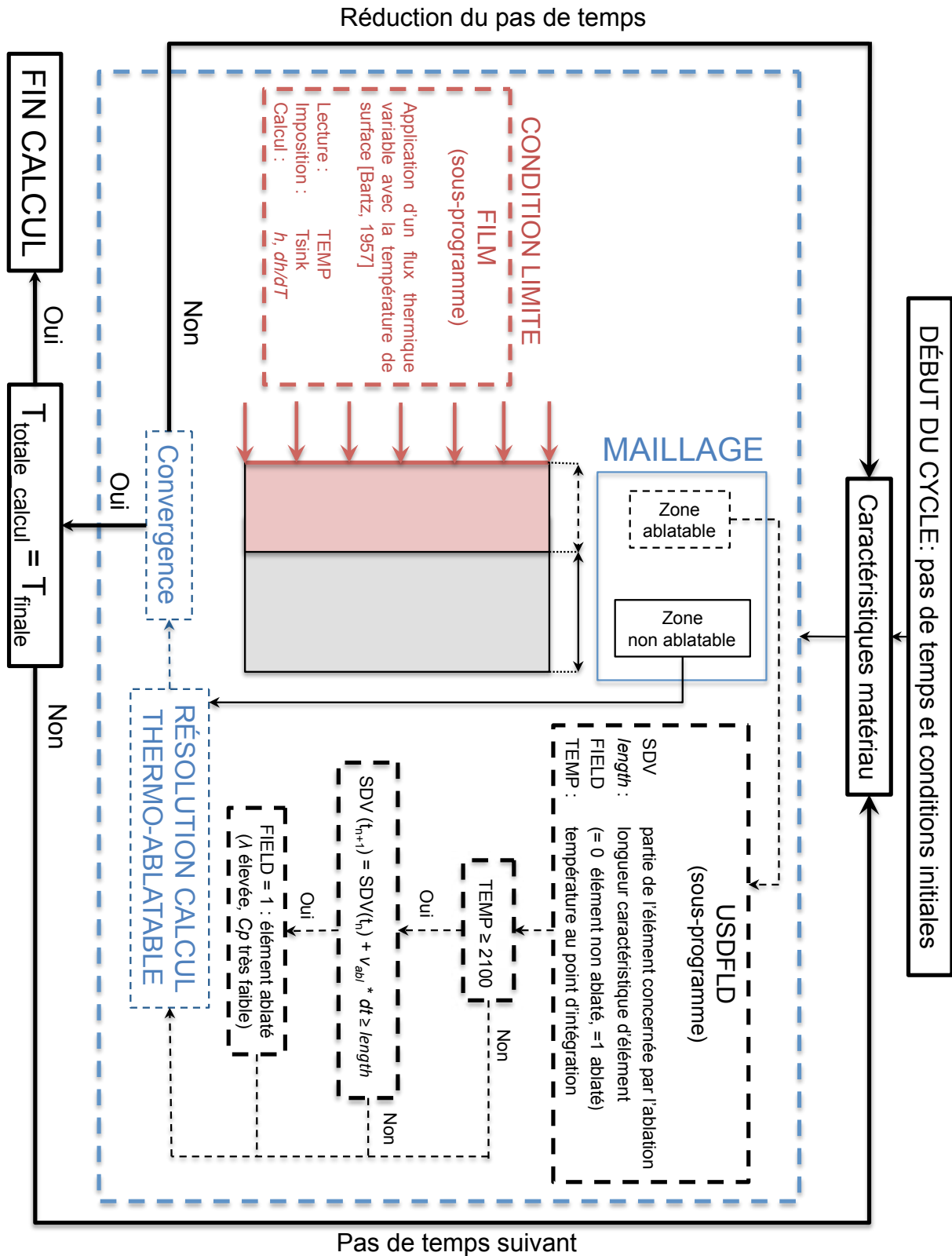


Figure 5.20 Algorithme de la résolution du calcul thermo-ablatable aux éléments finis.

5.4.1.2. Le problème thermomécanique

La solution du problème thermique est ensuite appliquée comme un *Predefined Field* dans un deuxième step *Static/General*. En effet, il est possible de récupérer un champ de

température issu d'un calcul précédent, en utilisant le fichier *.odb*, qui contient la solution du problème thermique. Pour faire cela, il est suffisant d'appliquer une distribution de température *From results or output database file*, dans le menu *Edit predefined Field*. Comme le problème MatLab[®] a été résolu dans le cas d'un cylindre infini (*plane strain*), pour obtenir le même résultat il faut imposer aux extrémités du cylindre une contrainte sur les mouvements en direction Y. La condition choisie est d'imposer $U_2 = UR1 = UR3 = 0$. Cela correspond à bloquer les déplacements en direction Y et les rotations par rapport aux axes X et Z, et donc à avoir un problème de *déformation plane*. Le cylindre sera libre de se déformer en direction X, mais pas en direction Y. Des pressions de 0.29 MPa (p_i) et de 0.1 MPa (p_a) ont été respectivement appliquées sur la face intérieure et sur celle extérieure du cylindre.

Le maillage utilisé dans ce deuxième cas est constitué par des éléments *Axisymétriques Standard Linéaires*.

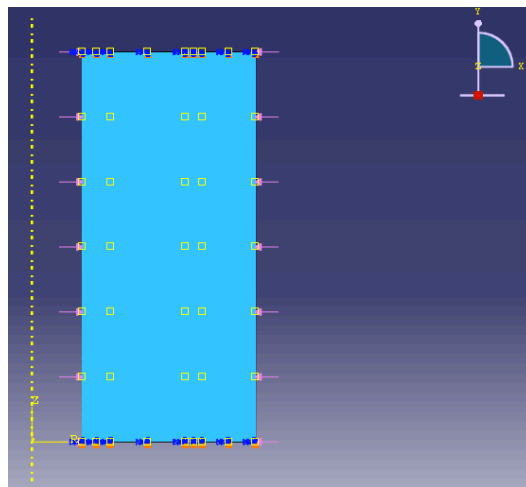


Figure 5.21 Conditions aux limites du problème thermomécanique en Abaqus[®].

5.4.1.3. Sensibilité du calcul Abaqus[®]

L'étude de l'influence du maillage dans un calcul éléments finis est très importante, parce qu'elle permet d'augmenter la précision du calcul. Dans cette étude, les éléments utilisés dans les deux modèles sont quadrangulaires structurés ou libres. La solution thermique a été obtenue avec un maillage structuré homogène dans la zone intéressée par l'ablation, avec une taille d'éléments de 1 mm, 0.5 mm et 0.2 mm, 0.1 mm et 0.075 mm. Les deux zones constituées par l'isolant et par l'alliage d'aluminium ont été maillées avec des éléments quadrangulaires libres, avec une taille respective de 1.5 et 2 mm. La zone du béton non ablatable, a été maillée avec l'option *Seed Edge :Biased*. Cette option permet de spécifier le nombre d'éléments sur un segment de la géométrie et le rapport (*Bias*) entre l'élément le plus grand et le plus petit. Dans ce cas, il a été utilisé un *bias* de 10 et 30 éléments. Cela permet d'obtenir une transition homogène entre la couche en béton ablatable et la couche en isolant. Les éléments utilisés dans cette couche sont libres.

Avant d'étudier la sensibilité du calcul à la taille du maillage, deux autres paramètres très importants doivent être analysés.

L'incrément de temps maximal de calcul ne doit pas être supérieur au temps caractéristique d'ablation τ_{abl} . Ce temps, comme montré dans l'équation (5.27), varie avec la taille des éléments. Les autres paramètres fixés, et en faisant varier le rapport entre ce coefficient τ_{abl} et l'incrément de temps Δt_{max} , il peut être observé que pour un rapport supérieur à 10, le résultat ne varie pas de façon significative. C'est pour cela que les simulations seront faites toutes à rapport $\tau_{abl}/\Delta t_{max}$ égal à 10.

Un autre paramètre très important est la *vitesse d'ablation*. La méthode utilisée dans Abaqus® pour traiter l'ablation n'est pas la même que sous MatLab® : il est nécessaire d'étudier l'évolution de l'épaisseur ablatée en fonction de la vitesse d'ablation. Cette épaisseur évolue linéairement en MatLab®. La Figure 5.22 montre ce résultat pour un taille d'élément de 0.1 mm.

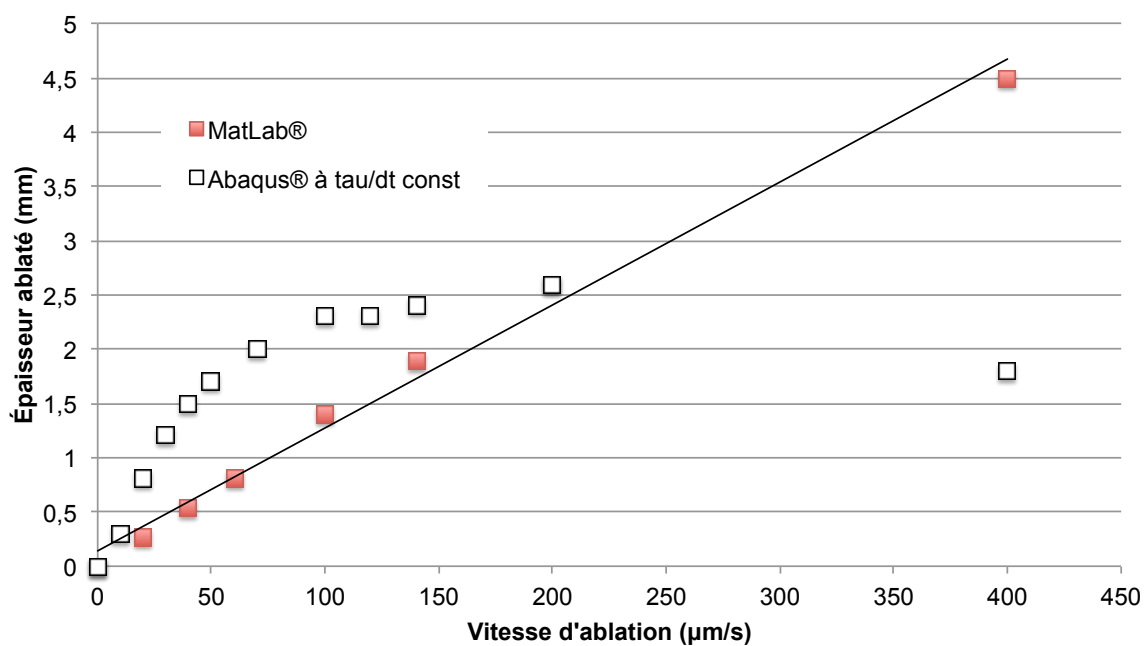


Figure 5.22 Évolution de l'épaisseur ablatée en fonction de la vitesse d'ablation pour le modèle Abaqus® et pour le modèle MatLab®.

Les résultats obtenus avec Abaqus® donnent une épaisseur ablatée supérieure à celle obtenue avec MatLab®, si la vitesse d'ablation est inférieure à 200 µm/s ; le résultat inverse est obtenu pour une vitesse d'ablation supérieure.

Pour comprendre ce phénomène, il faut considérer que le modèle MatLab® est un modèle avec une frontière mobile, c'est à dire que l'élément de la frontière du domaine est éliminé quand il atteint la condition d'ablation. Dans le cas du modèle Abaqus®, le sous-programme USDFLD, qui traite l'ablation, est appliqué à toute la zone ablatable (5 mm d'épaisseur) de la géométrie. Un élément qui se trouve à l'intérieur peut être éliminé au même temps qu'un élément qui se trouve sur la frontière. Simultanément un gradient de température est calculé dans le matériau, pouvant conduire à une variation de la température de transition (2100 K). Si le gradient s'étend loin dans le matériau, au delà de la zone concernée par la vitesse d'ablation, des éléments en profondeur du domaine seront aussi ablatés. Inversement, si la

vitesse d'ablation est trop élevée, le matériau n'aura pas le temps de chauffer, parce que les éléments changent de propriétés trop rapidement. Cela aura pour effet de diminuer l'épaisseur ablatée. Pour éviter ce problème, la température d'ablation doit être ajustée, pour retarder ou accélérer le phénomène, selon que la vitesse d'ablation soit supérieure ou inférieure à 200 $\mu\text{m/s}$. L'objectif de cet ajustement n'est pas d'obtenir un résultat valable pour toutes les vitesses d'ablation, mais seulement pour la vitesse mesurée expérimentalement pour le béton et utilisée sous MatLab[®].

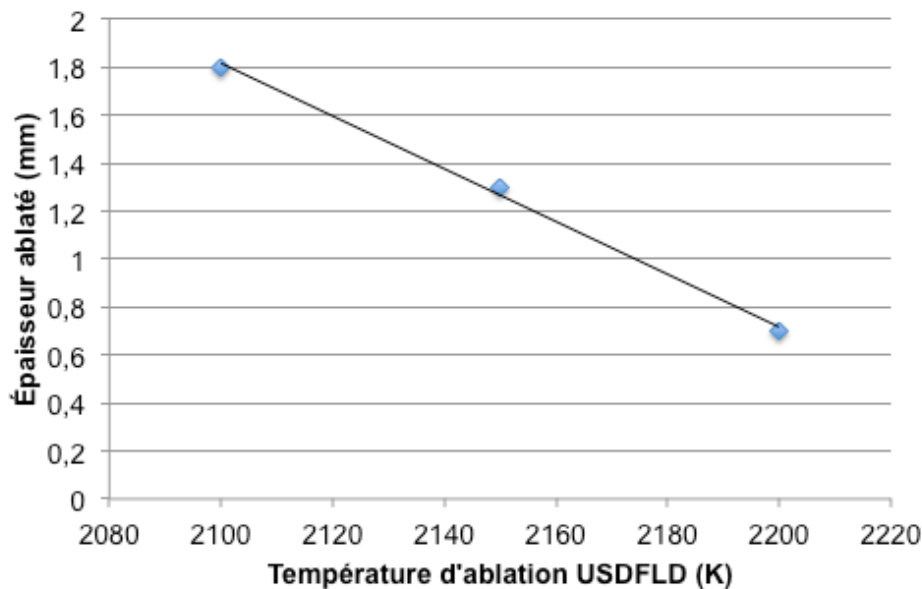


Figure 5.23 Variation de l'épaisseur ablatée avec la température d'ablation, pour un incrément spatial de 0.1 mm et une vitesse d'ablation de 60 $\mu\text{m/s}$.

La Figure 5.23 montre l'évolution de l'épaisseur ablatée pour une vitesse d'ablation de 60 $\mu\text{m/s}$, en fonction de la valeur de la température d'ablation. L'évolution peut être considérée comme étant linéaire dans le domaine considéré. Une température de 2200 K donne une épaisseur de 0.7 mm, valeur très proche de celle obtenue sous MatLab[®] (0.63 mm).

Le dernier paramètre analysé est la *taille du maillage*, nécessaire pour choisir le maillage de la zone ablatable dans le calcul sur la géométrie de la tuyère. La Figure 5.24 montre l'évolution de la solution du problème thermique avec la taille du maillage.

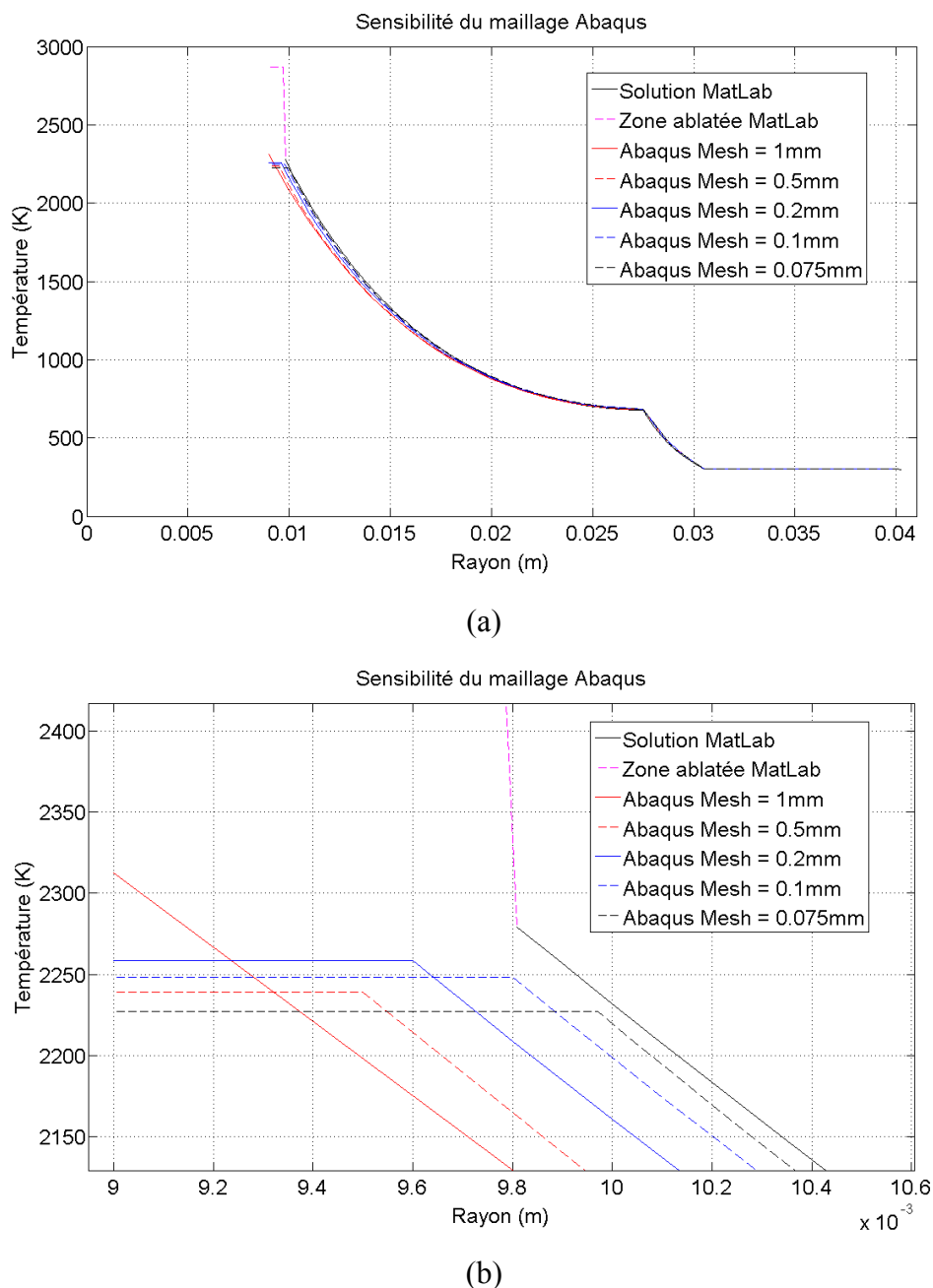


Figure 5.24 Évolution de la solution du problème thermique sous Abaqus[®] en fonction de la taille du maillage (a). Dans la figure (b) un détail de la zone ablatée.

La modélisation sous Abaqus[®] n'arrive pas à détecter l'ablation pour un maillage de 1 mm. Pour un maillage compris entre 0.5 mm et 0.2 mm la solution sous-estime la dimension de la zone ablatée, alors que un maillage de 0.075 mm la surestime. En effet pour améliorer encore plus la précision du calcul, il faudrait augmenter la température d'ablation pour obtenir une solution parfaitement équivalente à celle de MatLab[®]. Néanmoins une précision de l'ordre du dixième de millimètre est considérée comme suffisante. Le maillage optimal pour une température d'ablation de 2200 K est donc de 0.1 mm. L'erreur relative entre la température de surface calculée avec le modèle MatLab[®] et celle calculée avec le modèle Abaqus[®] avec maillage de 0.1 mm est de l'ordre de 1% : la température calculée avec MatLab[®] est de 2280 K, celle avec Abaqus[®] est de 2250 K. Les deux épaisseurs ablatées sont

de 0.7 mm (Abaqus[®]) et 0.63 mm (MatLab[®]). Un choix d'un maillage de 0.1 mm permet donc de bien estimer la température de surface et l'épaisseur ablatée, lors de la simulation sous Abaqus[®].

À partir de ces considérations, il est clair que les deux méthodes utilisées sous MatLab[®] et sous Abaqus[®] pour traiter l'ablation ne sont pas équivalentes. Néanmoins, il est possible de recalculer les bons paramètres pour le calcul de la tuyère, pas seulement pour le cas présent, mais même pour d'autres cas qui pourraient être analysés lors d'applications futures. Le Tableau 5.5 résume les paramètres choisis pour le calcul thermique.

<i>Paramètre</i>	<i>Valeur</i>
Δt_{max}	0.17 s
l	0.1 mm
$T_{ablation}$	2200 K
v_{abl}	60 $\mu\text{m/s}$

Tableau 5.5 Paramètres utilisés pour déterminer la solution finale du calcul thermique.

5.4.1.4. Résultats du calcul mécanique avec propriétés mécaniques constantes et variables

À partir de la solution thermique choisie au paragraphe précédent, les contraintes thermomécaniques peuvent être déterminées avec un deuxième step *Static/General*. Les premières courbes sont tracées en Figure 5.25 avec module d'Young constant. L'erreur maximale relative pour la contrainte radiale est de 8% et elle est obtenue pour la valeur maximale en compression. L'erreur maximale relative pour la contrainte tangentielle est obtenue aux extrémités du domaine ($r = 0.01$ et $r = 0.0275$) et a une valeur comprise entre 8 et 10%. Ces erreurs sont liées à la différence entre les deux solutions du problème thermique, obtenues sous MatLab[®] et sous Abaqus[®]. Une petite variation de la courbe de température peut entraîner des différences importantes dans le calcul mécanique.

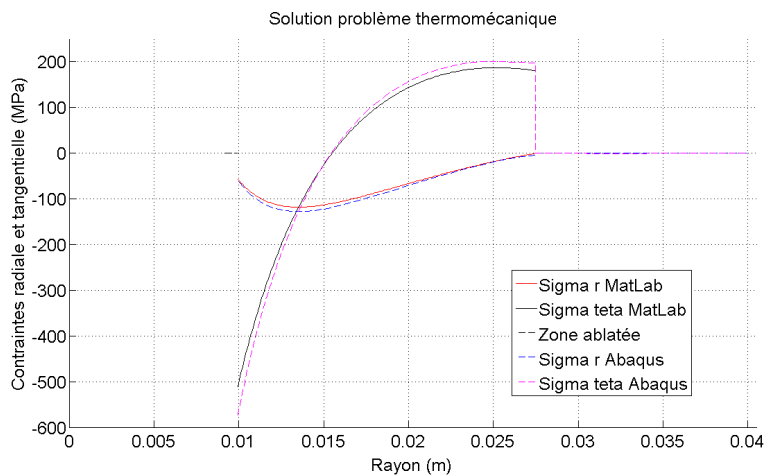


Figure 5.25 Contraintes thermomécaniques radiales et tangentielles, obtenues avec un module d'Young constant.

Ces valeurs ne tiennent pas compte de la variation du module d'Young avec la température. Cette variation va fortement modifier les valeurs maximales en compression et en traction. Le calcul ne sera plus possible avec MatLab[®], parce que les équations obtenues dans le paragraphe 5.3.2 ne prennent pas en compte cette variation.

Pour évaluer l'impact de l'évolution du module d'Young sur les contraintes dans le cylindre, deux cas sont considérés : dans le premier cas le module d'Young est considéré constant jusqu'à la température de stabilisation (1473 K), avec une valeur très faible au delà (0.5 GPa) ; dans le deuxième cas le module est considéré constant jusqu'à sa température de stabilisation, suivi d'une diminution linéaire jusqu'à une valeur de 0.5 GPa à 2100 K. Les trois cas considérés sont montrés en Figure 5.26.

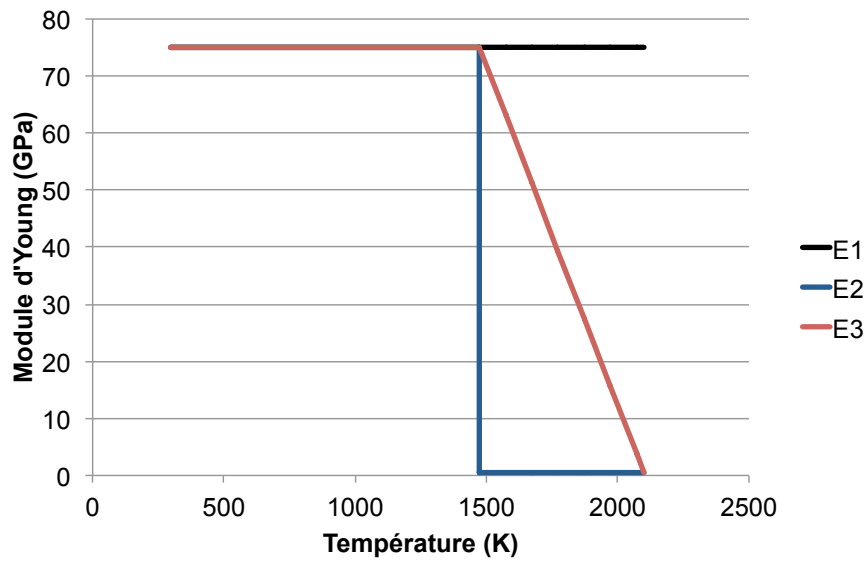


Figure 5.26 Trois cas considérés pour l'évolution avec la température du module d'Young.

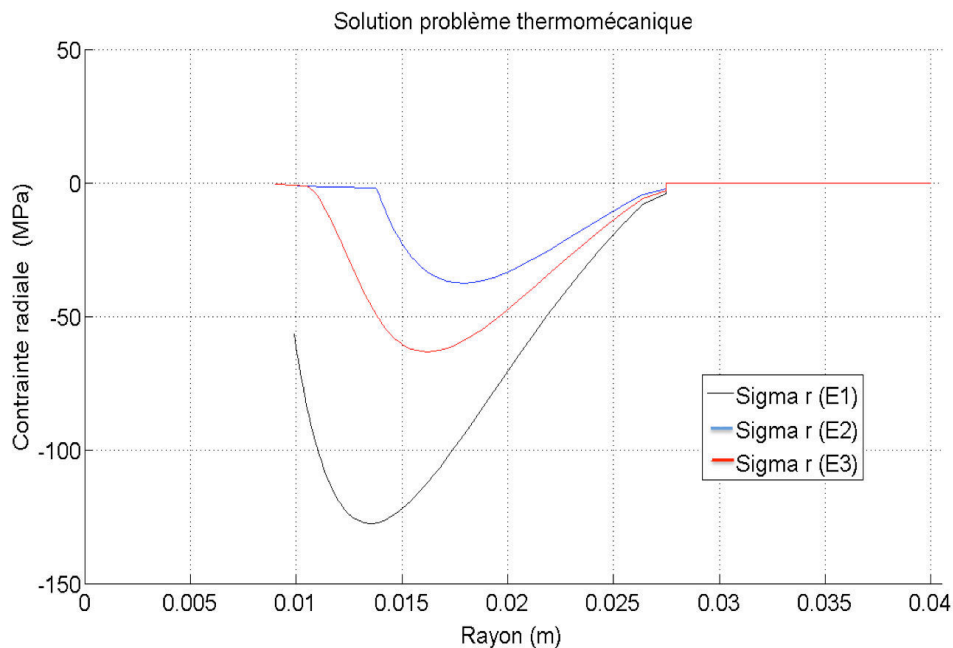


Figure 5.27 Variation de la contrainte radiale avec différentes hypothèses d'évolution du module d'Young.

La contrainte radiale (Figure 5.27) est toujours négative. Le matériau travaille en compression. En général, cette contrainte est très inférieure à celle tangentielle. Une diminution du module d'Young conduit à une diminution de la valeur maximale, qui passe de 130 MPa pour la première hypothèse, à 40 MPa pour la deuxième. La troisième hypothèse entraîne une augmentation à 60 MPa. En effet dans le deuxième cas ($E = 0.5$ GPa pour $T > 1500$ K), les zones plus chaudes sont moins sollicitées que dans le troisième cas (diminution linéaire de module au delà de 1500 K).

Dans le cas des contraintes tangentielles (Figure 5.28), une forte diminution des contraintes maximales en compression peut être observée dans la zone la plus chaude ; le même comportement est observé pour celles en traction dans la zone la plus froide. En particulier, la contrainte en compression la plus faible est observée pour un module variant linéairement avec la température (~ 250 MPa). Dans le cas d'une variation instantanée de module, un pic de contrainte très marqué est observé.

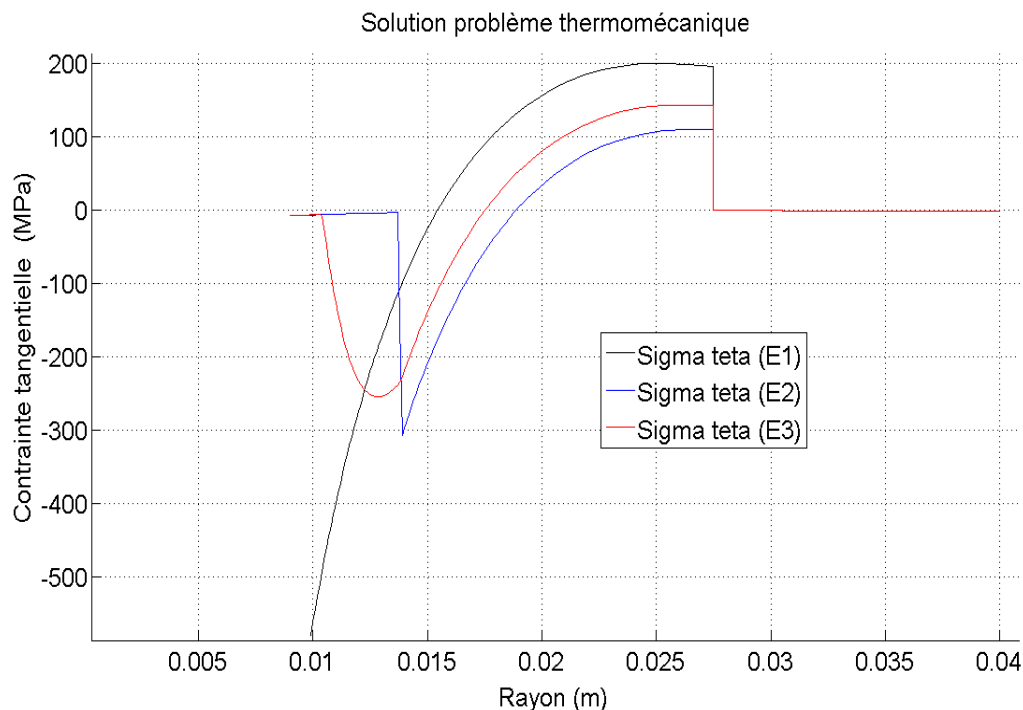


Figure 5.28 Variation de la contrainte tangentielle avec les trois hypothèses d'évolution du module d'Young.

La zone la plus critique dans ce matériau est sans doute la zone froide, où on observe des contraintes de traction toujours supérieures aux valeurs de rupture, mesurées dans le chapitre 3.

Les mesures réalisées par Bahloul sur un béton à base de carbure de silicium (CV85), avec composition équivalente au microbéton, montrent que le module diminue à 1673 K, pour atteindre le 60 % de sa valeur [35]. Ces courbes donnent une idée du comportement thermomécanique du matériau, mais les simplifications utilisées pour décrire le matériau empêchent d'établir les valeurs réelles de contrainte. En général l'hypothèse E2, de module qui varie instantanément au delà de la température de stabilisation est trop simplificatrice, alors que l'hypothèse E3 peut représenter plus correctement le comportement du matériau,

avec une variation linéaire jusqu'à la température d'ablation du matériau. Des mesures sur le module d'Young et sur le coefficient de dilatation thermique à plus haute température seraient nécessaires pour estimer les valeurs de contrainte dans le matériau.

L'hypothèse de module qui varie linéairement avec la température, au-delà de 1473 K, sera utilisée pour calculer les contraintes dans la géométrie de la tuyère PERSEUS, présentée dans le prochain paragraphe.

5.4.2. *Modèle de la tuyère PERSEUS*

Le modèle de cylindre multicouche étudié précédemment est une simplification de la géométrie du col de la tuyère, nécessaire à figer les différents paramètres à utiliser dans le modèle avec une géométrie plus complexe. La géométrie utilisée est celle de la tuyère du projet PERSEUS 2012, avec la tuyère en béton, une couche d'isolant et le carter en alliage d'aluminium. Cette tuyère a été testée en septembre 2013 dans le moteur HERA (tir 15, Figure 5.1).

Les paramètres déterminés dans les paragraphes précédents concernent la zone ablatée au col de la tuyère, mais ne prennent pas en compte la variation de la vitesse d'écoulement, du rapport des aires et de la température totale de l'écoulement avec la section de la tuyère. Tous ces paramètres sont nécessaires à déterminer le coefficient de convection à partir des formules de Bartz, décrites dans le chapitre 1. Un autre aspect qu'il faut considérer est la variation de la vitesse d'ablation, qui dépend fortement de la vitesse d'écoulement.

Pour réaliser ce modèle, il faut donc introduire des lois de variation du nombre de Mach, de la *Sink Temperature* (la température totale du gaz dans Abaqus[®]) et du rapport des aires. Ce dernier paramètre représente le rapport entre la surface de la tuyère pour une certaine coordonnée et la section transversale au col. Ces paramètres sont exprimés en fonction de la coordonnée Y , c'est à dire l'axe longitudinale de la tuyère. L'*Area Ratio* est calculé directement à partir du plan de la tuyère ; la *Sink Temperature* et le nombre de Mach sont calculés avec le logiciel RPA. Les valeurs fournies par le programme sont relatives à trois sections : l'entrée du convergent, la section de col et la sortie du divergent. Des lois linéaires sont considérées pour faire varier ces paramètres entre les valeurs calculées. La vitesse d'ablation est considérée constante entre la section de col et celle de sortie du divergent, où les vitesses d'écoulement sont plus élevées. Pour l'entrée du convergent, où les vitesses sont très faibles, une vitesse d'ablation de 5 $\mu\text{m/s}$ est considérée, avec augmentation linéaire jusqu'à la valeur de 60 $\mu\text{m/s}$ dans la section du col. Cette valeur à faible vitesse d'écoulement a été déterminée dans le chapitre 4, dans les tests au four solaire. Les tests au four solaire ont été réalisés dans un environnement différent de celui de la tuyère, mais en considérant que les vitesses à l'entrée du convergent sont très faibles, en première approximation cette valeur de vitesse d'ablation peut être utilisée. Les paramètres utilisés pour modéliser le comportement thermomécanique de la tuyère sont résumés dans le Tableau 5.6.

<i>Section</i>	<i>Mach</i>	<i>T Sink (K)</i>	<i>v_{abl} (μm/s)</i>	<i>Area Ratio</i>
Entrée convergent	0	2950	5	6.36
Col	1	2780	60	1
Sortie divergent	2.91	1820	60	7.11

Tableau 5.6 Paramètres du calcul, obtenus pour un rapport de mélange O/F de 12, valeur moyenne lors du tir HERA 15.

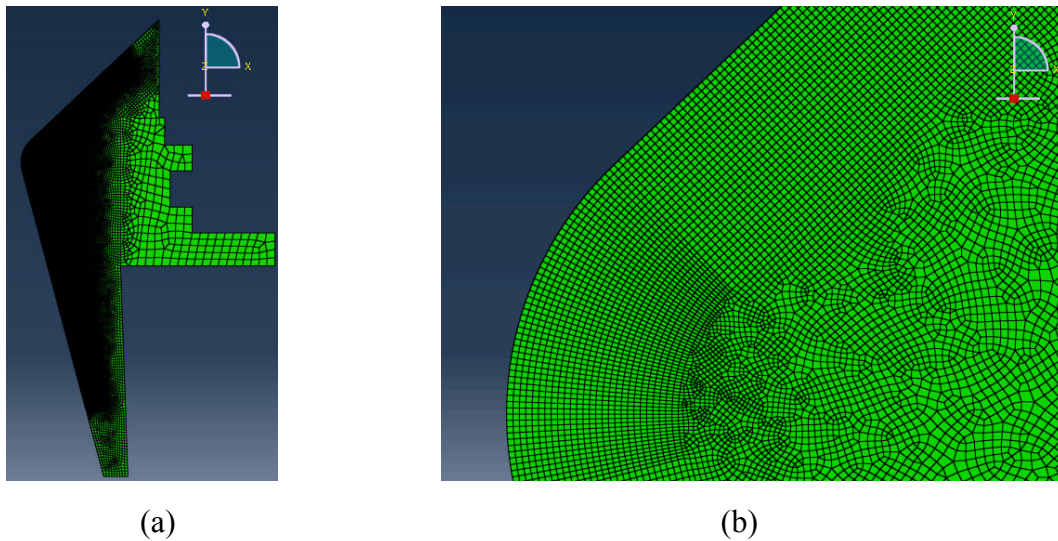


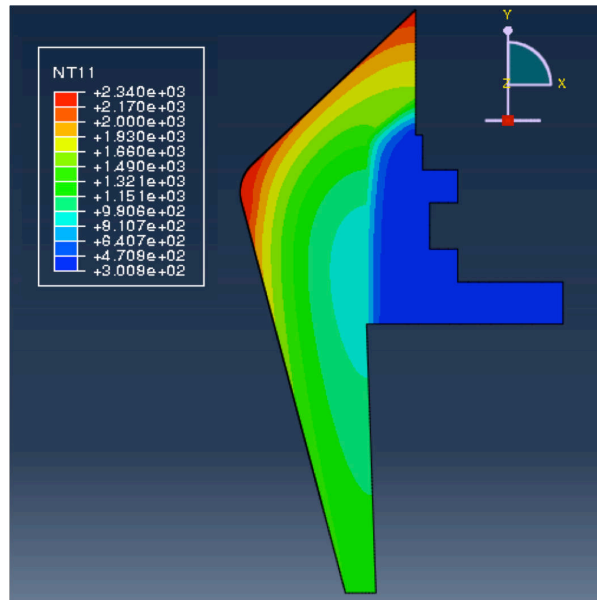
Figure 5.29 Maillage de la tuyère : vue d'ensemble (a) et détail sur la zone de col (b).

Pour ce qui concerne le maillage, une zone de 5 mm d'épaisseur a été maillée avec des éléments structurés de taille 0.1 mm. La zone du béton non concernée par l'ablation est maillée avec des éléments libres. La Figure 5.29 montre le maillage de la tuyère dans son ensemble (a) et en détail dans la zone de col (b). Les parties de la tuyère en isolant et en aluminium sont maillées aussi avec des éléments quadrangulaires libres.

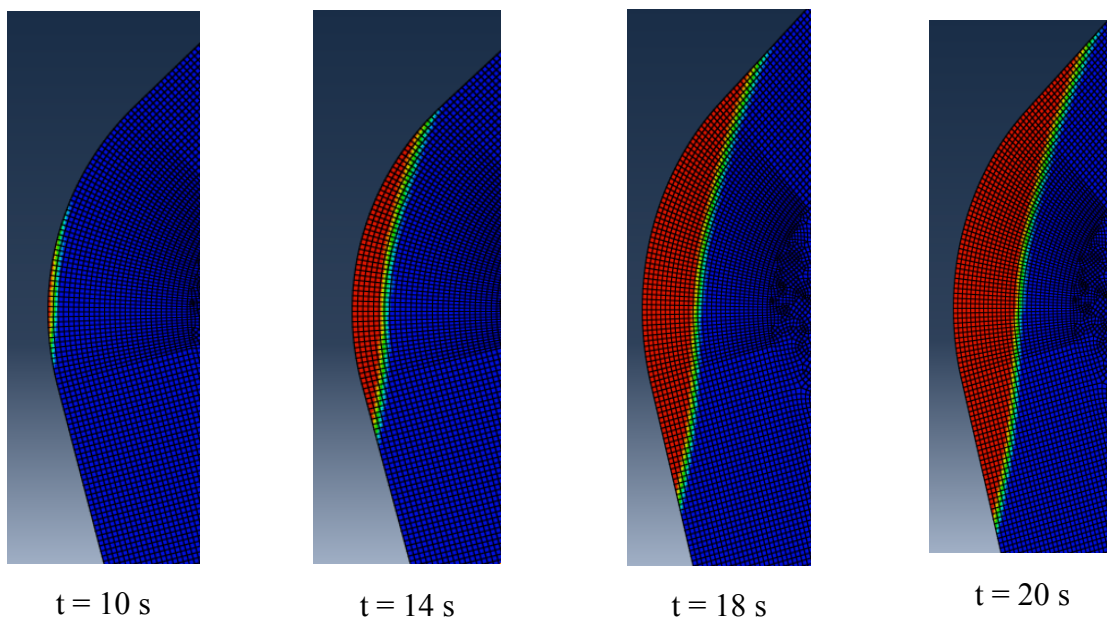
Le champ thermique a été déterminé avec un step *Heat Transfer* transitoire de 20 secondes. Le résultat du calcul est présenté en Figure 5.30 (a), avec la variable NT11, c'est à dire la température du nœud du maillage. La température maximale calculée est supérieure de 100 K à celle du premier modèle avec le cylindre. Cette différence est liée à la différence de géométrie entre les deux cas considérés. La zone de la géométrie correspondant à l'isolant peut être facilement identifiée, du fait de sa conductivité thermique très faible, qui fait décroître rapidement la valeur de la température.

L'épaisseur ablatée est visualisée sur la Figure 5.30 (b) par la représentation de la variable SDV affectée à la zone ablatée. Quand l'élément n'est pas concerné par l'ablation, la valeur de la SDV est 0. Pour un élément ablaté, la SDV vaut 0.1 mm, c'est à dire la longueur caractéristique d'un élément du maillage. La zone rouge représente les éléments ablatés, c'est à dire les éléments transparents, avec une conductivité très élevée (10^6 W/m K) et une chaleur

spécifique très faible (0.0001 J/kg). L'épaisseur de la zone ablatée est de l'ordre de 1.4 mm dans la zone de col après 20 secondes de simulation. Plus intéressante, dans le cas de la tuyère, est la différence entre les rayons des sections minimales avant et après essai (Δr_{col}), et la variation de la coordonnée Y de telles sections (ΔY_{col}), avant et après essai.



(a)



(b)

Figure 5.30 Champ thermique (température en K) déterminé dans le premier step de calcul (a) et variable SDV (en mm) pour la zone ablatée pour différents temps de calcul (b).

La section minimale de la tuyère représente un paramètre très important, parce qu'il est utilisé pour calculer les propriétés de l'écoulement. Avant essai, le rayon minimal est celui de

la section de col et vaut 9 mm. Après essai ($t = 20$ s), le rayon minimal vaut 9.95 mm et est positionné 5 mm plus bas. Le résultat donne une différence de 0.95 mm.

L'évolution avec le temps de simulation des deux paramètres Δr_{col} et Δz_{col} , relative aux valeurs de la SDV visualisées en Figure 5.30 (b), est présentée dans le Tableau 5.7. Les résultats montrent que pour un temps de calcul inférieur à 10 secondes, aucun élément du maillage n'est intéressé par l'ablation. Une fois que l'ablation démarre, le front d'ablation se propage dans le matériau avec une vitesse moyenne de 95 $\mu\text{m/s}$, supérieure à celle imposée avec le sous-programme USDFLD. Cette vitesse ne représente pas une grandeur physique du système, mais plutôt un paramètre propre du problème numérique, résultat de plusieurs facteurs internes à l'algorithme de calcul, comme la vitesse d'ablation imposée, la taille des éléments, le pas de temps.

	t = 10 s	t = 14 s	t = 18 s	t = 20 s
Δr_{col} (mm)	0.02	0.38	0.75	0.95
ΔY_{col} (mm)	0.2	2.1	3.4	5.0

Tableau 5.7 Évolution des paramètres Δr_{col} et ΔY_{col} en fonction du temps de simulation.

La solution du champ thermique est utilisée pour déterminer les contraintes dans le matériau, comme dans le cas du modèle du cylindre. Les résultats sont montrés en Figure 5.31.

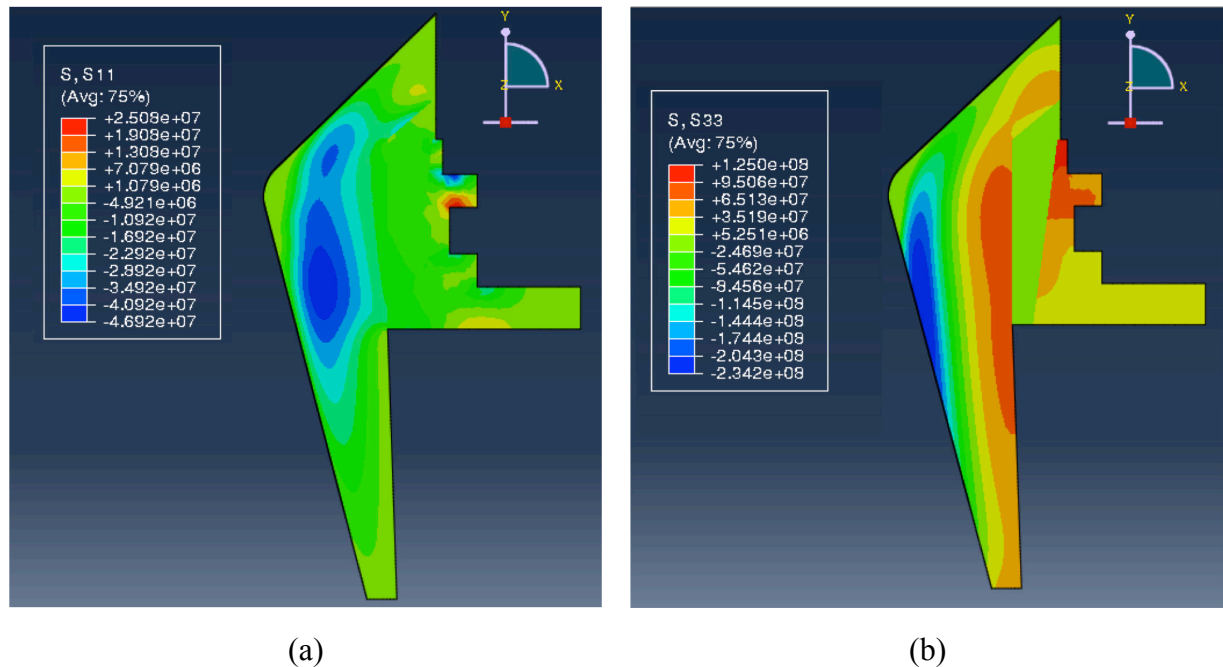


Figure 5.31 Contraintes radiale (a) et tangentielle (b) dans la tuyère (en Pa).

Pour ce qui concerne la contrainte radiale (Figure a), une zone de compression est observée dans la zone de col, où la température descend au-dessous de 2100 K. C'est dans

cette zone que la valeur du module d'Young augmente et que le gradient thermique génère des contraintes de compression. La contrainte maximale en compression est de -47 MPa, tout à fait compatible avec les contraintes à la rupture en compression dans le matériau. Le matériau en direction radiale n'est pas sollicité en traction. Une zone de traction dans le carter peut être observée, avec une contrainte maximale de 25 MPa.

L'analyse des contraintes tangentielles (figure b), indique une zone de forte compression juste derrière la zone ablatée, avec des valeurs maximales de -234 MPa. Cette zone est riche en phases liquides et se trouve à une température proche de 1700 K, c'est à dire dans un domaine de visco-plasticité, qui n'est pas considéré dans le modèle. C'est pour cela que cette valeur absolue est erronée, le matériau ayant des propriétés plastiques non considérées ici. La zone qui est par contre la plus sollicitée est la zone froide du béton, où le matériau a un comportement élastique linéaire, comme observé dans le chapitre 3. Dans cette zone des contraintes en traction de l'ordre de 125 MPa apparaissent. Cette valeur maximale, dans un modèle plus complexe, dépendrait aussi des propriétés du matériau dans la zone chaude, comme vu dans le paragraphe 5.4.1.4. C'est pour cela que la valeur absolue n'est pas indicative de la réelle sollicitation dans le matériau, mais représente plutôt un indice, qui marque la zone dans laquelle la rupture sera la plus probable.

Les valeurs absolues obtenues ne peuvent pas être utilisées pour déterminer si le matériau résiste ou pas localement, parce que les simplifications utilisées pour faire le calcul sont très fortes. En particulier le coefficient de dilatation thermique est considéré constant au-delà de 1200°C, car aucune information sur ce paramètre n'est disponible au-delà de sa température de stabilisation. Néanmoins, les résultats du calcul montrent que la zone la plus sollicitée se trouve à l'extérieur de la tuyère, où les températures sont les plus faibles et où le matériau tend à travailler en traction. Au vu de ces valeurs, des fissures longitudinales sont susceptibles d'apparaître en fin de tir.

5.5. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'analyse des trois tuyères testées au centre Fauga de l'ONERA et à la modélisation du comportement thermo-élastique-ablatable du béton utilisé pour les réaliser.

Dans la première partie, les courbes de pression et les analyses d'image des sections de col des tuyères testées, ont permis d'évaluer une vitesse d'ablation moyenne. La valeur calculée est de 62.6 $\mu\text{m/s}$. Cette valeur est ensuite utilisée pour modéliser le phénomène d'ablation dans le béton. Les trois tuyères testées au Fauga présentent deux types de fissures après le test, fissure longitudinale et fissure circonférentielle. La première est générée par une déviation du jet d'écoulement, phénomène lié à une ablation non homogène du col à cause de la gravité. Les phases liquides du béton sont poussées vers la section de sortie de la tuyère pendant le tir ; cet effet, combiné avec la gravité, conduit à une variation non homogène de la section du col, qui entraîne une déviation du jet. Ceci est probablement la cause principale de l'apparition de la fissure longitudinale. Cela est confirmé par le fait que la troisième tuyère, testée pendant seulement 10 secondes, ne présente ni ablation non homogène, ni déviation du jet, ni fissure longitudinale. La deuxième fissure apparaît dans la deuxième géométrie de

tuyère et est certainement liée à cette nouvelle configuration : cette deuxième tuyère a une longueur inférieure à la première, et il est possible que les gradients thermiques longitudinaux soient plus intenses, ou encore que des contraintes de montage aient contribué à leur amorçage. Cela pourrait avoir conduit les deux tuyères testées à ce type de fissure. Un dernier tir sera exploité en septembre 2014. À la lumière de ces résultats, pour éviter les deux types de fissures observées, la première géométrie de tuyère serait préférable, avec une durée de tir de 10 secondes, pour éviter l'ablation non homogène du col et les fissures longitudinales.

La deuxième partie du chapitre concerne la modélisation du comportement thermo-élastique-ablatable du béton. La visco-plasticité de ce matériau n'est pas prise en compte dans ce modèle. Le matériau est considéré élastique linéaire jusqu'à la rupture. Deux géométries ont été étudiées. Une première géométrie de cylindre infini creux composite, résolu avec la méthode des différences finies avec MatLab[®], et avec la méthode des éléments finis sous Abaqus[®]. Les deux modèles donnent des résultats très proches. L'ablation dans les deux modèles a été traitée avec deux méthodes différentes. Dans le modèle aux différences finies, le phénomène d'ablation a été résolu en considérant une frontière mobile. Dans le modèle aux éléments finis, l'ablation a été résolue en considérant les éléments ablatés comme transparents au flux thermique. Les deux méthodes ont été comparées et pour obtenir les mêmes résultats dans le modèle aux éléments finis, la température d'ablation a été recalée. Cette première configuration a permis d'évaluer des paramètres importants, notamment les incréments d'espace et de temps, la vitesse d'ablation et la température d'ablation. Les paramètres identifiés dans cette configuration, ont été introduits dans une deuxième géométrie, représentative de la tuyère HERA 15. Ce modèle a permis d'évaluer l'ablation et les contraintes dans la tuyère testée. Ces valeurs montrent que la zone la plus critique pour la tuyère est celle où les températures sont les plus faibles, du fait des contraintes de traction, que le béton ne peut pas supporter, à cause de sa nature fragile. Les valeurs absolues de contrainte obtenues sont à considérer avec beaucoup de précautions, car le matériau à haute température a un comportement visco-plastique, qui n'est pas pris en compte dans ce modèle simplifié. Cela pourrait modifier le niveau des contraintes dans toute la structure.

Les hypothèses faites sur les deux types de fissures, devraient être confirmées avec des modèles spécifiques : pour évaluer la cause de la fissuration circonférentielle, un modèle avec la deuxième géométrie de tuyère est nécessaire ; la fissuration longitudinale nécessite d'autre part un modèle 3D pour introduire un gradient de température tangentiel, qui ne peut pas être pris en compte dans un modèle 2D axisymétrique.

Conclusion générale et perspectives

L'ensemble de ce travail de thèse a été consacré à l'étude d'un microbéton réfractaire à base d'agrégats de carbure de silicium, avec une taille maximale de 0.8 mm. L'objectif principal était de caractériser ce matériau au niveau thermomécanique et d'évaluer sa réponse à l'oxydation statique et dynamique, pour prédire son comportement dans un environnement extrême, produit par les gaz propulsifs présents dans la tuyère d'un moteur à propulsion hybride (HERA). Le comportement thermomécanique du microbéton a été caractérisé avec des essais de flexion monotone, de fluage isotherme et anisotherme, pour évaluer la composante visco-plastique, typiquement observée lorsque des phases liquides se développent dans la matrice cimentaire. Les deux conditions d'oxydation sont profondément différentes au niveau des vitesses d'écoulement, de la composition molaire des espèces gazeuses et de la pression totale de l'écoulement. Aussi une étude approfondie de l'oxydation statique du microbéton a été menée dans un four solaire à concentration, pour évaluer l'évolution de la perte de masse avec la température de surface. Par ailleurs l'oxydation dynamique en présence d'écoulement gazeux a été observée lors du tir au banc de trois tuyères dans un moteur à propulsion hybride. Les résultats expérimentaux ont donné lieu à une modélisation aux éléments finis de la tuyère sous le logiciel Abaqus[®], validée à l'aide d'un modèle plus simple aux différences finies, appliqué sur une géométrie de cylindre multicouche.

L'étude bibliographique a mis en évidence des aspects primordiaux, pour ce qui concerne la propulsion hybride et les échanges thermiques dans la tuyère, le comportement thermomécanique des bétons réfractaires et la stabilité à l'oxydation et à l'ablation de ces derniers. Les formules de Bartz et du débit massique au col ont mis en évidence l'importance critique de la zone de col dans la tuyère : d'une part le col est la partie la plus sollicitée au niveau des échanges thermiques par convection, avec possibilité d'érosion, ablation et oxydation des matériaux constitutifs ; d'autre part la stabilité géométrique de la section de col est fondamentale pour assurer une poussée constante au cours du temps. De ce fait, le choix des matériaux est primordial dans la conception d'une tuyère, en particulier, dans le cas de la propulsion hybride, puisque les espèces oxydantes ont une fraction molaire plus importante que dans les propulsions solides et liquides classiques. C'est pour cela que dans le cadre du projet PERSEUS, le choix d'un matériau totalement inorganique a été fait, visant à réduire la vitesse d'érosion, accélérée dans les matériaux à base de carbone par l'oxydation des produits de pyrolyse. Le choix d'un microbéton à base d'agrégats de carbure de silicium, très conducteur thermique, permet une dissipation importante de la chaleur, avec des températures en surface moins importantes par rapport à celles obtenues avec les bétons à base d'alumine. Par ailleurs des agrégats avec une taille de 0.8 mm permettent de respecter le profil de veine de la tuyère, avec un faible taux de porosité en surface. Il s'agit d'une famille de matériaux qui présente un comportement thermomécanique évolutif avec la température : le comportement est élasto-visco-plastique, avec un premier domaine majoritairement élastique linéaire jusqu'à la température de stabilisation, et une composante visco-plastique qui apparaît généralement au delà de cette dernière, lorsque des phases liquides se forment dans la matrice

cimentaire. Le béton passe par une série de transformations, lors de la première chauffe, connues sous le nom de conversion. Cela entraîne une réduction de la porosité du matériau, à travers un frittage en phase liquide, et une évolution de la microstructure, qui passe d'un réseau de liaisons hydrauliques après hydratation du béton, à des liaisons covalentes et ioniques après stabilisation à haute température. La stabilisation du béton est nécessaire d'une part pour améliorer les propriétés thermomécaniques du matériau (module d'Young et contrainte à la rupture) et d'autre part pour éviter l'écaillage dû à la présence d'eau et de certaines phases présentes avant stabilisation du matériau, ce qui engendre une augmentation importante de la vitesse d'érosion à haute température. La température de stabilisation représente donc un paramètre fondamental pour déterminer le comportement thermomécanique et à l'ablation du matériau en fonction de la température. Le carbure de silicium contenu dans le microbéton, présente trois domaines de comportement à l'oxydation, selon le niveau de température : une oxydation passive, avec formation d'une couche de silice protectrice et gain de masse parabolique avec le temps, une oxydation active, avec perte de masse linéaire en fonction du temps, une oxydation active combinée avec une sublimation, qui entraîne une augmentation de la vitesse de régression de la surface. Les limites de ces domaines dépendent fortement de la pression partielle d'oxygène et donc de la composition de l'atmosphère d'essai. Enfin, le ciment ne sera plus présent en phase solide au-delà d'une certaine limite, avec des conséquences directes sur l'oxydation des agrégats.

Le deuxième chapitre de ce travail a permis d'évaluer différentes propriétés de ce matériau en fonction de la température, notamment l'émissivité totale, la diffusivité thermique, la conductivité thermique, la chaleur spécifique, le coefficient de dilatation thermique, la porosité et la masse volumique. La masse volumique augmente avec la température de stabilisation du matériau, du fait du frittage progressif de la matrice cimentaire qui diminue la porosité ouverte. Un autre paramètre important présenté est le flux solaire d'éclairement, c'est à dire le niveau de flux thermique par rayonnement qui atteint la surface des échantillons lors des essais d'oxydation statique dans le four solaire d'Odeillo. Ces grandeurs étaient nécessaires, d'une part pour caractériser correctement le matériau, et d'autre part pour pouvoir modéliser son comportement thermique et thermomécanique dans les trois chapitres principaux de cette thèse.

Dans le troisième chapitre, le comportement thermomécanique du microbéton a été étudié. Le module d'Young a été mesuré à température ambiante par méthode vibratoire, en fonction de la température de stabilisation. Une augmentation du module d'Young est observée avec la température de stabilisation (T_S). Elle est reproduite par la loi de Spriggs, qui traduit en une augmentation du module d'Young la réduction de la porosité ouverte. D'autre part elle peut être justifiée avec une évolution de la microstructure, liée à la formation progressive de liaisons ioniques et covalentes, qui se substituent aux liaisons hydrauliques formées à température ambiante. Les résultats ont montré une augmentation de module plus importante entre 700°C et 900°C qu'entre 900°C et 1200°C. Cette différence est liée à la diminution du retrait de la matrice à partir de 900-1000°C, provoquée par la formation de la phase CA_2 et d'un squelette granulaire. Le matériau a ensuite été caractérisé avec des essais de flexion 4 points monotones et en fluage isotherme et anisotherme. Les résultats de flexion monotone montrent deux domaines de comportement : un premier domaine de comportement

élastique-linéaire jusqu'à la rupture, avec augmentation linéaire de la contrainte à la rupture avec la température de stabilisation, puis un domaine de comportement visco-plastique marqué au delà de cette température. Dans ce deuxième domaine, la déformabilité de l'éprouvette augmente et la contrainte à la rupture diminue, du fait de la formation de phases liquides. Dans ce cadre, la vitesse de déplacement joue un rôle primordial : une augmentation de cette vitesse engendre une diminution de l'impact de la composante visco-plastique. Dans le cas de tests réels sur tuyères, la montée en température est quasi-instantanée, avec une vitesse de déformation très élevée. Cela réduit donc l'importance de la composante visco-plastique dans la partie "chaude" de la structure ($T > T_S$) ; dans la partie "froide" ($T < T_S$), le comportement est considéré comme élastique linéaire. Les résultats des essais de fluage isotherme et anisotherme ont confirmé les résultats des essais monotones pour ce qui concerne la composante visco-plastique, et ont permis d'identifier les paramètres d'une loi de Norton pour la modéliser. Les résultats de la modélisation ont permis de reproduire, avec une erreur acceptable, le comportement en fluage isotherme ; dans cette modélisation une hypothèse d'exposant de contrainte n constant avec la température de stabilisation a été retenue, qui n'a toutefois pas permis de modéliser correctement les essais de fluage anisotherme. Une démarche qualitative a permis d'améliorer les résultats dans ce domaine, mais un nombre d'essais plus important est nécessaire pour arriver à valider la méthode utilisée. En général, une hypothèse de cuisson instantanée (propriétés variables instantanément avec la température), semble mieux reproduire le comportement du matériau dans le domaine visco-plastique. Toutefois, les résultats obtenus sont en accord avec les tendances reportées dans la littérature, et représentent une base de données intéressante pour des études futures.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de l'oxydation statique du microbéton, préalablement stabilisé à 1200°C. Les résultats des essais menés dans une atmosphère standard ($p_a = 84$ kPa) montrent une perte de masse linéaire avec le temps et avec le flux solaire d'éclairement, pour une valeur de flux comprise entre 6 et 13.5 MW/m². Cette perte de masse est provoquée par l'oxydation active du carbure de silicium contenu dans le microbéton, phénomène qui se produit avec génération intense de fumée. Des observations MEB, en microscopie optique et des analyses EDS ont montré que cette fumée est constituée par les produits d'oxydation active du SiC (SiO et CO) et par d'autres espèces gazeuses, générées par l'ébullition des phases liquides présentes dans le ciment (Al, Ca, Al₂O). Les résultats ont été ensuite comparés avec des résultats d'essais sur du carbure de silicium fritté, qui montrent une perte de masse 2 fois plus importante pour des essais d'une durée 30 secondes : une différence si importante peut être expliquée à partir des différences au niveau des procédés de fabrication et des microstructures des deux matériaux. Pour pouvoir interpréter les résultats au niveau thermodynamique, une corrélation entre les valeurs de perte de masse et la température de surface de l'échantillon est nécessaire. Cela n'est pas possible en régime d'oxydation active, du fait des fumées produites dans ce domaine, qui empêchent les mesures de température par méthode optique. C'est pour cela qu'une modélisation sous COMSOL[®] a été mise en place, à partir des résultats des mesures de température avec thermocouples et par pyrométrie à pointage laser, dans le domaine d'oxydation passive. Le modèle a ensuite été extrapolé à l'aide d'un nombre limité de mesures obtenues avec des

thermocouples, dans le domaine d'oxydation active. Ces résultats ont permis d'identifier trois domaines de comportement pour le matériau. Un premier domaine avec perte de masse quasi-nulle, est observé pour une température inférieure à 2130 K, correspondant à un domaine d'oxydation passive pour le carbure de silicium (formation de SiO_2 solide sur la surface des agrégats exposés à l'atmosphère) ; un domaine de perte de masse linéaire avec la température, entre 2130 K et 2650 K, correspondant à l'oxydation active du SiC (génération de fumée, constituée de SiO, CO, Al, Ca et Al_2O) ; un troisième domaine avec perte de masse linéaire, avec pente incrémentée d'un facteur 6 par rapport au domaine d'oxydation active, pour des températures supérieures à 2650 K. Cette accélération de la vitesse de régression du matériau, est provoquée par la sublimation du SiC, avec formation de Si, Si_2C et SiC_2 gazeux. Le troisième domaine se produit, en général, pour un flux d'éclairement supérieur à 15 MW/m^2 . Des observations MEB et en microscopie optique ont permis d'étudier l'évolution de la surface des échantillons avec la température. Dans le domaine d'oxydation active, des structures en "couronne" ont été observées sur les agrégats de SiC oxydés activement, alors que les phases liquides de la matrice cimentaire arrivent à ébullition. Dans le troisième domaine, la sublimation du SiC est mise en évidence par une ébullition en surface plus importante ; la formation de silicium métallique est aussi observée. Sur la base de ces observations, une description phénoménologique du comportement à l'oxydation a été proposée dans la dernière partie du chapitre. La vitesse d'érosion maximale calculée, pour un flux solaire d'éclairement de 15 MW/m^2 et une température de 2750 K est de l'ordre de $4.5 \mu\text{m/s}$.

Dans le cinquième chapitre, le matériau est testé dans des conditions d'oxydation dynamique, en présence d'un écoulement gazeux ($p_t = 290 \text{ kPa}$). Les essais ont été menés au centre Fauga de l'ONERA, où trois tuyères ont été testées dans le moteur HERA. Ce moteur produit un écoulement gazeux très oxydant, à partir de la combustion de polyéthylène solide et de protoxyde d'azote liquide. Les vitesses d'ablation au col des trois tuyères sont de l'ordre de $60\text{-}70 \mu\text{m/s}$, c'est à dire 10 fois plus importantes qu'en oxydation statique. La cause de cette différence est la présence d'un écoulement gazeux, qui accélère la régression de la surface, en entraînant dans l'écoulement le matériau en ébullition/oxydation, mais aussi à une atmosphère plus oxydante par rapport à celle des essais réalisés dans le four solaire. Les essais ont montré, pour une durée supérieure à 15 secondes, une ablation non homogène du col, probablement provoquée par une action combinée de l'écoulement et de la gravité sur les phases liquides produites. Cela a aussi entraîné une déviation du jet vers le haut dans les dernières 5 secondes de test, qui n'est pas acceptable dans les moteurs spatiaux. Ces aspects n'ont pas été observés sur la tuyère testée pendant 10 secondes, ce qui permet d'envisager la possibilité d'utiliser ce matériau sur des courtes durées. Deux géométries de tuyère ont été testées, une avec isolant et carter en alliage d'aluminium (premier tir) et une autre constituée par le seul microbéton (deuxième et troisième tirs). Deux types de fissures ont été observés après essai : longitudinale et circonférentielle. Le premier type peut être associé à un gradient de température tangentiel dans le matériau, provoqué par la déviation du jet vers le haut ; le deuxième est associé à la deuxième configuration de tuyère, et pourrait être généré par des efforts appliqués lors du montage ou pendant le test, du fait d'un gradient thermique plus intense en direction axiale. Les résultats obtenus dans les différents chapitres de cette thèse

ont donné lieu à une modélisation du comportement thermo-élastique-ablatable de la tuyère, avec le code éléments finis Abaqus[®]/Standard. Le choix de la température d'ablation, de la taille des éléments et du pas de temps maximal, a été fait par comparaison à un modèle plus simple, aux différences finies, sur une géométrie de cylindre multicouche. Les deux méthodes utilisées ne sont pas équivalentes au niveau du traitement de la frontière mobile, mais il est possible de recalibrer les paramètres sous Abaqus[®] pour pouvoir comparer les résultats des deux modèles. Les résultats ont montré une vitesse de régression du col qui peut être divisée en deux composantes, une radiale et une axiale, et des niveaux de contraintes qui sont à considérer avec précautions, à la lumière des simplifications faites pour modéliser le comportement du matériau. Néanmoins, les résultats du modèle permettent de faire des considérations importantes au niveau de la rupture de la tuyère, qui est plus probable dans la zone "froide", où les contraintes de traction sont plus importantes, de l'ablation du col et surtout au niveau de la validité de cette méthode d'analyse. En particulier, ce modèle a permis de faire une première estimation sur le comportement thermo-élastique-ablatable du matériau de l'étude dans un environnement extrême, avec des résultats proches de ceux obtenus par mesures optiques après essai.

Quelques perspectives peuvent être dégagées pour ce travail.

Le modèle présenté dans le cinquième chapitre représente une première approximation pour reproduire le comportement thermo-élastique-ablatable du microbéton réfractaire à l'étude. Le matériau a été considéré élastique-linéaire, sans prendre en compte ni l'effet de la composante visco-plastique, ni celui de la porosité. L'introduction de ces deux composantes (visco-plasticité et porosité) dans le modèle de comportement aux éléments finis, représente un premier aspect très intéressant. Cet aspect demande aussi une amélioration du modèle de visco-plasticité considéré dans le chapitre 3, avec la loi de Norton. Pour faire cela, une étude combinée d'essais de fluage isotherme et anisotherme est nécessaire, en augmentant le nombre d'essais. La prise en compte du fluage primaire et la variation de l'exposant de contrainte n avec la température de stabilisation sont des possibilités intéressantes. Une démarche de ce type permettrait de réduire le degré d'incertitude actuel et de compléter l'étude du comportement thermomécanique de ce matériau à haute température. Des mesures des paramètres obtenus dans les chapitres 2 et 3, au delà de la température de stabilisation, seraient aussi nécessaires, notamment pour le module d'Young, la diffusivité thermique et le coefficient de dilatation thermique. Ces paramètres ont été considérés constants ou des extrapolations ont été faites au-delà de la température de stabilisation, en absence de mesures dans ce domaine. Au niveau de la compréhension de l'évolution des fissures observées sur les tuyères, des modèles 3D pourraient être développés pour évaluer les contraintes liées aux gradients tangentiels ou axiaux, dans le cas de la deuxième configuration de tuyère (sans isolant et sans carter).

L'évaluation de la vitesse d'ablation, dans le cas d'une oxydation dynamique, a été faite sur la base de trois tirs de tuyères : il s'agit d'une valeur moyenne sur le temps d'ablation, qui ne prend pas en compte la variation avec la température. Pour améliorer cet aspect, il serait intéressant de réaliser plusieurs essais sur le matériau pour des temps de tir différents, afin de pouvoir évaluer une tendance de variation de la vitesse ; une autre possibilité serait d'utiliser une approche thermodynamique, pour évaluer la vitesse d'ablation à partir des énergies libres

de Gibbs des espèces constituant du microbéton, comme réalisé dans l'étude de Matin [110].

Un dernier tir au banc sera réalisé au mois de septembre 2014, sur une tuyère basée sur la première géométrie et avec ajout de fibres métalliques dans le béton réfractaire. L'objectif de l'ajout des fibres est d'empêcher ou de retarder l'amorçage d'une macro-fissure dans le microbéton et donc d'éviter la rupture de la tuyère pendant le tir. La durée du test sera de 10 secondes, pour éviter une ablation non homogène du col de la tuyère. Un test vertical dans des conditions représentatives d'une configuration de lancement devrait être effectué pour compléter les données sur l'érosion/ablation du col de tuyère.

Concernant la modélisation du comportement thermique sous COMSOL[®], développée et utilisée pour faire une corrélation entre la perte de masse et la température, un nombre plus élevé d'essais dans le domaine d'oxydation active serait nécessaire pour mieux comprendre l'évolution de la température de surface du matériau en présence de fumée. Une caractérisation de l'évolution des propriétés optiques du matériau (émissivité totale, coefficient d'absorption) avec la température et avec l'état de surface du matériau, ou une évaluation de la transmittance de la fumée générée en oxydation active, seraient aussi intéressantes, pour améliorer le modèle de comportement thermique.

Annexes

Annexe A. – Le béton CC85 et le microbéton

A1. Propriétés du béton CC85

Il s'agit d'un béton à base de carbure de silicium, avec des agrégats de taille maximale 3 mm. Le Tableau A.1 présente sa composition chimique, donné par le fournisseur CALDERYS®. La seule propriété mesurée pour ce matériau est la conductivité thermique à température ambiante. Elle a été mesurée par la méthode *Hot Disk*, au laboratoire RAPSODEE – CNRS.

Propriétés chimiques	
Espèce chimique	Valeurs Moyenne
SiC	84.4%
Al ₂ O ₃	9.5%
SiO ₂	4.0%
CaO	1.9%
Fe ₂ O ₃	0.2%
Masse volumique (après stabilisation à 110°C)	2600 kg/m ³
Masse volumique (après stabilisation à 800°C)	2550 kg/m ³
Porosité ouverte (après stabilisation à 800°C)	20% _{vol}
Conductivité thermique (à 20°C, mesurée par la méthode <i>Hot Disk</i>)	22.40 W/mK
Conductivité thermique (à 800°C)	7.86 W/mK
Conductivité thermique (à 1000°C)	7.39 W/mK
Conductivité thermique (à 1200°C)	6.93 W/mK

Tableau A.1 Propriétés du béton CC85, source CALDERYS®.

A2. Analyse par diffraction aux rayons X du microbéton

Les résultats de cette analyse ont montré que le carbure de silicium contenu dans le microbéton appartient au système hexagonal : il s'agit de la forme allotropique SiC- α .

Le spectre montre la présence en particulier d'alumine, de silice et de carbure de silicium α .

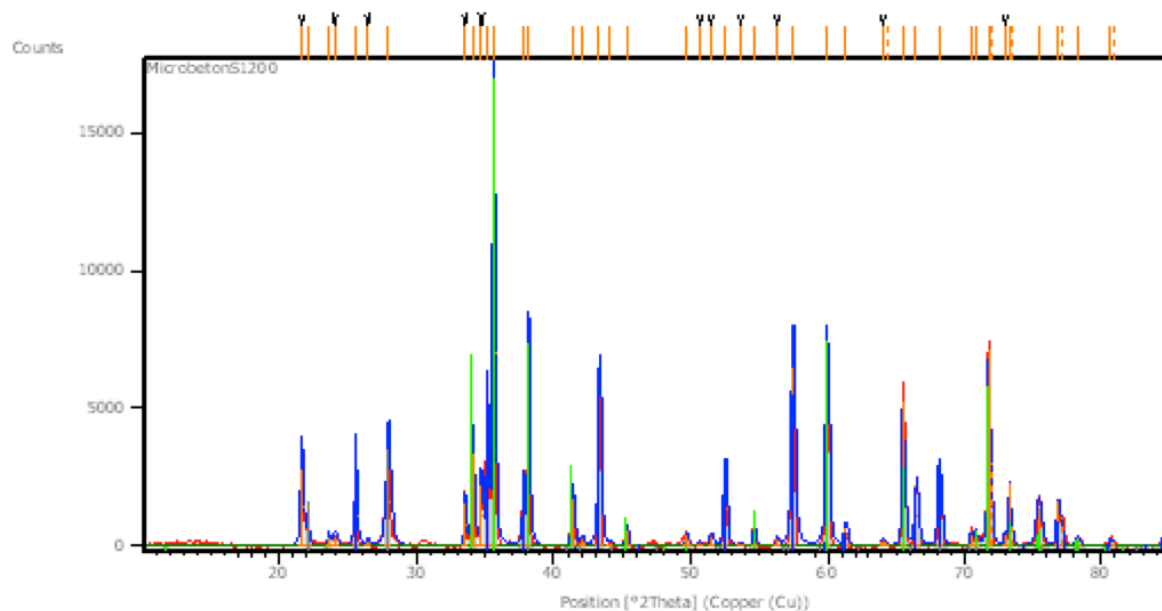


Figure A.1 Spectre DRX du microbéton après stabilisation à 1200°C.

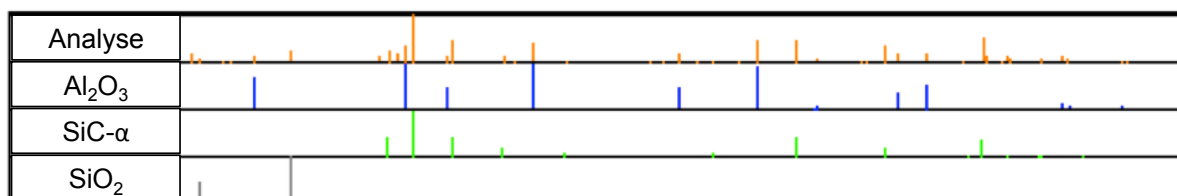


Figure A.2 Détection des pics pour l'alumine, le carbure de silicium et la silice.

A3. Module d'Young à température ambiante sur éprouvettes de microbéton et de béton CC85, stabilisées à différentes températures

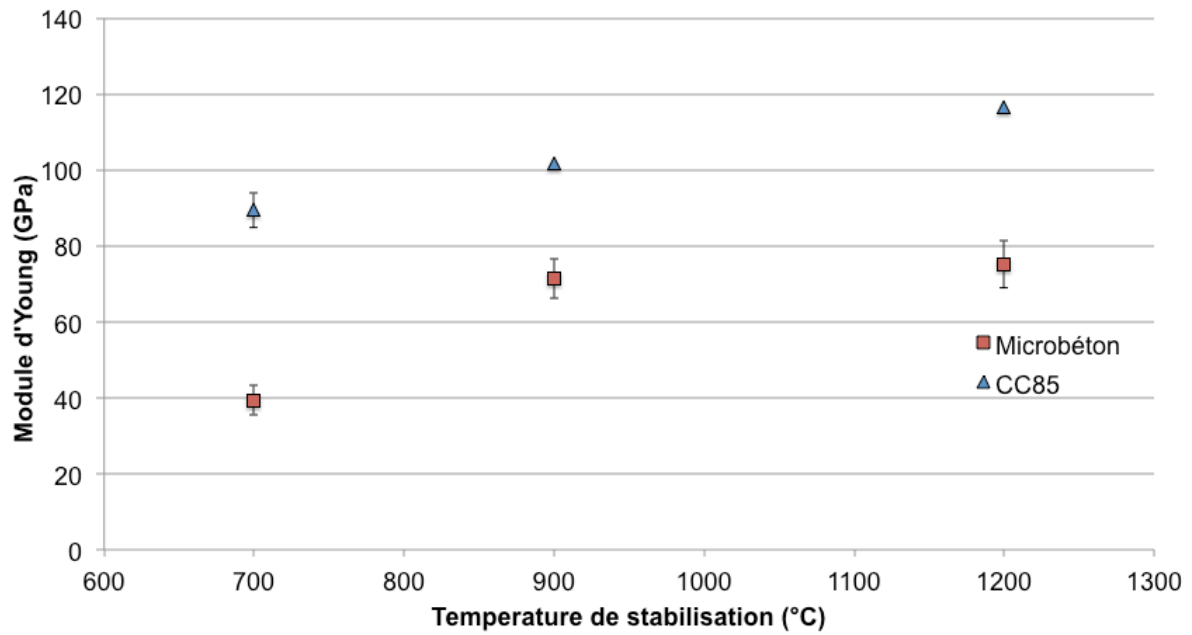


Figure A.3 Comparaison entre les valeurs du module d'Young à température ambiante du microbéton et du béton CC85 (avec une taille maximale des grains de 3 mm).

A4. Évolutions du module d'Young avec la température lors de la première chauffe sur microbéton et béton CC85 jusqu'à 700°C

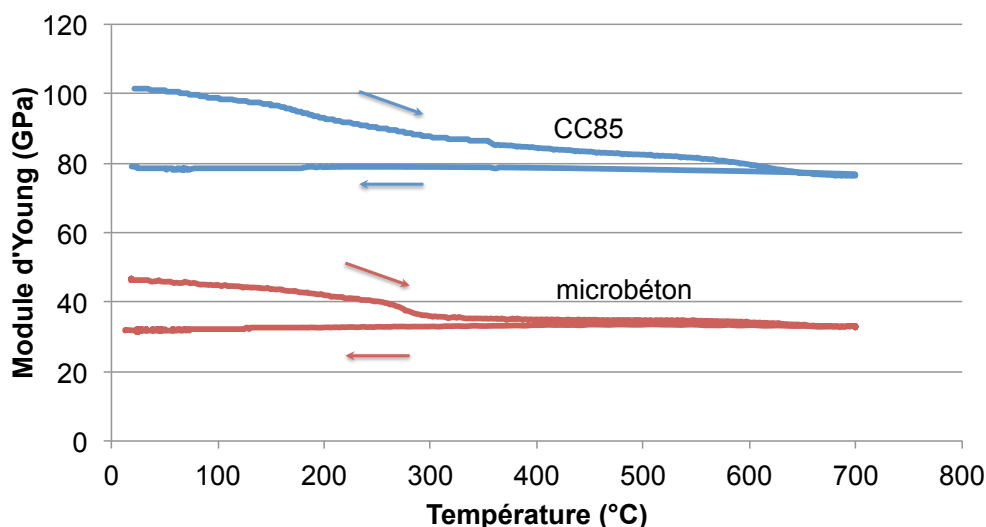


Figure A.4 Évolutions du module d'Young sur le microbéton et sur le CC85 avec la température, lors du premier cycle thermique.

La Figure A.4 montre l'évolution du module lors du premier cycle thermique. Les deux éprouvettes en microbéton et en béton CC85 s700, n'ont subi qu'une déshydratation entre 20°C et 300°C lors de son premier cycle thermique. Ensuite la valeur de module d'Young varie très peu dans le domaine 300-700°C. Ce comportement a déjà été observé dans des matériaux similaires par plusieurs auteurs [21], [35], [37]. La diminution de module lors de la première montée en température, liée à la déshydratation du ciment [16], [18], est irréversible. Le matériau, lors des montées successives en température, présentera un module qui varie très peu avec la température jusqu'à 700°C. La principale différence est observée au niveau de la valeur absolue de module : le microbéton a un module égal à la moitié de celui du CC85. Cette différence peut être expliquée avec une différence porosité entre les deux matériaux, un pourcentage de ciment différent et un processus de mise en œuvre différent. Cela entraîne une différence au niveau de l'évolution de la microstructure.

A5. Fluage anisotherme sur béton CC85 stabilisé à différentes températures

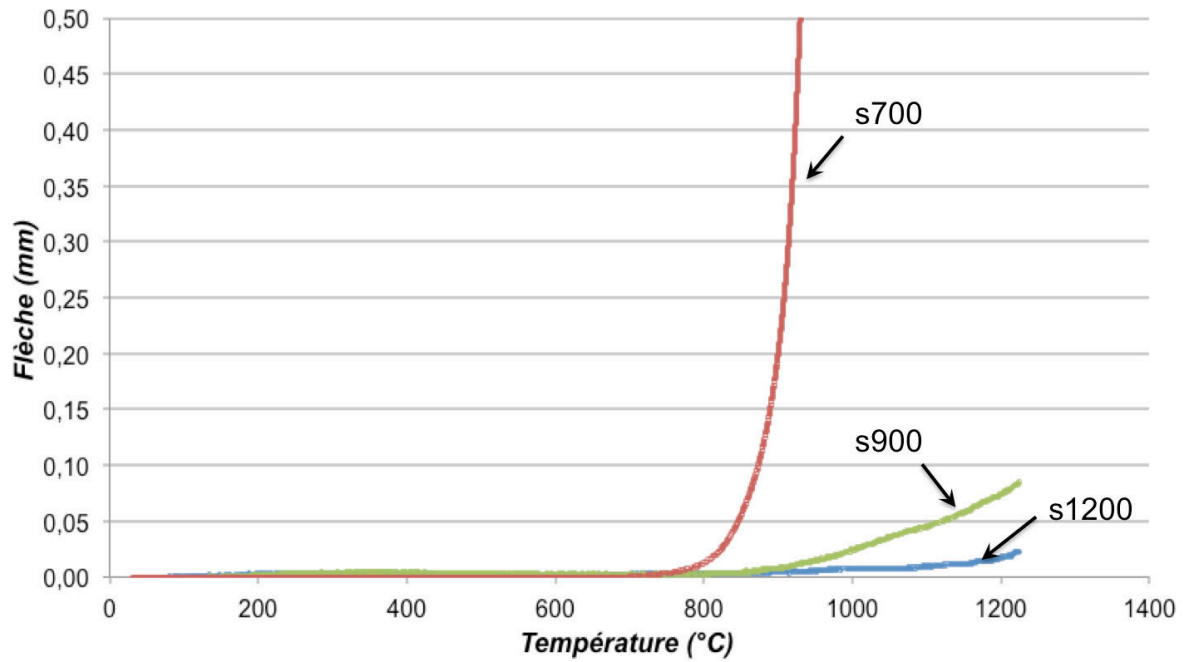


Figure A.5 Courbes de comportement en fluage anisotherme du béton CC85 (sous une contrainte de 2 MPa), en flexion 4 points.

Annexe B. – Loi de Norton

B1. Paramètres de la loi de Norton

$$\Phi_{0,n} = \frac{\frac{L_{inf}^3}{12} - \frac{L_{sup}^2 L_{inf}}{4} + \frac{L_{sup}^3}{24}}{12} \left(\frac{1}{n} + 2 \right) \quad (\text{B1.1})$$

$$\Phi_{1,n} = \frac{2}{h_0} \left[\frac{1}{bh_0^2} \left(\frac{1}{n} + 2 \right) \right]^n \left[\begin{array}{l} \frac{1}{1+n} \left(\frac{L_{inf}}{2} - \frac{L_{sup}}{2} \right)^{n+2} \left(1 - \frac{1}{n+2} \right) \\ + \frac{L_{sup}}{2} \left(\frac{L_{inf}}{2} - \frac{L_{sup}}{2} \right)^n \left(\frac{L_{inf}}{2} - \frac{L_{sup}}{4} \right) \end{array} \right] \quad (\text{B1.2})$$

B2. Tableau avec les résultats du modèle de fluage isotherme

$T_{\text{stabilisation}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{test}} (^{\circ}\text{C})$	σ (MPa)	b (m)	h_0 (m)	F (N)	\dot{f} (m/s)	\dot{f}_{simul} (m/s)	Erreur (%)
1200	1200	2,0	0,026	0,024	238	1,61E-09	1,24E-09	22,9
		6,0	0,025	0,018	422	6,94E-09	6,61E-09	4,8
		10,0	0,025	0,025	1297	1,16E-08	8,19E-09	29,5
	1100	6,0	0,025	0,026	873	5,92E-10	4,30E-10	27,3
		10,0	0,026	0,027	1549	7,97E-10	7,07E-10	11,3
		12,0	0,025	0,027	1864	1,02E-09	9,19E-10	9,9
1100	1100	3,0	0,025	0,024	361	3,31E-10	5,56E-10	68,1
		6,0	0,026	0,026	842	1,15E-09	1,09E-09	5,1
		9,0	0,025	0,023	1020	1,84E-09	2,15E-09	16,9
	1000	2,0	0,025	0,024	236	2,22E-11	4,28E-11	92,4
		6,0	0,025	0,025	809	1,44E-10	1,57E-10	8,6
		10,0	0,025	0,025	1350	3,06E-10	2,85E-10	6,7
900	900	2,0	0,025	0,024	242	6,53E-10	5,14E-10	21,2
		3,5	0,026	0,023	397	1,01E-09	1,01E-09	0,5
		5,0	0,025	0,021	448	1,84E-09	1,65E-09	10,5
	800	2,0	0,026	0,024	254	2,81E-10	1,81E-10	35,4
		4,0	0,026	0,024	479	3,92E-10	3,80E-10	3,0
		6,0	0,025	0,023	667	5,67E-10	6,74E-10	19,0

Tableau B.1 Synthèse des résultats du modèle de Norton, présenté dans le Chapitre 3.

Annexe C. – Équations pour la correction des mesures de température par pyrométrie à pointage laser

L'émissivité est définie comme [10] :

$$\varepsilon(\lambda, T) = \frac{E_\lambda(\lambda, T)}{E_{\lambda,b}(\lambda, T)} \quad (\text{C1.1})$$

où λ est la longueur d'onde, T la température, E_λ l'émittance énergétique spectrale du corps, $E_{\lambda,b}$ l'émittance énergétique spectrale du corps noir idéal et $\varepsilon(\lambda, T)$ l'émissivité du corps.

Planck a déterminé l'émittance énergétique spectrale pour un corps générique [10] :

$$E_\lambda(\lambda, T) = \frac{C_1}{\lambda^5 \left[\exp\left(\frac{C_2}{\lambda T}\right) - 1 \right]} \quad (\text{C1.2})$$

avec $C_1 = 2\pi h c_0^2 = 2.374 \cdot 10^8 W \cdot \mu m^4 / m^2$ et $C_2 = h \frac{c_0}{k} = 1.439 \cdot 10^4 \mu m \cdot K$. $h = 6.6256 \cdot 10^{-34} J \cdot s$ et $k = 1.3805 \cdot 10^{-23} J/K$ sont respectivement les constantes universelles de Planck and Boltzmann, $c_0 = 2.998 \cdot 10^8 m/s$ est la vitesse de la lumière dans le vide.

A partir de la valeur de température mesurée avec émissivité unitaire, il est possible de déterminer l'émittance énergétique spectrale du corps idéal avec l'équation (C1.2) ; ensuite avec l'équation (C1.1), en connaissant la valeur de l'émissivité, il est possible de calculer l'émittance réelle et donc la température corrigée.

Annexe D. – Évaluation de la résistance thermique de contact à partir du modèle de Cooper [103]

Ce modèle est basé sur l'hypothèse d'une distribution gaussienne des aspérités de surface par rapport à un plan moyen. Dans ce modèle les facteurs qui sont considérés sont la *root-mean-square* (RMS) *roughness*, la *center-line-average* (CLA) *roughness* et la *pente absolue de l'aspérité moyenne* (m) :

$$\begin{aligned} CLA &= \frac{1}{L} \int_0^L |y(x)| dx \\ RMS &= \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L y^2(x) dx} \\ m &= \frac{1}{L} \int_0^L \left| \frac{dy(x)}{dx} \right| dx \end{aligned} \quad (D1.1)$$

où $y(x)$ est la distance des points d'un plan moyen et L est la distance de la trace sur laquelle les grandeurs sont mesurées. Ces valeurs doivent être calculées pour les deux matériaux à l'interface de la RTC : dans la présente étude, il s'agit du microbéton réfractaire (MB) à base de carbure de silicium (pour l'échantillon) et d'un acier (pour le porte-échantillon).

Les paramètres globaux de la jonction, utilisés pour déterminer la RTC, sont les suivants :

$$\begin{aligned} m_{jonction} &= \sqrt{m_{MB}^2 + m_{acier}^2} \\ RMS_{jonction} &= \sqrt{RMS_{MB}^2 + RMS_{acier}^2} \\ Y_{jonction} &= CLA_{MB} + CLA_{acier} \end{aligned} \quad (D1.2)$$

où Y est la distance entre les plans moyens des deux matériaux. La formule qui permet d'évaluer la RTC est la suivante :

$$RTC = \frac{1}{A_a \cdot h_c} \quad (D1.3)$$

où A_a est la surface de l'échantillon (surface apparente), égale à 0.0004 m² (surface des échantillons testés) et h_c est la conductivité thermique de contact. Cette dernière est calculée comme suit :

$$h_c = \frac{2 \cdot \Theta \cdot k_s}{\psi(\epsilon)} \quad (D1.4)$$

où k_s représente la conductivité thermique effective de la jonction, Θ , $\psi(\epsilon)$ et ϵ sont des paramètres définis comme suit :

$$k_s = \frac{2 \cdot k_{MB} \cdot k_{acier}}{k_{MB} + k_{acier}} \quad (D1.5)$$

$$\Theta = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{m_{jonction}}{RMS_{jonction}} \right) \exp \left(-\frac{\vartheta^2}{2} \right) \quad (D1.6)$$

$$\begin{aligned} \psi(\epsilon) &= (1 - \epsilon)^{1.5} \\ \epsilon &= \sqrt{A_r/A_a} \\ \frac{A_r}{A_a} &= \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{\vartheta}{\sqrt{2}} \right) \end{aligned} \quad (D1.7)$$

où $\vartheta = Y_{jonction}/RMS_{jonction}$, erfc est la fonction des erreurs complémentaire, et A_r est la surface réelle de contact entre les deux matériaux.

La détermination des paramètres a été faite à l'aide d'un rugosimètre ALTISURF 520 sur des échantillons de microbéton et d'acier. Les profils de rugosité pour les deux matériaux sont présentés en Figure D.1 et en Figure D.2.

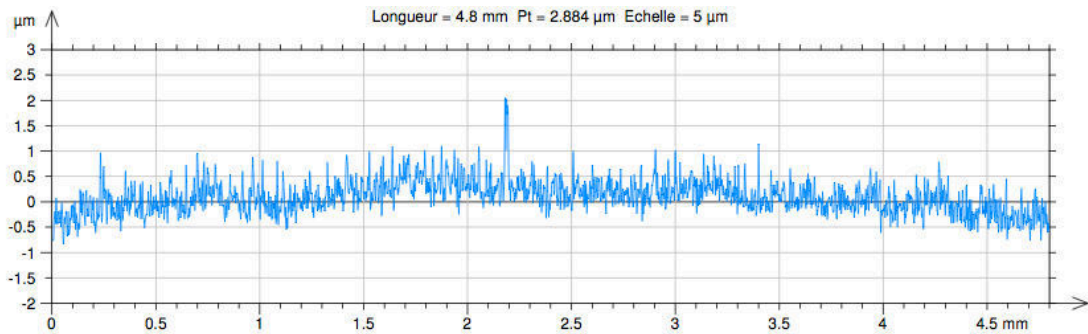


Figure D.1 Profil de rugosité d'un échantillon d'acier.

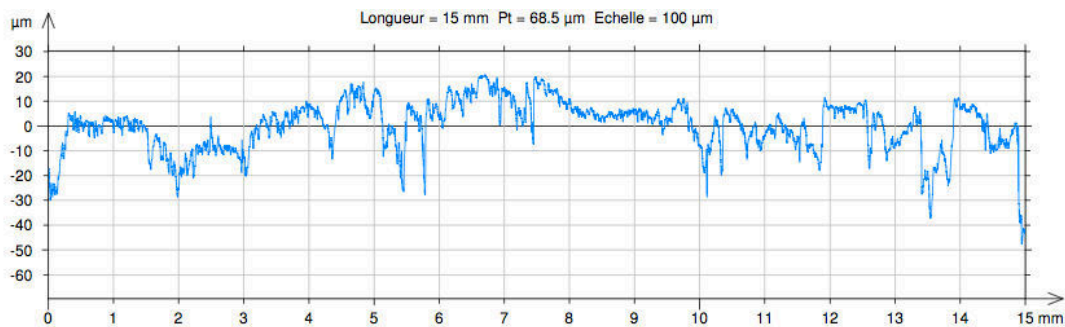


Figure D.2 Profil de rugosité d'un échantillon de MB.

Les paramètres moyens obtenus à l'aide de MatLab[®], sont présentés dans le Tableau D.1.

	Acier	Microbéton	jonction
m	0.06	0.23	0.24
CLA (m)	$1.80 \cdot 10^{-7}$	$6.13 \cdot 10^{-6}$	$6.31 \cdot 10^{-6}$
RMS (m)	$2.50 \cdot 10^{-7}$	$8.12 \cdot 10^{-6}$	$8.12 \cdot 10^{-6}$
k (W/mK)	20-40	15	22

Tableau D.1 Paramètres obtenus avec les mesures de rugosité sur les échantillons d'acier et de microbéton et à l'aide de MatLab[®].

La RTC de la jonction vaut entre $5 \cdot 10^{-3}$ et $7 \cdot 10^{-4}$ m²K/W, pour une valeur de conductivité thermique de l'acier respectivement de 40 W/mK et de 20 W/mK.

Annexe E. – Résultats de perte de masse en régime d'oxydation active pour le microbéton MBs700

Les résultats de perte de masse pour le microbéton MBs1200 et MBs700 sont présentés ici en fonction du flux solaire (Figure E.1). N'ayant pas réalisé les simulations avec le modèle COMSOL[®] sur la nuance de microbéton MBs700, la corrélation entre la température de surface et le flux d'éclairement n'est pas possible. Les deux comportements sont tout à fait équivalents, avec une perte de masse plus importante pour le microbéton MBs700. Cette différence peut être justifiée à partir de la différence de température de stabilisation des deux nuances. En particulier la nuance MBs700 a été stabilisée à une température plus faible et le type de liaison est différent par rapport à celui de la nuance MBs1200 : à haute température, des liaisons ioniques et/ou covalentes se forment à partir des phases liquides et cela peut entraîner une réponse différente à l'oxydation du matériau.

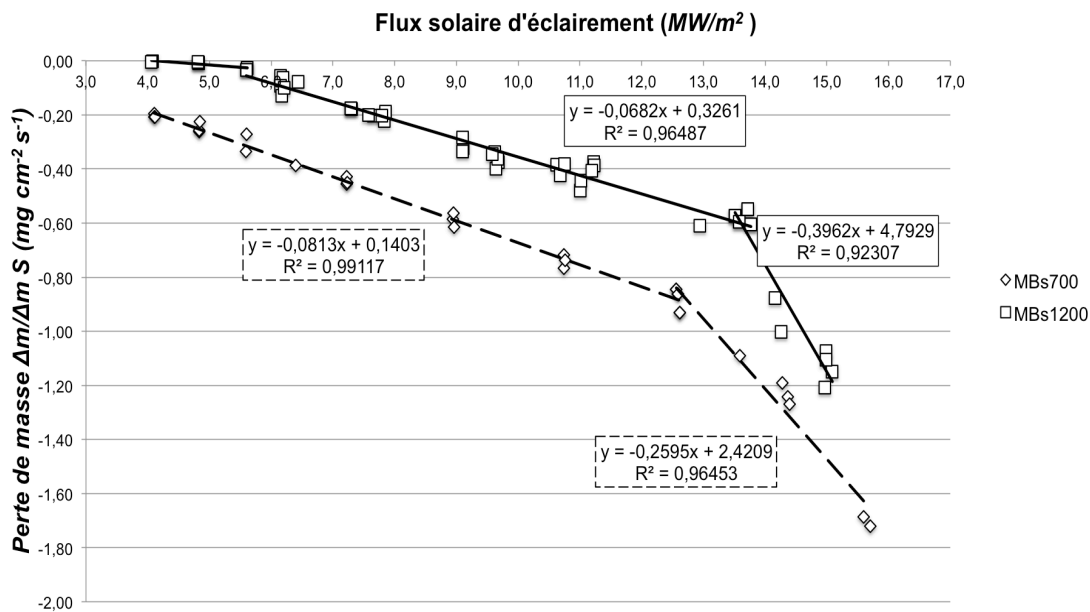


Figure E.1 Résultats des essais d'oxydation réalisés sur les échantillons de microbéton MBs1200 et MBs700 en fonction du flux d'éclairement.

Annexe F. – Modèle aux différences finies sous MatLab®

F1. Discrétisation de l'équation de la chaleur

L'équation 5.11 avec les conditions aux limites 5.12 et les conditions initiales 5.15, a été discrétisée par la méthode des différences finies (FDM) [58]. Une méthode explicite a été choisie, parce que les durées du problème sont très courtes, typiquement 20 secondes, c'est à dire le temps de tir du moteur. Un schéma d'extrapolation pour la conductivité et pour la chaleur spécifique à pression constante doit être utilisé, pour introduire leur dépendance de la température.

On peut réécrire l'équation 5.11 pour une couche, en développant le terme de droite :

$$\rho c_p(T) \frac{\partial T}{\partial t} = k(T) \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \left(\frac{k(T)}{r} + \frac{\partial k(T)}{\partial r} \right) \frac{\partial T}{\partial r} \quad (\text{F1.1})$$

En suite le schéma d'intégration en Figure F.1 est utilisé pour discrétiser cette dernière.

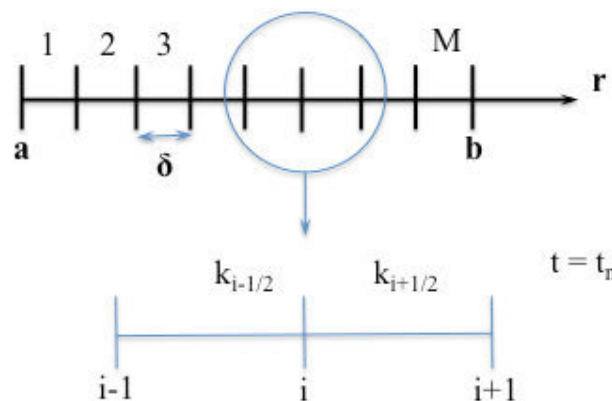


Figure F.1 Schéma d'intégration de l'équation de Fourier.

$\delta = \frac{b-a}{M}$ est l'intervalle d'intégration spatiale, $r = a + \delta i$ est la coordonnée radiale, Δt est l'intervalle de temps.

L'équation peut être divisée en quatre parties :

$$\underbrace{\rho c_p(T)}_{(A)} \frac{\partial T}{\partial t} = \underbrace{k(T)}_{(B)} \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \underbrace{\left(\frac{k(T)}{r} + \frac{\partial k(T)}{\partial r} \right)}_{(C)} \frac{\partial T}{\partial r} \quad (\text{F1.2})$$

La partie **A** est discrétisée avec une différence avant :

$$\rho c_p(T) \frac{\partial T}{\partial t} = (\rho c_p)_i \frac{T_i^{n+1} - T_i^n}{\Delta t}$$

La partie **B** est discrétisée avec une différence centrale de dérivée seconde. La conductivité thermique est considérée constante dans chaque intervalle :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} = \frac{T_{i-1} - 2T_i + T_{i+1}}{\delta^2}$$

Pour introduire la conductivité, cette formule est divisée dans les deux intervalles, dans lesquels la conductivité est constante. On obtient :

$$k(T) \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} = k_{i-\frac{1}{2}} \frac{T_{i-1}^n - T_i^n}{\delta^2} + k_{i+\frac{1}{2}} \frac{T_{i+1}^n - T_i^n}{\delta^2}$$

La partie **C** est discrétisée avec une différence centrale de dérivée première :

$$\frac{k(T)}{r} \frac{\partial T}{\partial r} = k_{i+\frac{1}{2}} \frac{T_{i+1}^n - T_i^n}{2\delta(a + i\delta)} - k_{i-\frac{1}{2}} \frac{T_{i-1}^n - T_i^n}{2\delta(a + i\delta)}$$

La partie **D** est nulle, parce que la dérivée première de la conductivité thermique dans chaque intervalle est, par hypothèse, constante.

En conclusion, la discrétisation de l'équation de départ avec la méthode des différences finies est la suivante :

$$(\rho c_p)_i \frac{T_i^{n+1} - T_i^n}{\Delta t} = k_{i-\frac{1}{2}} \left(\frac{T_{i-1}^n - T_i^n}{\delta^2} - \frac{T_{i-1}^n - T_i^n}{2\delta(a + i\delta)} \right) + k_{i+\frac{1}{2}} \left(\frac{T_{i+1}^n - T_i^n}{\delta^2} + \frac{T_{i+1}^n - T_i^n}{2\delta(a + i\delta)} \right)$$

Il est possible de réarranger l'équation en mettant les termes au temps n+1 à gauche et les termes connus au temps n à droite, en utilisant une écriture compacte :

$$T_i^{n+1} = A_i T_{i-1}^n + (1 - 2B_i) T_i^n + D_i T_{i+1}^n \quad (\text{F1.3})$$

Avec :

$$\begin{aligned} A_i &= k_{i-\frac{1}{2}} \frac{\Delta t \Delta_1}{(\rho c_p)_i} \\ D_i &= k_{i+\frac{1}{2}} \frac{\Delta t \Delta_2}{(\rho c_p)_i} \\ B_i &= \frac{1}{2} (A_i + D_i) \\ \Delta_1 &= \frac{a + \frac{\delta}{2} (2i - 1)}{\delta^2 (a + i\delta)} \\ \Delta_2 &= \frac{a + \frac{\delta}{2} (2i + 1)}{\delta^2 (a + i\delta)} \end{aligned} \quad (\text{F1.4})$$

La méthode explicite a une limitation sur l'intervalle de temps, une fois choisis les autres paramètres. Selon *la méthode de Fourier pour l'analyse de stabilité* [58], pour avoir un calcul qui soit stable, il faut avoir la suivante condition :

$$B_i \leq \frac{1}{2} \quad (\text{F1.5})$$

Donc :

$$\Delta t \leq \frac{(\rho c_p)_i}{\Delta_1 k_{i-1/2} + \Delta_2 k_{i+1/2}} \quad (\text{F1.6})$$

Le temps dépend des propriétés physiques des matériaux et du choix fait sur la division spatiale. Il est donc possible d'écrire le système des trois équations en forme compacte avec la méthode explicite :

$$T_{j,i}^{n+1} = A_{j,i}^n T_{j,i-1}^n + (1 - 2B_{j,i}^n) T_{j,i}^n + D_{j,i}^n T_{j,i+1}^n \quad (\text{F1.7})$$

Les coefficients $A_{j,i}^n$, $B_{j,i}^n$ et $C_{j,i}^n$ sont évalués au temps t^n pour calculer les températures au temps t^{n+1} . L'indice j varie entre 1 et 3 pour indiquer la couche. L'indice i indique la division spatiale dans chaque couche.

Pour conclure la partie thermique, il faut aussi discrétiser les conditions aux limites. En particulier, on utilise une discrétisation *avant*, quand la frontière se trouve à gauche et une discrétisation *arrière*, quand la frontière se trouve à droite.

$$\left. \begin{array}{l} T_1(r) = T_{ad} \quad a < r < S(t) \quad T(S(t)) > 2100K \\ k_{1,\frac{1}{2}}^n \frac{T_{1,0}^{n+1} - T_{1,1}^{n+1}}{\delta} = h_f^n (T_{ad} - T_{1,0}^{n+1}) \quad r = S(t) \\ \left\{ \begin{array}{l} T_{1,M}^{n+1} = T_{2,0}^{n+1} \\ k_{1,M-\frac{1}{2}}^n \frac{T_{1,M-1}^{n+1} - T_{1,M}^{n+1}}{\delta} = k_{2,\frac{1}{2}}^n \frac{T_{2,0}^{n+1} - T_{2,1}^{n+1}}{\delta} \end{array} \right\} \quad r = b \\ \left\{ \begin{array}{l} T_{2,M}^{n+1} = T_{3,0}^{n+1} \\ k_{2,M-\frac{1}{2}}^n \frac{T_{2,M-1}^{n+1} - T_{2,M}^{n+1}}{\delta} = k_{3,\frac{1}{2}}^n \frac{T_{3,1}^{n+1} - T_{3,0}^{n+1}}{\delta} \end{array} \right\} \quad r = c \\ k_{3,M-\frac{1}{2}}^n \frac{T_{3,M-1}^{n+1} - T_{3,M}^{n+1}}{\delta} = h_c^n (T_{3,M}^{n+1} - T_0) \quad r = d \end{array} \right\} \quad (\text{F1.8})$$

F2. Résolution du problème thermomécanique pour le cylindre multicouche

Les équations des lois de comportement peuvent être résolues pour les contraintes σ :

$$\begin{aligned}\sigma_r &= \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} [(1-\nu)\varepsilon_r + \nu\varepsilon_\theta - (1+\nu)\alpha T] \\ \sigma_\theta &= \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} [\nu\varepsilon_r + (1-\nu)\varepsilon_\theta - (1+\nu)\alpha T] \\ \sigma_z &= \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} [\nu(\varepsilon_r + \varepsilon_\theta) - (1+\nu)\alpha T]\end{aligned}\quad (\text{F2.1})$$

L'équation d'équilibre peut être réarrangée avec les lois de comportement et les équations de compatibilité cinématique. Une équation d'équilibre en fonction de la température et du déplacement peut donc être écrite :

$$\frac{d^2u}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{du}{dr} - \frac{u}{r^2} = \left(\frac{1+\nu}{1-\nu}\right) \alpha \frac{dT}{dr} \quad (\text{F2.2})$$

L'équation F2.2 est résolue analytiquement par rapport à la variable u [111] :

$$u = \frac{1+\nu}{1-\nu} \alpha \frac{1}{r} \int_a^r T \cdot r \cdot dr + C_1 \cdot r + \frac{C_2}{r} \quad (\text{F2.3})$$

Ensuite à partir de l'équation F2.3, de sa dérivée par rapport à r et des équations F2.1, il est possible de déterminer les expressions de σ_r , σ_θ et σ_z [111] :

$$\begin{aligned}\sigma_r &= -\frac{\alpha E}{1-\nu} \cdot \frac{1}{r^2} \int_a^r T \cdot r \cdot dr + \frac{E}{1+\nu} \left(\frac{C_1}{1-2\nu} - \frac{C_2}{r^2} \right) \\ \sigma_\theta &= \frac{\alpha E}{1-\nu} \cdot \frac{1}{r^2} \int_a^r T \cdot r \cdot dr - \frac{\alpha E T}{1-\nu} + \frac{E}{1+\nu} \left(\frac{C_1}{1-2\nu} + \frac{C_2}{r^2} \right) \\ \sigma_z &= -\frac{\alpha E T}{1-\nu} + \frac{2\nu E C_1}{(1+\nu)(1-2\nu)}\end{aligned}\quad (\text{F2.4})$$

Pour déterminer les deux constantes C_1 et C_2 , il faut introduire les conditions aux limites (*boundary conditions*). En particulier dans le cas de la tuyère, ces conditions sont les suivantes :

$$\begin{aligned}\sigma_r(r = a) &= -p_t \\ \sigma_r(r = b) &= -p_a\end{aligned}\quad (\text{F2.5})$$

p_t a été calculé dans le paragraphe 5.2.2 avec le logiciel RPA et est égal à 0.29 MPa pour la tuyère HERA 15. La p_a est la pression atmosphérique au niveau du sol (0.1 MPa), où les tests de tir de la tuyère ont été effectués.

Les conditions aux limites F2.5 sont utilisées pour déterminer les constantes C_1 et C_2 à partir de la première des équations F2.4. Les expressions obtenues sont représentées ci-dessous :

$$\begin{aligned} C_1 &= (1 + \nu)(1 - 2\nu) \left(\frac{\alpha}{(1 - \nu)(b^2 - a^2)} \int_a^b T \cdot r \cdot dr + \frac{a^2 p_t - b^2 p_{atm}}{E(b^2 - a^2)} \right) \\ C_2 &= \alpha \left(\frac{1 + \nu}{1 - \nu} \right) \frac{a^2}{b^2 - a^2} \int_a^b T \cdot r \cdot dr + \frac{a^2 b^2 (1 + \nu)}{E(b^2 - a^2)} (p_t - p_{atm}) \end{aligned} \quad (F2.6)$$

Les équations F2.6 sont substituées les équations F2.4, pour déterminer les expressions des contraintes. Pour équilibrer la contrainte σ_z , une contrainte uniforme C_3 est superposée à l'équation, pour obtenir un déplacement nul en direction z .

$$\begin{aligned} \sigma_r &= \frac{\alpha E}{1 - \nu} \cdot \frac{1}{r^2} \left[\left(\frac{r^2 - a^2}{b^2 - a^2} \right) \int_a^b T \cdot r \cdot dr - \int_a^r T \cdot r \cdot dr \right] + \frac{1}{r^2} \frac{a^2 b^2 (p_{atm} - p_t)}{b^2 - a^2} \\ &\quad + \frac{a^2 p_t - b^2 p_{atm}}{b^2 - a^2} \end{aligned} \quad (F2.7)$$

$$\begin{aligned} \sigma_\theta &= \frac{\alpha E}{1 - \nu} \cdot \frac{1}{r^2} \left[\left(\frac{r^2 + a^2}{b^2 - a^2} \right) \int_a^b T \cdot r \cdot dr + \int_a^r T \cdot r \cdot dr - T \cdot r^2 \right] \\ &\quad + \frac{1}{r^2} \frac{a^2 b^2 (p_{atm} - p_t)}{b^2 - a^2} + \frac{a^2 p_t - b^2 p_{atm}}{b^2 - a^2} \end{aligned}$$

Table des figures

Figure 1.1	Schéma d'un propulseur hybride.	5
Figure 1.2	Coefficient de convection dans la tuyère, calculé avec les formules de Bartz [7].	11
Figure 1.3	Ciments hydrauliques dans le diagramme ternaire CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ [17].	14
Figure 1.4	(a) CAH ₁₀ , hexagonal, masse volumique 1.72 g/cm ³ ; (b) C ₂ AH ₈ , hexagonal, masse volumique 1.95 g/cm ³ ; (c) C ₃ AH ₆ , cubique, masse volumique 2.52 g/cm ³ [26].	16
Figure 1.5	Comportement dilatométrique de la matrice de deux bétons réfractaires à base d'oxyde au cours de la première chauffe [21].	19
Figure 1.6	Observation in situ au MEBE d'un échantillon de matrice de And-BTC lors de la première chauffe [21].	20
Figure 1.7	(a) Évolutions du comportement dilatométrique (♦), du module d'Young (o) et de sa dérivée en fonction de la température dans une phase liante associant un ciment SECAR71 [®] et de l'alumine réactive [33]. (b) Évolution de la composition massique de la même phase liante [33].	20
Figure 1.8	Comportement dilatométrique (trait fin) et du module d'Young (trait fort) du béton CV85 à base de carbure de silicium, sous argon, jusqu'à 1400°C [35].	22
Figure 1.9	Comportement endommageable d'un béton en traction uniaxiale [38].	23
Figure 1.10	Essais de flexion 4 points sur un béton stabilisé à 110°C, à base de andalousite, non fibré (And-NF) et avec ajout de fibres céramiques (And-N6 et And-N7) [20].	24
Figure 1.11	Variation du module d'Young d'un béton réfractaire à base d'andalousite au cours de deux cycles thermiques successifs jusqu'à 1200°C [37].	25
Figure 1.12	Comportement mécanique d'un béton réfractaire à base d'andalousite à 20°C, après cuisson à différentes températures, en traction directe (a) et en flexion 4 points (a) [21].	26
Figure 1.13	Evolution du comportement mécanique en traction directe (a) et en flexion quatre points (b) en fonction de la température d'essai d'un béton réfractaire à base de carbure de silicium, stabilisé à 110°C [35].	26
Figure 1.14	Synthèse des principales évolutions de microstructure et du comportement thermomécanique des bétons réfractaires en fonction de la température, notamment lors de la première chauffe : définition de trois domaines de température [20].	27
Figure 1.15	Vitesses d'ablation mesurées pour le Novoltex en fonction de la température, en présence de vapeur d'eau [47].	29
Figure 1.16	Schéma d'ablation dans le béton.	33

Figure 1.17	Polytypes du SiC [66].	35
Figure 1.18	Diagramme de phase du SiC [65].	35
Figure 1.19	Transition oxydation passive-oxydation active du SiC pour différents auteurs (courbes tracées à partir des données du Tableau 1.11).	37
Figure 1.20	Différents échantillons de composite à base de SiC sous une pression partielle d'oxygène de 0.2 Pa [86].	38
Figure 1.21	Évolution des pressions partielles des espèces gazeuses en fonction de la température, déterminées avec le logiciel GEMINI [®] [86].	39
Figure 1.22	Perte de masse sur les composites à base de SiC dans l'article de Dawi et al. [86].	39
Figure 2.1	Schéma de mise en œuvre du microbéton.	44
Figure 2.2	Moule en alliage d'aluminium pour la première géométrie de tuyère.	44
Figure 2.3	Géométries des quatre types d'éprouvettes principalement utilisées dans cette étude : flexion (a), module d'Young (b), four solaire (c), tuyère PERSEUS (d).	45
Figure 2.4	Microstructure du microbéton (en coupe) après stabilisation à 1200°C : images en microscopie optique (a) et MEB (b).	46
Figure 2.5	Courbe de dilatométrie jusqu'à 1200°C, sur un échantillon de microbéton préalablement stabilisé à 1200°C.	47
Figure 2.6	Diffusivité thermique mesurée jusqu'à 723 K et extrapolée jusqu'à 2100 K, sur un échantillon MBs1200.	48
Figure 2.7	Chaleur spécifique du microbéton (MB), préalablement stabilisé à 1200°C, obtenue par la loi des mélanges et par DSC.	49
Figure 2.8	Conductivité thermique pour le microbéton MBs1200.	50
Figure 2.9	Réflectivité dans le proche infrarouge (a) et dans le moyen infrarouge (b) pour le microbéton (MBs1200).	51
Figure 2.10	Spectre de Planck normalisé à 5800 K et réflectivité normale hémisphérique du microbéton (MBs1200).	51
Figure 2.11	Essai de flexion 4 points [20].	52
Figure 2.12	Banc de flexion 4 points : (a) ligne de chargement en alumine, (b) configuration haute température, (c) zoom sur la ligne de chargement une fois le four installé.	53
Figure 2.13	Principe de la mesure du module d'Young par méthode vibratoire.	54
Figure 2.14	Schéma du four solaire utilisé dans l'étude.	56
Figure 2.15	Flux solaire direct pendant une journée durant le mois de novembre 2012.	56
Figure 2.16	Photographies du four solaire MSSF (a) et de la mise au point de la position du foyer (b).	57

Figure 2.17	Schéma du système <i>PÉTALES</i> pour la mesure de fluxmétrie (a) et photographie de la cible avec le calorimètre (b).	58
Figure 2.18	Images en niveau de gris sur la cible pour un DNI de 991 W/m^2 et un Gain de 1.35, avant (a) et après (b) le traitement de l'image.	59
Figure 2.19	Profils d'image, obtenus sur les lignes 1-4 de la Figure 2.18 (b), et courbe moyenne.	59
Figure 2.20	Flux solaire au pic de la gaussienne en fonction de l'ouverture de l'obturateur.	60
Figure 2.21	Schéma du système utilisé pour la condensation de la fumée générée lors d'un test en oxydation active du microbéton.	61
Figure 2.22	Moteur HERA 15 avant le tir.	61
Figure 2.23	Schéma de la combustion hybride [2].	62
Figure 3.1	Valeurs de module d'Young à 20°C (mesuré par méthode vibratoire) pour différentes températures de stabilisation.	66
Figure 3.2	Corrélation entre le module d'Young à 20°C et la porosité ouverte, résultat de l'identification des paramètres d'une loi de Spriggs.	67
Figure 3.3	Comportement en flexion monotone à 20°C sur éprouvettes de microbéton s700, s900 et s1200, pour une vitesse de déplacement de 0.2 mm/min .	68
Figure 3.4	Variation de la contrainte à la rupture en flexion 4 points à 20°C , en fonction de la température de stabilisation.	69
Figure 3.5	Comportement en flexion monotone sur éprouvettes de microbéton s1200 à 20°C , 1100°C et 1200°C pour une vitesse de déplacement de 0.2 mm/min , et à 1200°C pour une vitesse de déplacement de 0.02 mm/min .	70
Figure 3.6	Comportement en flexion monotone sur microbéton s900 à 20°C , 1100°C et 1200°C pour une vitesse de déplacement de 0.2 mm/min et à 1200°C pour une vitesse de déplacement de 0.02 mm/min .	71
Figure 3.7	Comportement en flexion monotone sur à 1200°C sur microbéton s700, s900 et s1200 pour deux vitesses de déplacement.	72
Figure 3.8	Schématisation du problème mécanique traité en fluage.	75
Figure 3.9	Comportement en fluage anisotherme en flexion 4 points du microbéton s700, s900 et s1200 (contrainte appliquée de 2 MPa).	77
Figure 3.10	Résultats d'essais de FISO à 800°C (a) et 900°C (b) sur le matériau s900.	79
Figure 3.11	Résultats d'essais de FISO à 1000°C (a) et 1100°C (b) sur le matériau s1100.	79
Figure 3.12	Résultats d'essais de FISO à 1100°C (a) et 1200°C (b) sur le matériau s1200.	79
Figure 3.13	Valeurs de certains paramètres de la loi de Norton identifiés en fonction de la température de stabilisation du microbéton à base de SiC.	82

Figure 3.14	Résultats du modèle de fluage avec la loi de Norton : comparaison des résultats expérimentaux avec les résultats du calcul pour les nuances s1200 (a), s1100 (b) et s900 (c) testées à T_s et à T_{s-100}	83
Figure 3.15	Comparaison entre la courbe expérimentale et les courbes simulées (hypothèses H1 et H2) pour le fluage anisotherme de la nuance s900.....	84
Figure 3.16	Résultats de fluage anisotherme par simulation (hypothèses H1 et H2) et par expérience avec $n=1.35$ sur la nuance s900.	85
Figure 4.1	Perte de masse du microbéton (MBs1200) et du carbure de silicium fritté ($SiC-\alpha$ fritté) en fonction du temps d'exposition et pour différents flux d'éclairement solaire.....	91
Figure 4.2	Échantillons de microbéton (MBs1200) testés sous différents flux pour différentes durées.	92
Figure 4.3	Formation d'un panache de fumée au-dessus d'un échantillon lors d'un essai en régime d'oxydation active sur microbéton (image prise avec filtre gris).	93
Figure 4.4	Observation MEB de la fumée condensée sur une barre d'alumine pendant un test d'oxydation sur microbéton MBs1200 ($12 MW/m^2$, 10 minutes).	94
Figure 4.5	Analyse EDS de la fumée condensée et présentée en Figure 4.4.	94
Figure 4.6	Image MEB du bord d'un échantillon de microbéton MBs1200 testé pendant 30 secondes à $11 MW/m^2$	95
Figure 4.7	Échantillons de $SiC-\alpha$ fritté testés pendant 30 secondes sous différents flux solaires ($7, 11$ et $13.5 MW/m^2$).	95
Figure 4.8	Zone d'oxydation active sur un échantillon de $SiC-\alpha$ fritté testé à $7 MW/m^2$ pendant 30 secondes, avec mise en évidence du phénomène d'ébullition de la couche de silice.....	96
Figure 4.9	Images MEB en contraste chimique du centre des échantillons de $SiC-\alpha$ fritté testés à $11 MW/m^2$ (a) et à $13.5 MW/m^2$ (b) : mise en évidence du dépôt de silice condensée sur la surface de l'échantillon après arrêt de l'essai.	96
Figure 4.10	Mesures de température en surface des échantillons de microbéton MBs1200, réalisées par pyrométrie à pointage laser, jusqu'à $8.7 MW/m^2$, avec une émissivité de 0.94.....	98
Figure 4.11	Mesures de température par pyrométrie à pointage laser en surface de l'échantillon du microbéton MBs1200, en fonction du flux d'éclairement, après 90 secondes de test.	98
Figure 4.12	Schéma du modèle thermique d'un essai d'oxydation.	99
Figure 4.13	Schéma (a) de la méthode inverse de détermination de la température de surface à partir de mesures avec trois thermocouples. Photo (b) d'un essai avec thermocouples.....	101

Figure 4.14	Résultats des mesures de température dans les échantillons de microbéton MBs1200 à 3 mm (a), 6 mm (b) et 9 mm (c) de la surface de l'échantillon. Les deux lignes pointillées verticales marquent la zone de transition entre les domaines sans et avec fumée.....	103
Figure 4.15	Corrélation entre flux d'éclairement et flux thermique.	105
Figure 4.16	Coefficients de convection libre sur des parois horizontale et verticale [102].	107
Figure 4.17	Courbes de conductivité thermique, calculées dans le chapitre 2.....	108
Figure 4.18	Résultat d'une simulation avec COMSOL [®] pour un flux d'éclairement de 5 MW/m ² , avec une RTC de 1.75·10 ⁻³ m ² K/W et avec la courbe k2 de conductivité thermique (température en K).	109
Figure 4.19	Résultats de la simulation avec COMSOL [®] pour trois valeurs de RTC (en m ² K/W) et deux courbes de conductivité thermique et comparaison avec les mesures expérimentales obtenues par pyrométrie à pointage laser.....	110
Figure 4.20	Résultats de deux simulations dans le domaine d'oxydation active pour un flux d'éclairement de 6.5 MW/m ² (a) et de 9.8 MW/m ² (b) et une durée de 90 secondes....	112
Figure 4.21	Corrélation entre la température de surface et le flux appliqué à l'échantillon (flux d'éclairement et thermique).....	113
Figure 4.22	Cas du microbéton MBs1200 : perte de masse après 90 secondes en fonction de la température de surface calculée avec le modèle COMSOL [®]	114
Figure 4.23	Résultats du calcul GEMINI [®] : espèces solides (a) et produits gazeux du SiC (b) et du ciment (c).....	117
Figure 4.24	Microstructure du microbéton MBs1200 observée au MEB à l'état initial.....	119
Figure 4.25	Microstructure du microbéton MBs1200 testé à 1600 K.....	119
Figure 4.26	Échantillon de microbéton MBs1200 testé pendant 90 secondes, sous un flux solaire d'éclairement de 9.6 MW/m ² , avec une température maximale en surface calculée de 2400 K.	120
Figure 4.27	Agrégats de SiC dans le microbéton MBs1200 testé pendant 90 secondes, sous un flux d'éclairement de 9.6 MW/m ² , avec une température en surface calculée de 2400 K. Observations en coupe, enrobée et polie.	121
Figure 4.28	Image MEB et cartographies élémentaires d'un échantillon de microbéton MBs1200, testé à 13.5 MW/m ² (2630 K) pendant 90 secondes, en coupe (enrobée et polie).....	122
Figure 4.29	Échantillons de microbéton MBs1200, testés à 9.9 MW/m ² (2400 K) pendant 90 secondes, coupe (enrobée et polie).....	123
Figure 4.30	Image en microscopie optique d'un échantillon de microbéton MBs1200, testé à 11 MW/m ² (2470 K), pendant 90 secondes.....	123

Figure 4.31	Observation et analyses de la phase claire observée dans un échantillon de microbéton MBs1200, testé à 11 MW/m ² (2470 K) pendant 90 secondes : image en microscopie optique (a), image MEB (b) et analyse EDS sur la ligne (AB) de l'image MEB (c).....	124
Figure 4.32	Images en microscopie optique de la coupe d'un échantillon de microbéton MBs1200, testé à 15 MW/m ² (2730 K) durant 90 secondes : vue complète du cratère (a), vue de la zone de fusion des phases liquides (b) et vue de la zone de formation de silicium métallique (c).....	125
Figure 4.33	Surface d'un échantillon de microbéton MBs1200, testé à 15 MW/m ² (2730 K), pendant 90 secondes.....	126
Figure 4.34	Coupe d'un échantillon de microbéton MBs1200, testé à 15 MW/m ² (2730 K), pendant 90 secondes : centre du cratère de la Figure 4.32.....	127
Figure 4.35	Oxydation dans la région I (T < 2130 K) avec oxydation passive de SiC.....	128
Figure 4.36	Oxydation dans la région II, avec oxydation active du SiC et formation de phases liquides en quantité importante (2130 – 2650 K).....	129
Figure 4.37	Oxydation dans la région III, avec sublimation du carbure de silicium et formation de silicium métallique (T > 2650 K).....	129
Figure 4.38	Vitesse de régression dans le microbéton MBs1200 en fonction de la température de surface.....	131
Figure 5.1	Première tuyère testée à l'ONERA (HERA 15). Coté convergent (a) et côté divergent (b) après 20 secondes de tir.....	134
Figure 5.2	Déviations du jet d'écoulement gazeux initiée par une ablation non homogène du col de la tuyère (18 secondes de tir).....	135
Figure 5.3	Détail du tir HERA 17 après 18 secondes, avec déviation du jet vers le haut (a). Tuyère après le test (b).....	136
Figure 5.4	Détail du tir HERA 18 : le jet reste parallèle à l'axe du moteur sur toute la durée de fonctionnement (a). Tuyère après le test (b).....	136
Figure 5.5	Courbes de pression en chambre de combustion pour les tirs HERA 15,17 et 18, en fonction du temps.....	138
Figure 5.6	Analyse d'image pour la première tuyère testée HERA 15 (comparaison entre la section transversale au col avant et après le tir).....	140
Figure 5.7	Image MEB (détecteur ETD) de la surface de la première tuyère après essai. .	141
Figure 5.8	Zone fondue du col de la tuyère.....	142
Figure 5.9	Image MEB de la coupe du col de la tuyère.....	143
Figure 5.10	Image MEB de la fissure longitudinale dans la tuyère HERA 15.....	143
Figure 5.11	Image MEB de la fissure circonférentielle observée sur HERA 17.....	144
Figure 5.12	Schéma du modèle MatLab®.....	145

Figure 5.13	Schéma du problème thermique avec frontière mobile.	146
Figure 5.14	Évolution de l'erreur quadratique moyenne relative (RMSEP) avec le pas de temps.	149
Figure 5.15	Validation du modèle thermique pour un temps de 20 secondes et $dt = 1$ ms.	149
Figure 5.16	Évolution du temps caractéristique d'ablation en fonction de l'intervalle de temps.	150
Figure 5.17	Variation de l'épaisseur ablatée en fonction de l'intervalle spatial et du pas de temps.	151
Figure 5.18	Résultats du modèle thermique après 20 secondes de simulation et un pas de temps de 0.5 ms, correspondant à 17 millions de nœuds.	154
Figure 5.19	Résultats du calcul thermomécanique pour une distribution de température obtenue après 20 secondes de simulation : contrainte radiale (en rouge) et tangentielle (en bleu). La zone ablatée est représentée avec le trait noir discontinu.	155
Figure 5.20	Algorithme de la résolution du calcul thermo-ablatable aux éléments finis.	158
Figure 5.21	Conditions aux limites du problème thermomécanique en Abaqus®.	159
Figure 5.22	Évolution de l'épaisseur ablatée en fonction de la vitesse d'ablation pour le modèle Abaqus® et pour le modèle MatLab®.	160
Figure 5.23	Variation de l'épaisseur ablatée avec la température d'ablation, pour un incrément spatial de 0.1 mm et une vitesse d'ablation de 60μ m/s.	161
Figure 5.24	Évolution de la solution du problème thermique sous Abaqus® en fonction de la taille du maillage (a). Dans la figure (b) un détail de la zone ablatée.	162
Figure 5.25	Contraintes thermomécaniques radiales et tangentielles, obtenues avec un module d'Young constant.	163
Figure 5.26	Trois cas considérés pour l'évolution avec la température du module d'Young.	164
Figure 5.27	Variation de la contrainte radiale avec différentes hypothèses d'évolution du module d'Young.	164
Figure 5.28	Variation de la contrainte tangentielle avec les trois hypothèses d'évolution du module d'Young.	165
Figure 5.29	Maillage de la tuyère : vue d'ensemble (a) et détail sur la zone de col (b).	167
Figure 5.30	Champ thermique (température en K) déterminé dans le premier step de calcul (a) et variable SDV (en mm) pour la zone ablatée pour différents temps de calcul (b).	168
Figure 5.31	Contraintes radiale (a) et tangentielle (b) dans la tuyère (en Pa).	169
Figure A.1	Spectre DRX du microbéton après stabilisation à 1200°C.	182
Figure A.2	Détection des pics pour l'alumine, le carbure de silicium et la silice.	182

Figure A.3	Comparaison entre les valeurs du module d'Young à température ambiante du microbéton et du béton CC85 (avec une taille maximale des grains de 3 mm).....	183
Figure A.4	Évolutions du module d'Young sur le microbéton et sur le CC85 avec la température, lors du premier cycle thermique.....	184
Figure A.5	Courbes de comportement en fluage anisotherme du béton CC85 (sous une contrainte de 2 MPa), en flexion 4 points.	185
Figure D.1	Profil de rugosité d'un échantillon d'acier.....	192
Figure D.2	Profil de rugosité d'un échantillon de MB.....	192
Figure E.1	Résultats des essais d'oxydation réalisés sur les échantillons de microbéton MBs1200 et MBs700 en fonction du flux d'éclairement.	195
Figure F.1	Schéma d'intégration de l'équation de Fourier.	197

Liste des tableaux

Tableau 1.1	Fractions molaires des produits de combustion (col) en propulsions solide et hybride [12].	12
Tableau 1.2	Réactivité de différentes phases dans les ciments alumineux réfractaires [26].	15
Tableau 1.3	Schéma d'hydratation pour le mono aluminat de calcium [26].	16
Tableau 1.4	Température de déshydratation des hydrates de la phase CA [16].	17
Tableau 1.5	Changements minéralogiques de la phase CA avec la température [18], [28], [31].	18
Tableau 1.6	Evolutions dilatométriques dans deux bétons : And-BTC et Bau-UBTC [21].	19
Tableau 1.7	Résumé de l'étude de Nonnet [33].	21
Tableau 1.8	Caractéristiques d'un béton réfractaire à base de SiC [35].	21
Tableau 1.9	Résumé des principaux effets de module et de dilatométrie observés par Bahloul sur le béton CV85 [35].	22
Tableau 1.10	Paramètres de l'étude de Pakhomov [56].	31
Tableau 1.11	Transition oxydation passive-oxydation active du SiC pour différents auteurs [70].	37
Tableau 2.1	Composition chimique en fraction massique (% _m) des espèces constituant le microbéton.	43
Tableau 2.2	Résultats de la triple pesée sur le microbéton.	47
Tableau 2.3	Émissivité totale en fonction de la température.	52
Tableau 2.4	Propriétés thermiques et mécaniques utilisées pour l'alliage d'aluminium et pour le Quartzel [®] pour la modélisation mise en œuvre dans le chapitre 5.	62
Tableau 3.1	Contraintes à la rupture en flexion à différentes températures (variations relatives par rapport aux essais réalisés sur la même nuance à 20°C indiquées entre parenthèses).	73
Tableau 3.2	Synthèse des vitesses calculées à partir des résultats des essais de fluage isotherme.	80
Tableau 3.3	Valeurs du facteur n en fonction de la température de stabilisation et de la température de test.	81
Tableau 3.4	Paramètres de la loi de Norton, obtenus à partir des résultats des essais de fluage isotherme en flexion quatre points.	81

Tableau 3.5	Erreurs relatives moyennes obtenues sur les vitesses de fluage secondaire lors du calcul avec la loi de Norton et par rapport aux vitesses obtenues à partir des résultats expérimentaux.	82
Tableau 4.1	Perte de masse pour le microbéton (MBs1200) et le carbure de silicium fritté (SiC- α fritté) après 30 secondes de test.	91
Tableau 4.2	Racines des erreurs relatives moyennes en pourcentage (RMSEP) pour les courbes présentées en Figure 4.19, en fonction du flux solaire d'éclairement, de la courbe de conductivité thermique (k1 ou k2) et de la RTC (RTC 1 = $7.50 \cdot 10^{-4}$ m ² K/W, RTC 2 = $1.75 \cdot 10^{-3}$ m ² K/W, RTC 3 = $5.00 \cdot 10^{-3}$ m ² K/W).	111
Tableau 4.3	RMSEP pour les courbes présentées en Figure 4.19, en fonction du flux solaire d'éclairement, de la RTC et du type de mesure (thermocouple ou pyromètre), pour une courbe de conductivité thermique k1.	111
Tableau 4.4	RMSEP pour les courbes présentées en Figure 4.19, en fonction du flux solaire d'éclairement, de la RTC et du type de mesure (thermocouple ou pyromètre), pour une courbe de conductivité thermique k2.	111
Tableau 4.5	Composition molaire introduite dans le code GEMINI [®] pour la simulation de l'équilibre thermodynamique.	115
Tableau 4.6	Analyses EDS de deux zones (en Figure 4.34) dans le microbéton testés à 2730 K, réalisées à 8 kV.	127
Tableau 5.1	Propriétés de l'écoulement pour les trois tirs effectués (c* est calculée pour une expansion des gaz optimale).	138
Tableau 5.2	Rapports des aires à l'entrée du convergent et à la sortie du divergent, pour les deux géométries de tuyère utilisées (Géométrie 1 = HERA 15 ; Géométrie 2 = HERA 17 et 18).	139
Tableau 5.3	Fractions molaires des espèces oxydantes dans les trois tirs HERA au col.	139
Tableau 5.4	Diamètres avant et après le tir, variation de rayon et vitesse d'ablation moyenne pour les trois tests.	140
Tableau 5.5	Paramètres utilisés pour déterminer la solution finale du calcul thermique.	163
Tableau 5.6	Paramètres du calcul, obtenus pour un rapport de mélange O/F de 12, valeur moyenne lors du tir HERA 15.	167
Tableau 5.7	Évolution des paramètres Δr_{col} et ΔY_{col} en fonction du temps de simulation.	169
Tableau A.1	Propriétés du béton CC85, source CALDERYS [®]	181
Tableau B.1	Synthèse des résultats du modèle de Norton, présenté dans le Chapitre 3.	188
Tableau D.1	Paramètres obtenus avec les mesures de rugosité sur les échantillons d'acier et de microbéton et à l'aide de MatLab [®]	193

Bibliographie

- [1] CNES, “Présentation technique du projet PERSEUS,” 2008.
- [2] R. W. Humble, G. N. Henry, and W. J. Larson, *Space propulsion analysis and design (Edition révisée)*. 1995. ISBN: 0-07-031320-2
- [3] P. Silvestroni, *Fondamenti di chimica (Decima Edizione)*. CEA, 1996. ISBN: 8840809988.
- [4] G. P. Sutton, “Nozzle theory and thermodynamic relations,” in *Rocket propulsion elements*, J. W. & Sons, Ed. 2010. ISBN: 0-470-08024-8.
- [5] “RPA Rocket Propulsion Analysis software.” [Online]. Available: <http://propulsion-analysis.com/>.
- [6] D. R. Bartz, “A simple equation for rapid estimations of rocket nozzle convective heat transfer coefficients,” *Jet propulsion*, vol. 37, no. 1, pp. 49–51, 1957.
- [7] P. G. Hill and C. R. Peterson, *Mechanics and thermodynamics of propulsion*. Prentice Hall, 2nd Edition. 1991. ISBN: 978-0201146592.
- [8] “Fluent Help.” [Online]. Available: <http://aerojet.engr.ucdavis.edu/fluenthelp/html/ug/node337.htm>.
- [9] C. Company, “Flow of fluids through valves, fittings and pipe TP 410,” 1988.
- [10] F. P. Incropera and D. P. De Witt, *Fundamentals of heat and mass transfert 3rd Edition*. 1990. ISBN: 0-471-61246-4.
- [11] G. Rinaldi, *Materiali per l'ingegneria - Ingegneria aerospaziale*. Roma: , 2006.
- [12] J. Jeanpierre, “PERSEUS - Macroprojet PEGASE - Spécification technique - tuyère de référence,” 2011.
- [13] E. Bizien-Jaglin, N. Dubié, E. Gaspard, P. Le Baillif, E. Lebard, M. Perrais, and G. Bernhart, “Rapport projet PERSEUS 2009 - 2010,” École des Mines d'Albi - Carmaux, 2010.
- [14] J. Poirier, “Matériaux réfractaires,” in *Propriétés et applications des céramiques*, H. S. E. Ltd., Ed. 2001.
- [15] G. Aliprandi, “Réfractaires non façonnées, réfractaires électrofondus,” in *Matériaux réfractaires et céramiques techniques*, E. Septima, Ed. 1989.

- [16] W. E. Lee, W. Vieira, S. Zhang, G. K. Ahari, H. Sarpoolaky, and C. Parr, "Castable refractory concretes," *International Materials Reviews*, vol. 46, no. 3, pp. 145–167, 2001.
- [17] A. V Briebach, "A review of refractory hydraulic cements," *Transactions and journal of the British Ceramic Society*, vol. 71, pp. 153–158, 1972.
- [18] K. M. Parker and J. H. Sharp, "Refractory Calcium Aluminate Cements," *Transactions and journal of the British Ceramic Society*, vol. 81, no. 2, pp. 35–42, 1982.
- [19] Z. P. Bazant and M. F. Kaplan, *Concrete at high temperature : material properties and mathematical models (1st Edition)*. 1996. ISBN: 0-582-08626-4.
- [20] A. Mazzoni, "Comportement thermomécanique d'un béton réfractaire : effets du renforcement par des fibres minérales," Université Paul Sabatier, Toulouse/Albi, 2009.
- [21] H. Marzagui, "Etude de deux bétons réfractaires silico-alumineux : microstructure et comportements thermomécanique en traction et flexion," Université Paul Sabatier, Toulouse, 2005.
- [22] J. E. Kopanda and G. Maczura, "Production processes, properties and applications for calcium aluminate cements," in *Alumina chemicals science and technology handbook*, L. D. Hart, Ed. American Ceramic Society, 1990, pp. 171–183.
- [23] A. Capmas, S. Möhmel, W. Gessner, and D. Müller, "The behaviour of CA/CA2 cements during hydration and thermal treatment," *Proc. of UNITECR '97*, pp. 1273–1282, 1997.
- [24] L. An, H. M. Chan, and K. K. Soni, "Control of calcium hexaluminate grain morphology in in-situ toughened ceramic composites," *Journal of Materials Science*, vol. 31, no. 12, pp. 3223–3229, 1996.
- [25] D. Sorrentino, F. Sorrentino, and M. George, "Mechanisms of Hydration of calcium aluminate cement," *Materials science of concrete*, vol. IV, pp. 41–90, 1995.
- [26] C. Parr, F. Simonin, B. Touzo, C. Wöhrmeyer, B. Valdelièvre, and A. Namba, "The impact of calcium aluminate cement hydration upon the properties of refractory castables," in *TARJ meeting*, 2004, vol. 33, no. September, pp. 1–17.
- [27] R. Roesel, G. Maczura, and P. T. Rothenbuhler, "Calcium aluminate cements for high strength refractory monoliths," *Interceram*, vol. 31, no. 5, pp. 519–523, 1982.
- [28] G. V Givan, L. D. Hart, R. P. Heilich, and G. MacZura, "Curing and Firing High Purity Calcium Aluminate-Bonded Tabular Alumina Castables," *Ceramic Bulletin*, vol. 54, no. 8, pp. 710–713, 1975.
- [29] A. Nishikawa, "Technology of monolithic refractories," *Plibrico Japan Co. Ltd.*, 1984.

- [30] S. J. Schneider, "Effect of heat-treatment on the constitution and mechanical properties of some hydrates aluminous cements," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 42, no. 4, pp. 184–193, 1959.
- [31] W. Krönert, "Studies of the development of the ceramic bond in high-alumina refractory concrete using SEM and XRD analyses," *ACI Special Publication*, vol. 57, no. 6, pp. 105–150, 1978.
- [32] P. C. Hewlett, *Lea's chemistry of cement and concrete 4th Edition*. 2001. ISBN: 9780750662567.
- [33] E. Nonnet, "Etude de la température ambiante à 1600°C, par méthode ultrasonore, de réfractaires monolithiques," Université de Paris 6, Paris, 1999.
- [34] F. Nazaret, "Caractérisation et modélisation du comportement thermomécanique d'un béton réfractaire renforcé de fibres métalliques," Ecole Nationale supérieure des Mines de Paris, Paris, 2005.
- [35] O. Bahloul, "Evolutions en fonction de la température de propriétés élastiques de bétons réfractaires à base de carbure de silicium," Université de Limoges, Limoges, 2009.
- [36] C. Michel, "Etudes des comportements thermomécaniques et à l'oxydation de réfractaires à base de SiC et à liaison nitrurée employés dans les Unités de Valorisation Energétique d'Ordures Ménagères (U.V.E.O.M.)," Institut national polytechnique de Toulouse (INP), Toulouse, 2011.
- [37] E. Yeugo Fogaing, "Caractérisation à haute température des propriétés d'élasticité de réfractaires électrofondus et de bétons réfractaires," Université de Limoges, Limoges, 2006.
- [38] O. Bernard, "Comportement à long terme des éléments de structure formés de bétons d'âges différents," Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, 2000.
- [39] F. Simonin, "Comportement thermomécanique de bétons réfractaires alumineux contenant du spinelle de magnésium," Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Lyon, 2000.
- [40] M. Roosefid, "Etude du comportement thermomécanique de deux bétons réfractaires silico-alumineux : applications à une poche d'acierie," INPG, Grenoble, 2006.
- [41] M. Kakroudi, "Comportement thermomécanique en traction de bétons réfractaires : influence de la nature des agrégats et de l'histoire thermique," Faculté des Sciences- Université de Limoges, Limoges, 2007.
- [42] D. Bianchi and F. Nasuti, "Carbon-Carbon Nozzle Erosion and Shape Change in Full-Scale Solid-Rocket Motors," *Journal of Propulsion and Power (AIAA)*, vol. 28, no. 4, pp. 820–830, 2012.

- [43] D. Bianchi, "Modeling of ablation phenomena in space applications," Università di Roma "La Sapienza", 2007.
- [44] D. Bianchi, A. Turchi, F. Nasuti, and M. Onofri, "Chemical erosion of carbon-phenolic rocket nozzles with finite-rate surface chemistry," *Journal of Propulsion and Power (AIAA)*, vol. 29, no. 5, pp. 1220–1230, 2013.
- [45] G. Rubini, "Studio numerico sperimentale di un elemento di Protezione Termica basato su resina epossidica," Univesità di Roma "La Sapienza", 2013.
- [46] D. Bianchi and F. Nasuti, "Numerical Analysis of Nozzle Material Thermochemical Erosion in Hybrid Rocket Engines," *Journal of Propulsion and Power (AIAA)*, vol. 29, no. 3, pp. 547–558, 2013.
- [47] Y. Maisonneuve, "Ablation of solid-fuel booster nozzle materials," *Aerospace science and technology*, vol. 1, no. 4, pp. 277–289, 1997.
- [48] R. Acharya and K. K. Kuo, "Effect of Pressure and Propellant Composition on Graphite Rocket Nozzle Erosion Rate," *Journal of Propulsion and Power (AIAA)*, vol. 23, no. 6, pp. 1242–1254, 2007.
- [49] K. K. Kuo, K. Brezinsky, S. Hanagud, S. Irle, J. H. Koo, M. C. Lin, S. Menon, J. Morral, J. Musaev, J. Seitzman, A. Wilkinson, V. Yang, and R. A. Yetter, "Fundamental understanding of propellant/nozzle interaction for rocket nozzle erosion minimization under very high pressure conditions," U.S. Office of Naval Research, Arlington, VA, 2005.
- [50] F. Monteverde, R. Savino, and M. De Stefano Fumo, "Dynamic oxidation of ultra-high temperature ZrB₂-SiC under high enthalpy supersonic flows," *Corrosion Science*, vol. 53, pp. 922–929, 2011.
- [51] J. Liang, N. I. Hossain, and K. Schenker, "Final Report on the Study of Flame Trench Concrete Material." Louisiana State University, Department of Mechanical Engineering.
- [52] C. Journeau, J. M. Bonnet, E. Boccaccio, P. Piluso, J. Monerris, M. Breton, G. Fritz, T. Sevon, P. H. Pankakoski, S. Holmstrom, and J. Virta, "European experiment on 2-D molten core concrete interaction : Hecla and Vulcano," *Nuclear technology*, vol. 170, pp. 189–200, 2010.
- [53] A. Rigaud, J. F. Haquet, and O. Louisnard, "Analyse de l'essai VULCANO-ICB VBES-U2 tout oxyde avec le logiciel TOLBIAC-ICB," Commissariat à l'Énergie Atomique, Cadarache, 2011.
- [54] S. V Beshta, V. B. Khabenskii, E. V Krushinov, S. A. Vitol, T. Y. Pautova, E. K. Kalyago, Y. B. Petrov, D. B. Lopukh, A. Y. Pechenkov, A. M. Lyubomirov, and I. V Kulagin, "Interaction between a UO₂+X - ZrO₂ - Fe (Cr, Ni)O_y melt and a concrete based on ZrO₂," *Refractories and Industrial Ceramics*, vol. 41, no. 1, pp. 19–23, 2000.

- [55] Y. Maruyama, Y. Kojima, M. Tahara, H. Nagasaka, M. Kato, A. A. Kolodeshnikov, V. S. Zhdanov, and Y. S. Vassiliev, "A study on concrete degradation during molten core/concrete interactions," *Nuclear Engineering and Design*, vol. 236, pp. 2237–2244, 2006.
- [56] E. P. Pakhomov, A. I. Romanov, L. G. Smirnova, L. B. Borovkova, and T. A. Melekhina, "Testing linings of TsBG concrete in a high-temperature current of combustion products," *Ogneupory (translated)*, no. 5, pp. 253–256, 1990.
- [57] H. G. Landau, "Heat conduction in a melting solid," *Quarterly of Applied Mathematics*, vol. 8, pp. 81–94, 1950.
- [58] M. N. Ozisik, *Heat Conduction 2nd Edition*. New York: , 1993. ISBN: 978-0-471-53256-9.
- [59] A. Velghe, "Modélisation de l' Interaction entre un Écoulement Turbulent et une Paroi Ablatable," Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.
- [60] M. L. Corradini, "A transient model for the ablation and decomposition of concrete," *Nuclear technology*, vol. 62, pp. 263–273, 1983.
- [61] M. Epstein, "A model of Heat and Mass Transfer Beneath an Ablating Concrete Surface," *Transaction of the ASME*, vol. 126, pp. 290–294, 2004.
- [62] B. Tourniaire, "A heat transfer correlation based on a surface renewal model for molten core concrete interaction study," *Nuclear Engineering and Design*, vol. 236, pp. 10–18, 2006.
- [63] B. Tourniaire, B. Spindler, and M. Guillaumé, "Transient conduction heat transfer modelling in concrete for the simulation of long-term phase of molten core-concrete interaction," *Nuclear technology*, vol. 170, pp. 201–209, 2010.
- [64] K. Kijima, "Structures and properties of silicon carbide," *Taikabutsu Overseas*, vol. 15, no. 4, pp. 3–12, 1995.
- [65] M. Jansen, *High performance non-oxide ceramics I*. Springer, 2002. ISBN: 978-3-540-43131-2.
- [66] T. Ayalew, "SiC semiconductor devices technology, modeling, and simulation," Technischen Universität Wien, 2004.
- [67] S. C. Singhal, "Oxidation kinetics of hot-pressed silicon carbide," *Journal of Materials Science*, vol. 11, pp. 1246–1253, 1976.
- [68] C. Wagner, "Passivity during the Oxidation of Silicon at Elevated Temperatures," *Journal of Applied Physics*, vol. 29, no. 9, pp. 1295–1297, 1958.
- [69] J. W. Hinze and H. C. Graham, "The Active Oxidation of Si and SiC in the Viscous Gas-Flow Regime," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 123, no. 7, pp. 1066–1073, 1976.

- [70] M. Balat, G. Flamant, G. Male, and G. Pichelin, "Active to passive transition in the oxidation of silicon carbide at high temperature and low pressure in molecular and atomic oxygen In the gaseous phase," *Journal of Materials Science*, vol. 27, pp. 697–703, 1992.
- [71] E. T. Turkdogan, P. Grieveson, and L. S. Darken, "Enhancement of diffusion-limited rates of vaporization of metals," *Journal of Physical chemistry*, vol. 67, no. 8, pp. 1647–1654, 1963.
- [72] E. A. Gulbransen, K. F. Andrew, and F. A. Brassart, "The Oxidation of Silicon Carbide at 1150°C to 1400°C and at 9×10^{-3} to 5×10^{-3} Torr Oxygen Pressure," *Journal of The Electrochemical Society*, no. 1311–1314, 1966.
- [73] E. A. Gulbransen and S. A. Jansson, "The High-Temperature Oxidation, Reduction, and Volatilization Reactions of Silicon and Silicon Carbide," *Oxidation of Metals*, vol. 4, no. 3, pp. 181–201, 1972.
- [74] S. C. Singhal, "Thermodynamic analysis of the high-temperature stability of silicon nitride and silicon carbide," *Ceramurgia International*, vol. 2, no. 3, pp. 123–130, 1976.
- [75] W. L. Vaughn and H. G. Maahs, "Active-to-passive transition in the oxidation of silicon carbide and silicon nitride in air," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, no. 6, pp. 1540–1543, 1990.
- [76] N. S. Jacobson, "Corrosion of Silicon-Based Ceramics in Combustion Environments," *Journal of American Ceramic Society*, vol. 76, no. 1, pp. 3–28, 1993.
- [77] N. S. Jacobson and D. L. Mayer, "Active oxidation of SiC," *Oxid Met*, vol. 75, pp. 1–25, 2011.
- [78] T. Kingetsu, M. Takehara, T. Yarii, K. Ito, and H. Masumoto, "Correlation between the oxidation behavior and the microstructure of SiC deposited on graphite substrates via chemical vapor deposition," *Thin Solid Films*, vol. 315, pp. 139–143, 1998.
- [79] B. Berton, M. P. Bacos, D. Demange, and J. Lahaye, "High-temperature oxidation of silicon carbide in simulated atmospheric re-entry conditions," *Journal of Materials Science*, vol. 27, pp. 3206–3210, 1992.
- [80] G. Navarre, G. Bernhart, and B. Berton, "Material characterization in high enthalpy plasma facilities," *High Temperature Chemical Processes*, pp. 273–284, 1994.
- [81] M. Balat, "Determination of the Active-to-Passive Transition in the Oxidation of Silicon Carbide in Standard and Microwave-Excited Air," *Journal of European Ceramic Society*, vol. 16, pp. 55–62, 1996.
- [82] M. Balat, R. Berjoan, G. Pichelin, and D. Rochman, "High-temperature oxidation of sintered silicon carbide under pure CO₂ at low pressure : active-passive transition," *Applied Surface Science*, vol. 133, pp. 115–123, 1998.

- [83] M. Balat and R. Berjoan, "Oxidation of sintered silicon carbide under microwave-induced CO₂ plasma at high temperature : active - passive transition," *Applied Surface Science*, vol. 161, pp. 434–442, 2000.
- [84] L. Charpentier, M. Balat-Pichelin, and F. Audubert, "High temperature oxidation of SiC under helium with low-pressure oxygen - Part 1 : Sintered alfa-SiC," *Journal of European Ceramic Society*, vol. 30, pp. 2653–2660, 2010.
- [85] L. Charpentier, M. Balat-Pichelin, H. Glénat, E. Bêche, E. Laborde, and F. Audubert, "High temperature oxidation of SiC under helium with low-pressure oxygen. Part 2 : CVD beta-SiC," *Journal of European Ceramic Society*, vol. 30, pp. 2661–2670, 2010.
- [86] K. Dawi, M. Balat-Pichelin, L. Charpentier, and F. Audubert, "High temperature oxidation of SiC under helium with low-pressure oxygen. Part 3 : beta-SiC-SiC/PyC/SiC," *Journal of European Ceramic Society*, vol. 32, pp. 485–494, 2012.
- [87] L. Charpentier, K. Dawi, J. Eck, B. Pierrat, J.-L. Sans, and M. Balat-Pichelin, "Concentrated solar energy to study high temperature materials for space and energy," *Journal of solar energy engineering*, vol. 133, 2011.
- [88] R. D'Elia, G. Bernhart, T. Cutard, G. Peraudeau, and M. Balat-Pichelin, "Preliminary tests of silicon carbide based concretes for hybrid rocket nozzles in a solar furnace," *Acta Astronautica*, vol. 99, pp. 242–251, Jun. 2014.
- [89] W. Albouy, P. Burgmann, R. Giraud, F. Thiebaut, and A. Touzé, "Rapport projet PERSEUS 2008 - 2009," École des Mines d'Albi - Carmaux, 2009.
- [90] "NF P-94-410-3 Essais pour déterminer les propriétés physiques des roches," *AFNOR*, 2001.
- [91] NIST, "Silicon carbide - Condensed phase thermochemistry data." [Online]. Available: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C409212&Units=CAL&Mask=2>.
- [92] NIST, "Aluminium oxide - Condensed phase thermochemistry data." [Online]. Available: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C1344281&Mask=2>.
- [93] NIST, "Calcium oxide - Condensed phase thermochemistry data." [Online]. Available: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C1305788&Mask=2>.
- [94] NIST, "Quartz - Condensed phase thermochemistry data." [Online]. Available: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C14808607&Mask=2>.
- [95] ASTM, Ed., "Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration," *ASTM E1876-09*, 2009.
- [96] E. Blond, N. Schmitt, F. Hild, P. Blumenfeld, and J. Poirier, "Modelling of high temperature asymmetric creep behavior of ceramics," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, pp. 1819–1827, 2005.

- [97] R. M. Spriggs, "Expression for effect of porosity on elastic modulus of polycrystalline refractory materials, particularly aluminum oxide," *Journal of American Ceramic Society*, 1961.
- [98] V. A. Lavrenko, E. A. Pugach, S. I. Filipchenko, and Y. G. Gogotsi, "High temperature oxidation of silicon carbide based materials," *Oxidation of Metals*, vol. 27, no. 1/2, pp. 83–93, 1987.
- [99] T. Narushima, T. Goto, and T. Hirai, "High-temperature passive oxidation of chemically vapor-deposited silicon-carbide," *Journal of American Ceramic Society*, vol. 72, pp. 1386–1390, 1989.
- [100] A. H. Heuer and V. L. K. Lou, "Volatility Diagrams for Silica, Silicon Nitride, and Silicon Carbide and Their Application to High-Temperature Decomposition and Oxidation," *Journal of American Ceramic Society*, vol. 73, no. 10, pp. 2789–2803, 1990.
- [101] "Air properties." [Online]. Available: http://www.engineeringtoolbox.com/air-properties-d_156.html.
- [102] J. R. Welty, C. E. Wicks, R. E. Wilson, and G. Rorrer, *Fundamentals of Momentum, Heat and Mass transfer (4th Edition)*. John Wiley and Sons, 2007. ISBN: 978-0471381495.
- [103] M. G. Cooper, B. B. Mikic, and M. M. Yovanovich, "Thermal contact conductance," *International Journal of Heat and Mass Transfert*, vol. 12, pp. 279–300, 1969.
- [104] B. F. Yudin and V. G. Borisov, "Thermodynamic Analysis of dissociative volatilization of silicon carbide," *Ogneupory (translated)*, no. 8, pp. 44–50, 1967.
- [105] S. P. Timoshenko and J. N. Goodier, *Theory of Elasticity*. 1970, p. 567. ISBN: 978-0070647206.
- [106] S. Baleix, "Oxydation et écaillage d'alliages réfractaires moulés pour outils de formage superplastique," Université de Toulouse/Mines Albi-Carmaux, 1999.
- [107] A. E. Green and P. M. Naghdi, "A general theory of an elastic-plastic continuum," *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, vol. 18, no. 4, pp. 251–281, 1965.
- [108] J. Balas, J. Sladek, and V. Sladek, *Stress Analysis by boundary element methods (Studies in Applied Mechanics)*. 1990. ISBN: 978-0444988300.
- [109] *Abaqus/Standard User's Manual Volume III*.
- [110] K. Matin, "Thermal-Mechanical Modeling of laser ablation hybrid machining by IN Submitted to the Graduate Faculty of Texas Tech University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy Approved," 2001.
- [111] S. P. Timoshenko and J. N. Goodier, "Thermal Stress," in *Theory of Elasticity*, 3rd Editio., M.-H. I. Editions, Ed. 1970, p. 567.

TITLE: Thermomechanical and ablative behaviour of a SiC-based refractory concrete for applications in hybrid propulsion

ABSTRACT: This research is part of the PERSEUS project, a space program concerning hybrid propulsion and supported by CNES. The main goal of this study is to characterize a silicon carbide based micro-concrete with a maximum aggregates size of 800 μm , in a hybrid propulsion environment. The nozzle throat has to resist to a highly oxidizing polyethylene/ N_2O hybrid environment, under temperatures ranging from room temperature up to 2800 K.

The study is divided in three main parts: the first one deals with the thermo-mechanical characterization of the materials up to 1500K, the second one with an investigation on the oxidation behaviour in a standard atmosphere, under a solar flux up to 15 MW/m^2 , the last part deals with the conception, the realization and the test of three nozzles in a hybrid rocket motor at ONERA.

Elastic modulus was determined by resonant frequency method: results show an increase with the stabilization temperature. Four points bending tests have shown a rupture tensile strength increasing with stabilization temperature, up to 1500 K. Sintering and ceramization processes are primary causes of this phenomenon. Visco-plastic behaviour appears at 1400 K on a material stabilized at the same temperature, due to the formation of liquid phases in cement ternary system.

High-temperature oxidation in air was carried out at PROMES-CNRS laboratory, on a 2 kW solar furnace, with a maximum solar flux of 15 MW/m^2 . Optical microscopy, SEM, EDS analyses were used to study the microstructure evolution and the mass loss kinetics, with a maximal erosion speed of 5 $\mu\text{m}/\text{s}$. During these tests, silicon carbide undergoes active oxidation at 2100 K, with production of SiO and CO smokes and ablation. SiC sublimation is observed since 2600-2700 K, with Si , Si_2C and SiC_2 vapour generation.

Test performed on nozzle in hybrid rocket motors at ONERA, showed an average ablation speed at nozzle throat of 60 $\mu\text{m}/\text{s}$, after 20 seconds of test.

Thermo-elastic-ablative behaviour has been modelled using first composite cylinder geometry, and then it has been extended to the experimental nozzle geometry, tested on the test bench.

KEYWORDS: Refractory concrete, Silicon carbide, Active oxidation, Nozzle, Hybrid propulsion, Ablation, Experiments, Modelling

TITRE : Comportement thermomécanique et en ablation d'un béton réfractaire à base de SiC pour applications en propulsion hybride

RESUME : Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du projet CNES-PERSEUS. L'objectif principal est l'étude et la caractérisation d'un béton réfractaire à base de carbure de silicium, avec une taille maximale d'agrégats de 800 μm , dans un environnement de type propulsion hybride. Le col de la tuyère doit résister à un environnement très oxydant, produit par la combustion de polyéthylène solide et de protoxyde d'azote liquide, avec des températures statiques de gaz qui peuvent atteindre 2800 K. L'étude est divisée en trois parties : une caractérisation thermomécanique du matériau jusqu'à 1500 K; une étude du comportement à l'oxydation en atmosphère standard, sous un flux solaire maximal de 15 MW/m^2 ; des tests au banc avec un moteur hybride à l'ONERA, sur des tuyères conçues et réalisées au laboratoire ICA.

Le frittage et la céramisation du microbéton engendrent une densification du matériau et le passage de liaisons de type hydrauliques à des liaisons de type covalentes et ioniques, avec augmentation du module d'élasticité et de la contrainte à la rupture à haute température. Ce matériau présente un comportement visco-élasto-plastique aux hautes températures : il reste majoritairement élastique linéaire jusqu'à la température de stabilisation du matériau, puis une composante viscoplastique apparaît, provoquée par la formation de phases liquides à partir de la matrice cimentaire.

Les tests d'oxydation à haute température ont été menés au laboratoire PROMES-CNRS, sur une installation solaire de 2 kW, permettant d'appliquer un flux maximal de 15 MW/m^2 . Des observations MEB, en microscopie optique et des analyses EDS ont été menées pour étudier les évolutions microstructurales et la cinétique d'oxydation du matériau. Les tests d'oxydation à 15 MW/m^2 ont montré des vitesses d'érosion maximales de l'ordre de 5 $\mu\text{m}/\text{s}$, pour une température de 2800 K. L'érosion est générée par l'oxydation active et par la sublimation du carbure de silicium. L'oxydation active se développe à partir de 2100 K, avec formation de SiO et de CO gazeux. La sublimation du carbure de silicium, à partir de 2600-2700 K, entraîne la formation de Si, Si₂C et SiC₂ gazeux.

Les essais menés sur les tuyères montrent une bonne résistance du matériau après 20 secondes de tir. Une vitesse d'ablation moyenne proche de 60 $\mu\text{m}/\text{s}$ a été observée au col de la tuyère.

Le comportement thermo-élastique-ablatable a été modélisé tout d'abord sur la base d'une géométrie cylindrique multicouche, puis étendue au cas de la tuyère expérimentale testée au banc d'essai.

MOTS CLES : Béton réfractaire, Carbure de silicium, Oxydation active, Tuyère, Propulsion hybride, Ablation, Expérimentation, Modélisation.

Raffaele D'ELIA

raffaele.delia@mines-albi.fr

École des Mines d'Albi-Carmaux

Laboratoire: Institut Clément Ader

École Doctorale: MeGEP